

HANDBUCH DER MINERALCHEMIE

Enthält: Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Ra, B, Al, Ga, In, Tl, Metalle der seltenen Erden, Fe, Mn, Co, Ni und Platinmetalle

3. Band 2. Teil

C. DOELTER und H. LEITMEIER

 Springer

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. L. Duparc-Gent, Betriebsleiter Dr.-Ing. K. Eisenreich-Schindlerswerk bei Bockau i. Sa., Prof. Dr. K. Endell-Berlin, Prof. Dr. A. von Fersmann-Moskau, Prof. Dr. G. Flink-Stockholm, Priv.-Doz. Dr. R. von Görgey-Wien †, Dr. M. Goldschlag-Wien †, Prof. Dr. W. Heinisch-Brünn, Prof. Dr. M. Henglein-Karlsruhe, Dr. K. Herold-Wien, Dr. M. Herschkowitsch-Jena, Dr. v. Hevesy-Kopenhagen, Prof. Dr. A. Himmelsbauer-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., 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 †, Prof. Dr. M. Margosches-Brünn, Dr. R. Mauzelius-Stockholm †, Prof. Dr. W. Meigen-Freiburg i. Br., Prof. R. J. Meyer-Berlin, Prof. Dr. St. Meyer-Wien, Priv.-Doz. Direktor Dr. H. Michel-Wien, Prof. Dr. L. Moser-Wien, Prof. Dr. R. Nasini-Pisa, Prof. Dr. F. Paneth-Hamburg, Dir. Dr. K. Peters-Oranienburg-Berlin, 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, Prof. Dr. H. Schneiderhöhn-Aachen, Dr. M. Seebach-Leipzig, Priv.-Doz. Dr. H. Sirk-Wien, Prof. Dr. Hj. Sjögren-Stockholm †, 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 1926

HANDBUCH DER MINERALCHEMIE

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgenossen

herausgegeben

von

C. DOELTER und H. LEITMEIER

BAND III

Zweite Hälfte

Enthält: Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Ra, B, Al, Ga, In, Tl, Metalle der seltenen Erden, Fe, Mn, Co, Ni und Platinmetalle

MIT 140 ABBILDUNGEN UND ZAHLREICHEN TABELLEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1926

ISBN 978-3-642-49539-7

ISBN 978-3-642-49830-5 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-49830-5

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright 1926 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig 1926

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1926

VORWORT.

Der vorliegende zweite Teil des dritten Bandes enthält zuerst die Elemente der ersten Vertikalreihe des periodischen Systems, mit Ausnahme von Wasserstoff, welcher bereits im ersten Teil behandelt wurde; dann folgen die Elemente der zweiten Reihe, ferner Bor, Aluminium und die übrigen Elemente der dritten Vertikalreihe; hier wurden die Elemente der seltenen Erden untergebracht. Hafnium, welches erst nach Vollendung des ersten Teiles dieses Bandes entdeckt wurde, konnte aus diesem Grunde nicht bei Zirkonium untergebracht werden und wurde daher zum Schlusse dieser zweiten Abteilung behandelt.

Da zwischen den Mineralien, die Aluminium als Hauptbestandteil enthalten und jenen, in welchen Aluminium durch Eisen vertreten ist, eine große Verwandtschaft besteht, so wurde dem Aluminium Eisen und Mangan angereicht; schließlich enthält dieser Band noch Kobalt, Nickel, sowie die Platinmetalle. Die Haloidsalze werden im vierten Bande, in dessen zweiter Abteilung erscheinen.

Der vorliegende dritte Band hat einen ungewöhnlich langen Zeitraum in Anspruch genommen; das erste Heft des zweiten Teiles erschien bereits im Jahre 1919; die schwierigen wirtschaftlichen Verhältnisse haben eben leider das Erscheinen wider Willen in die Länge gezogen. Es ist dies natürlich bedauerlich, da in der Zwischenzeit manche beachtenswerte Arbeiten erschienen sind, die leider nicht mehr Aufnahme finden konnten; diese nachträglich am Schlusse zu bringen, schien nicht ratsam und muß einer zweiten Auflage vorbehalten werden; nur die seither erschienenen neuen Mineralarten sollen am Schlusse des Gesamtwerkes noch kurz erwähnt werden.

Der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden, welche trotz der großen Schwierigkeiten das Werk der baldigen Vollendung entgegenführt, gebührt unser Dank.

Wien, September 1926.

C. DOELTER.
H. LEITMEIER.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Lithium	M. Goldschlag (Wien) 1
Natrium	H. Leitmeier (Wien) 3
Kallium	M. Goldschlag (Wien) 5
Kupfer	H. Leitmeier (Wien) 8
Gediegenes Kupfer	H. Leitmeier (Wien) 9
Chemische Zusammensetzung 10. — Allotrope Form 11. — Physikalische Eigenschaften 13. — Struktur 16. — Schmelzpunkt 20. — Siedepunkt, Verdampfung 21. — Wärmeleitung 22. — Ausdehnung durch Wärme 24. — Spezifische Wärme 25. — Elektrische Leitfähigkeit 29. — Thermoelektrische Eigenschaften 36. — Adsorption und Einwirkung von Gasen 37. — Löslichkeit in Wasser und Salzlösungen 45. — Löslichkeit in Basen und Säuren 47. — Künstliche Darstellung 50. — Darstellung anderer Kupferarten 58. — Darstellung von kolloidem Kupfer 61. — Technische Darstellung 63. — Genesis und Vorkommen 71.	
Cuprit	H. Leitmeier (Wien) 82
Synonyma, chemische Zusammensetzung und Analysen 82. — Chemische und physikalische Eigenschaften 84. — Amorphes Kupferoxydul 87 — Pseudomorphosen nach Cuprit und Umwandlungen desselben 88. — Künstliche Darstellung 89. — Genesis und Vorkommen 94. — Cuprit als Hüttenprodukt 96.	
Kupferoxyd	H. Leitmeier (Wien) 98
Tenorit	H. Leitmeier (Wien) 98
Chemische Zusammensetzung und Analysen 98. — Physikalische und chemische Eigenschaften 99. — Kolloides Cuprioxyd 101. — Künstliche Darstellung 102. — Genesis und Vorkommen 104.	
Paramelakonit	H. Leitmeier (Wien) 105
Footeit	H. Leitmeier (Wien) 105
Rubidium	Richard Pribram (Wien) 106
Silber	H. Leitmeier (Wien) 112
Chemische Zusammensetzung und Analysen 112. — Silbermodifikationen 114. — Chemische Eigenschaften 121. — Umwandlung 123. — Physikalische Eigenschaften 125. — Elektrische Eigenschaften 138. — Magnetische Eigenschaften 147. — Elastizität 148. — Innere Reibung 149. —	

	Seite
Adsorption verschiedener Elemente 149. — Darstellung kristallisierten Silbers 153. — Darstellung von Silberkristallen 159. — Vorkommen und Entstehung 164.	
Cäsium Richard Pribram (Wien)	169
Die Goldanalyse A. Klemenc (Wien)	172
Quantitative Trennung und Bestimmung des Goldes 175. — Das Goldprobiervverfahren 176. — Auffindung und Analyse des Goldes in Mineralien und Gesteinen 178. — Platinmetalle und Gold 185.	
Gold H. Leitmeier (Wien)	186
Gediegenes Gold 187. — Allotrope Formen 187. — Analysen 188. — Physikalische Eigenschaften 202. — Reflexionsvermögen 203. — Dichte 205. — Struktur 207. — Dehnbarkeit, Elastizität 209. — Schmelzpunkt 211. — Siedepunkt, Wärmeleitung, Wärmeausdehnung 212. — Spezifische Wärme 213. — Elektrische Leitfähigkeit 214. — Thermoelektrisches Verhalten 218. — Mischkristalle mit Cu 219. — Chemische Eigenschaften 220. — Gasaufnahme 220. — Löslichkeit 221. — Künstliche Darstellung 226. — Fällung von reinem Gold 226. — Darstellung und Gewinnung von reinem Gold 234. — Goldwäsche 234. — Amalgamation 236. — Schmelzverfahren und nasses Verfahren 238. — Trennung vom Silber 239. — Bildungsweise in der Natur 241. — Primäre Vorkommen 242. — Lagerstätten vom Witwatersrand in Transvaal 266. — Goldseifen 272. — Entstehung 273. — Das kolloide Gold 280. — Eigenschaften 282.	
Die Elemente der zweiten Gruppe	283
Beryllium C. Doelter (Wien)	283
Magnesium C. Doelter (Wien)	284
Periklas C. Doelter (Wien)	286
Analysen 286. — Eigenschaften, Synthese 287. — Zufällige Bildungen 288. — Genesis und Vorkommen 289.	
Brucit C. Doelter (Wien)	289
Nemalith C. Doelter (Wien)	291
Manganbrucit C. Doelter (Wien)	291
Formel, Eigenschaften 291. — Wassergehalt 292. — Synthese, Umwandlung, Vorkommen und Genesis 293.	
Eisenbrucit C. Doelter (Wien)	294
Völknerit und Hydrotalkit C. Doelter (Wien)	295
Houghit C. Doelter (Wien)	296
Zink C. Doelter (Wien)	296
Rotzinkerz C. Doelter (Wien)	297
Analysen 297. — Eigenschaften 298. — Synthese 299. — Zufällige Bildungen 300. — Vorkommen und Genesis 301.	
Calcozinkit C. Doelter (Wien)	301
Strontium C. Doelter (Wien)	301
Barium C. Doelter (Wien)	302
Calcium C. Doelter (Wien)	303
Cadmium C. Doelter (Wien)	305
Radium F. Paneth (Hamburg) u. C. Ulrich (St. Joachimstal-Wien)	306

	Seite
1. Allgemeine Chemie des Elementes Radium (Radium, Mesothorium 1, Thorium X und Actinium X)	306.
2. Spezielle Gewinnungsmethoden der Isotope Radium, Mesothorium 1, Thorium X und Actinium X	309.
a) Radiumgewinnung 310. — Gewinnung in St. Joachimstal 313. — Gewinnung in Denver (Colo.) 322.	
b) Mesothorgewinnung 323.	
c) Thorium X-Gewinnung 324.	
d) Actinium X-Gewinnung 324.	
Quecksilber Ernst Späth (Wien)	325
Quecksilberminerale 326. — Gediegenes Quecksilber 327. — Physikalische Eigenschaften 327. — Magnetische Eigenschaften 338. — Elektrische Leitfähigkeit 338. — Elektrolytisches Potential 340. — Thermoelektrisches Verhalten 342. — Elektrokapillarität, optische Eigenschaften 343. — Leuchterscheinungen 344. — Einwirkung verschiedener Stoffe 345. — Löslichkeit in Säuren 347. — Löslichkeit in Wasser und Salzen 349. — Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit fester Stoffe 350. — Katalytische Wirkungen 351. — Technische Darstellung 352. — Darstellung von metallischem Q. im allgemeinen 353. — Reinigung 355. — Kolloides Q. 357. — Amalgame 358.	
Gold- und Silberamalgame H. Leitmeier (Wien)	360
Goldamalgame 361. — Analysen, chemische Zusammensetzung 361. — Eigenschaften 362. — Künstliche Darstellung, Vorkommen 363. — Kolloide Goldamalgame 364.	
Silberamalgame 364. — Synonym 364. — Analysen 365. — Zusammensetzung 367. — Eigenschaften 369. — Künstliche Darstellung 371. — Vorkommen 372.	
Gold-Silber-Amalgame 372.	
Montroydit (Quecksilberoxyd) C. Doelter (Wien)	373
Die Elemente der dritten Vertikalreihe C. Doelter (Wien)	374
Bor C. Doelter (Wien)	374
Sassolin (Borsäure) R. Nasini (Pisa)	375
Allgemeines 375. — Geschichte, natürlicher Zustand, Kristallisation 376. — Härte 377. — Thermische Größen 377. — Wasserlöslichkeit 378. — Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln 380. — Molekulargewicht, Gefrier- u. Siedepunkt der Borsäurelösungen 380. — Elektrische Leitfähigkeit u. Energie der Lösungen 382. — Spezifisches Brechungsvermögen von Lösungen (P. Bedson und W. C. Williams) 383. — Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen, Aufkochen gesättigter Lösungen 383. — Borsäure der Soffionen und begleitende Substanzen. Physikalische Konstanten der Soffionen 385. — Entstehung in den Soffionen 388. — Industrie der natürlichen Borsäure 391. — Dämpfe der Soffionen 393. — Wasser des Grundbodens 394. — Analyse eines Wassers der Lagoni vor Einleitung in die Abdampfbassins 395. — Rohe Borsäure 398. — Analyse von „Salacci“ 399.	
Borate G. d'Achiardi (Pisa)	400
Borax G. d'Achiardi (Pisa)	402
Larderellit G. d'Achiardi (Pisa)	404
Ascharit G. d'Achiardi (Pisa)	406

	Seite
Sussexit	G. d'Achiardi (Pisa) 407
Hambergit	G. d'Achiardi (Pisa) 407
Pinakiolith	G. d'Achiardi (Pisa) 408
Ludwigit	G. d'Achiardi (Pisa) 409
Pinnoit	G. d'Achiardi (Pisa) 410
Lüneburgit	G. d'Achiardi (Pisa) 411
Sulfoborit	G. d'Achiardi (Pisa) 411
Szaibelyit	G. d'Achiardi (Pisa) 412
Bornatocalcit	G. d'Achiardi (Pisa) 413
Colemanit	G. d'Achiardi (Pisa) 414
Meyerhofferit	G. d'Achiardi (Pisa) 415
Inyoit	G. d'Achiardi (Pisa) 416
Hydroboracit	G. d'Achiardi (Pisa) 417
Kaliborit	G. d'Achiardi (Pisa) 417
Boracit	G. d'Achiardi (Pisa) 418
Analysen 419. — Formel, Eigenschaften 419. — Künstliche Bildung, Vorkommen 423.	
Pandermit	G. d'Achiardi (Pisa) 423
Jeremejewit	G. d'Achiardi (Pisa) 425
Nordenskjöldin	G. d'Achiardi (Pisa) 426
Rhodizit	G. d'Achiardi (Pisa) 427
Hulsit	G. d'Achiardi (Pisa) 428
Paigeit	G. d'Achiardi (Pisa) 429
Die Entstehung der Borate	G. d'Achiardi (Pisa) 430
Vorkommen und Paragenesis 430. — Ansichten über die Bildung der Borate in der Natur 434.	
Aluminium	C. Doelter (Wien) 435
Die Oxyde des Aluminiums	C. Doelter (Wien) 436
Korund	C. Doelter (Wien) 436
Synonyma. Varietäten 436. — Analysen 437. — Smirgel 438. — Formel des Korunds 439. — Physikalische Eigenschaften 440. — Optische, ther- mische Eigenschaften 441. — Spezifische Wärme 441. — Elektrische Eigenschaften 442. — Einfluß der Strahlungen auf die Farben der Korunde 442. — Färbemittel 443. — Saphir 444. — Synthese des Korunds 445. — Darstellung der Kunstrubine, -saphire und anderer künstlicher Korunde im Großen 451. — Färbemittel der Kunstkorunde 453. — Unterscheidung der Kunstrubine von den natürlichen 455. — Umwand- lung des Korunds 458. — Genesis 461.	
Tonerdehydrate	H. Leitmeier (Wien) 463
Diaspor	H. Leitmeier (Wien) 464
Synonym. Analysen 464. — Formel, chemische Eigenschaften 466. — Physikalische Eigenschaften 467. — Optische Eigenschaften. Synthese 468. — Vorkommen und Entstehung 469. — Umwandlung 470.	
Hydrargillit (Gibbsit)	H. Leitmeier (Wien) 471
Synonyma. Analysen 471. — Formel, chemische und physikalische Eigen- schaften 474. — Optische Eigenschaften. Kristalline künstliche Tonerde-	

	Seite
hydrate 475. — Genesis und Vorkommen 476. — Umwandlung 480. — Kolloide Tonerde 480.	
Bauxit und Laterit E. Dittler (Wien)	481
Synonyma 481. — Analysen und Formel 482. — Chemische und physikalische Eigenschaften 492. — Genesis 493. — Technologie des Bauxit 500. — Einige technisch wichtige Bauxite 504. — Gesamtanalyse des Bauxit 505. — Technische Analyse 510.	
Aluminate C. Doelter (Wien)	510
Chrysoberyll C. Doelter (Wien)	510
Analysen 511. — Eigenschaften 512. — Synthese 513. — Vorkommen und Genesis 514.	
Spinellgruppe 514.	
Spinell C. Doelter (Wien)	515
Pleonast C. Doelter (Wien)	516
Analysen 516. — Pleonaste mit merklichem Gehalt an Eisenoxyd (Ferro-Pleonaste) 516.	
Chlorospinell C. Doelter (Wien)	518
Eisenpicotit C. Doelter (Wien)	519
Hercynit C. Doelter (Wien)	520
Analysen von künstlichen Spinellen 523.	
Darstellung von Spinelliden, welche in der Natur nicht vorkommen 524. — Zufällige Bildungen 525. — Umwandlung des Spinells 525. — Vorkommen und Genesis 526.	
Gahnit C. Doelter (Wien)	527
Disluit C. Doelter (Wien)	528
Umwandlung des Zinkspinells C. Doelter (Wien)	531
Manganspinell C. Doelter (Wien)	532
Gallium Richard Pribram (Wien)	532
Vorkommen 532. — Nachweis in Mineralien 534. — Darstellung 535.	
Indium Richard Pribram (Wien)	537
Vorkommen 537. — Nachweis 538. — Bestimmung 540. — Darstellung 541.	
Thallium Richard Pribram (Wien)	542
Vorkommen 542. — Spektroskopische Untersuchung 543. — Nachweis und Bestimmung 545. — Darstellung 547.	
Die Elemente der seltenen Erden R. J. Meyer (Berlin)	548
Gruppeneinteilung 548. — Unterscheidende Merkmale 549. — Kristallographische Beziehungen 550. — Trennung, Stellung im periodischen System 551. — Metalle der seltenen Erden 552. — Verbrennungswärme 552. — Chemisches Verhalten 553.	
Besonderes über Vorkommen und Verhalten der seltenen Erden 554.	
Scandium R. J. Meyer (Berlin)	554
Eigentliches Scandiummineral 555.	
Yttrium R. J. Meyer (Berlin)	556
Lanthan R. J. Meyer (Berlin)	556
Cer R. J. Meyer (Berlin)	557

	Seite
Praseodym	R. J. Meyer (Berlin) 557
Neodym	R. J. Meyer (Berlin) 557
Samarium	R. J. Meyer (Berlin) 558
Europium	R. J. Meyer (Berlin) 558
Gadolinium	P. J. Meyer (Berlin) 558
Terbium	R. J. Meyer (Berlin) 558
Dysprosium	R. J. Meyer (Berlin) 559
Holmium	R. J. Meyer (Berlin) 559
Erbium	R. J. Meyer (Berlin) 559
Thulium	R. J. Meyer (Berlin) 559
Ytterbium und Cassiopeium	R. J. Meyer (Berlin) 560
Eisen	C. Doelter (Wien) 560
Verbreitung 560. — Reaktionen 561. — Ferroeisen 561. — Ferrieisen 561.	
Physikalisch-chemisches über Meteoreisen	
Rudolf Vogel (Göttingen) 562	562
Zustandsdiagramm der technischen Eisennickellegierungen 563. — Struktur des meteorischen Nickeleisens 566. — Hypothetisches Zustandsdiagramm von Osmond-Roozeboom 567. — Verhalten beim Erhitzen 569. — Verhalten gegen Druck 570. — Magnetische Eigenschaften, Einfluß tiefer und hoher Temperaturen 570.	
Meteoreisen	F. Berwerth und H. Michel (Wien) 574
Analysen 574. — Eingeschlossene Gase 609. — Synonyma 609. — Bestandteile 610, 611. — Historisches 610. — Radioaktivität 612. — Spektroskopie 612. — Analytische Methoden 613. — Spezifisches Gewicht 615. — Strukturverhältnisse der Eisenmodifikationen 615. — Elektrizitätsleitung, Passivität 617. — Ätzen 617. — Herstellung künstlichen Meteoreisens 618. — Einteilung der Meteoreisen 618. — Übersicht über das System des Meteoreisens nach F. Berwerth 625. — Einteilung in das System nach F. Berwerth 626.	
Eisenglanz	C. Doelter (Wien) 629
Analysen 630. — Physikalische Eigenschaften 631. — Löslichkeit 633. — Synthese 633. — Zufällige Bildungen 636. — Umwandlung 636. — Vorkommen und Genesis 638.	
Magneisen	C. Doelter (Wien) 639
Analysen 640. — Formel 644. — Eigenschaften 645. — Chemische Eigenschaften 647. — Verhalten bei hoher Temperatur 648. — Umwandlung, Synthese 649. — Bildung auf nassem Wege 650. — Zufällige Bildungen 651. — Vorkommen und Genesis 651.	
Magnoferrit	C. Doelter (Wien) 655
Jacobsit	C. Doelter (Wien) 666
Franklinit	C. Doelter (Wien) 658
Analysen 658. — Formel 660. — Eigenschaften 660. — Synthese 661. — Umwandlung 662. — Vorkommen und Genesis 662.	
Picotit	C. Doelter (Wien) 662
Delafossit	C. Doelter (Wien) 664
Plumboferrit	C. Doelter (Wien) 665
Trevorit	C. Doelter (Wien) 666
Ferrihydroxyd.	H. Leitmeier (Wien) 667

	Seite
Goethit und Lepidokrokit H. Leitmeier (Wien)	668
Kristallsystem, Synonyma, Analysen 668. — Formel, chemische Eigenschaften 674. — Entwässerungsversuche 674. — Physikalische Eigenschaften 676. — Synthese 678. — Entstehung und Vorkommen 679.	
Limonit H. Leitmeier (Wien)	680
Synonyma und Varietäten 680. — Analysen 682. — Technische Analysen von Brauneisenerzen aus Bosnien 695. — Analysen russischer Oolithe 700. — Technische Analysen von Vorkommen des Deutschen Reiches 702. — Chemische Zusammensetzung 714. — Chemische Eigenschaften 717. — Physikalische Eigenschaften 730. — Künstliche Darstellung 733. — Neubildungen 734. — Entstehung und Vorkommen 735. — Lagerstätten 740. — Bohnerze 745. — See-, Rasen-, Sumpf- und Wiesenerze 756. — Entstehung der Oolithe (Minette) 759.	
Turgit H. Leitmeier (Wien)	764
Tellurisches Eisen und Nickeleisen H. Leitmeier (Wien)	767
Varietäten 767. — Analysen 768. — Nickelgehalt 776. — Physikalische und chemische Eigenschaften 777. — Vorkommen und Entstehung 780. — Vorkommen von Grönland 780. — Vorkommen von Bühl bei Kassel 792. — Verschiedene Vorkommen 801. — Nicht sichergestellte Vorkommen 804.	
Phosphornickeleisen (Schreibersit und Rhabdit)	
H. Leitmeier (Wien)	810
Synonyma, Analysen 810. — Chemische Zusammensetzung der meteorischen Phosphornickeleisen 818. — Eigenschaften 821. — Künstliches Phosphoreisen 823. — Bildung durch Kohlenbrand 824. — Vorkommen 825.	
Siliciumeisen C. Doelter (Wien)	826
Siderazot. C. Doelter (Wien)	826
Mangan C. Doelter (Wien)	827
Verbreitung 827. — Reaktionen 828.	
Analysenmethoden der Manganoxyde. . . . E. Dittler (Wien)	829
Qualitativer und quantitativer Nachweis 829. — Titrimetrische Bestimmung nach Volhard-Wolff 830. — Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen nebeneinander 833.	
Aufschließen der Manganoxyde E. Dittler (Wien)	834
Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Manganoxyden	
E. Dittler (Wien)	835
Gruppe der Manganoxyde und Manganhydroxyde	
R. Koechlin (Wien)	839
Übersicht 840.	
A. Oxyde und Hydrate	841
I. <i>Stufe des Oxyduls</i>	841
Manganosit. R. Koechlin (Wien)	841
Pyrochroit (Manganhydroxyd) R. Koechlin (Wien)	843
Wiserit R. Koechlin (Wien)	845
Bäckströmit R. Koechlin (Wien)	845

	Seite
II. <i>Stufe des Oxydes</i>	846
Manganit R. Koechlin (Wien)	846
Synonyma, Kristallform 846. — Analysen 847. — Formel und Konstitution 848. — Eigenschaften 849. — Umwandlung, Vorkommen 851.	
Sphenomanganit R. Koechlin (Wien)	851
III. <i>Stufe des Dioxydes</i>	852
Polianit R. Koechlin (Wien)	852
Pyrolusit. R. Koechlin (Wien)	854
Synonyma 854. — Kristallform, Analysen 855. — Formel, Eigenschaften 860. — Künstliche Darstellung, Bildung 861.	
Varvicit R. Koechlin (Wien)	861
B. Die Gelformen der Manganerze	862
Manganomelan R. Koechlin (Wien)	862
I. Normaler Psilomelan R. Koechlin (Wien)	863
Synonyma, Analysen 863. — Formel und Konstitution 869. — Eigenschaften 870.	
II. Kristallinischer Psilomelan mit Romanechit, Calvonigrit, Leptonematit, Rancieit R. Koechlin (Wien)	871
III. Abnormaler (weicher) Psilomelan. R. Koechlin (Wien)	872
Weiche Psilomelane normaler Zusammensetzung und Beldongrit 872. — Lithiophorit, Kakochlor 873. — Lampadit 874. — Asbolan 875. — Brostenit 876.	
Wad. R. Koechlin (Wien)	878
Synonyma, Analysen 878. — Eigenschaften 882.	
Anhang zum Wad R. Koechlin (Wien)	882
Varietäten 882. — Manganknollen (Pelagit) 884. — Braziers Analysen (Tabellen) 886. — Eigenschaften, Bildung 888. — Mangan 889. — Manganwiesenerze (Sumpferze) 890.	
C. Salzartige Verbindungen	890
Hausmannit R. Koechlin (Wien)	890
Synonyma, Kristallform 890. — Analysen, Formel 891. — Konstitution, Eigenschaften 892. — Künstliche Darstellung 893. — Bildung 894.	
Hetaerolith. R. Koechlin (Wien)	894
Crednerit. R. Koechlin (Wien)	895
Braunit R. Koechlin (Wien)	896
Synonyma, Analysen 896. — Formel und Konstitution 899. — Eigenschaften 900. — Künstliche Darstellung, Bildung 901.	
Bixbyit R. Koechlin (Wien)	901
Calkophanit R. Koechlin (Wien)	902
Hollandit R. Koechlin (Wien)	903
Coronadit R. Koechlin (Wien)	904
Cesärolith R. Koechlin (Wien)	905
Sitaparit. R. Koechlin (Wien)	905

	Seite
Vredenburgit	R. Koechlin (Wien) 906
Über die Verwendung der Manganerze. Über das Vorkommen der Manganerze	R. Koechlin (Wien) 907, 908
Die Lagerstätten oxydischer Manganerze und ihre Entstehung	
	H. Leitmeier (Wien) 909
Oxydationszone 909. — Herkunft der Manganlösungen 910. — Verhältnis zwischen Eisen und Mangan in den See- und Wiesenerzen und Entstehung dieser Erze 911. — Mangan in Tageswässern und heißen Quellen 916. — Teufenverhältnis 917. — Experimentaluntersuchungen zur Erklärung der Entstehung von Manganlagerstätten 918. — Ältere Erzanalysen 924. — Lagerstätten 930.	
Kobalt und Nickel	E. Dittler (Wien) 965
Verbreitung in der Erdkruste 965. — Hauptklassen 966. — Analysemethoden zur Trennung in den Mineralien 969.	
Nickel- und Kobaltoxyde	974
Bunsenit	E. Dittler (Wien) 974
Heubachit	E. Dittler (Wien) 975
Transvaalit	E. Dittler (Wien) 976
Heterogenit	E. Dittler (Wien) 976
Schulzenit	E. Dittler (Wien) 978
Winklerit	E. Dittler (Wien) 978
Platin	L. Duparc (Genf) 979
Allgemeines über die Platinerze 979. — Qualitative Analyse 980. — Quantitative Analyse 983. — Chemische Zusammensetzung 999. — Primäre Lagerstätten 1005. — Sekundäre Lagerstätten 1010. — Wahrscheinliche Bildung des Platins in der Natur 1011.	
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Platins	
	H. Leitmeier (Wien) 1011
Optische Eigenschaften 1016. — Platin und Strahlungen 1029. — Struktur 1038. — Schmelzpunkt 1045. — Verdampfung 1047. — Wärmeleitfähigkeit 1047. — Ausdehnungskoeffizient 1049. — Spezifische Wärme 1054. — Elektrische Leitfähigkeit 1058. — Thermoelektrische Eigenschaften 1078. — Chemische Eigenschaften 1087. — Angreifbarkeit 1113. — Diffusion in Platin 1132. — Gewichtsverlust beim Glühen 1133.	
Palladium	H. Sirk (Wien) 1136
Physikalische Eigenschaften 1136. — Elastische Eigenschaften 1137. — Thermische Eigenschaften 1139. — Magnetische Eigenschaften. Elektrische Eigenschaften 1141. — Modifikationen 1144. — Chemische Eigenschaften, Verhalten gegen Wasserstoff 1145. — Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Pd durch H-Okklusion 1148. — Katalytische Wirkungen, Kolloides Palladium 1152.	
Iridium	H. Sirk (Wien) 1153
Modifikationen 1153. — Physikalische Eigenschaften 1154. — Elastische Eigenschaften. Thermische Eigenschaften 1155. — Chemische Eigenschaften 1158.	
Osmium	H. Sirk (Wien) 1161
Spezifische Wärme, Ausdehnungskoeffizient, magnetische Eigenschaften 1161. — Elektrische Eigenschaften, Feinstruktur, chemisches Verhalten, kolloides Osmium 1162.	

	Seite
Rhodium	H. Sirk (Wien) 1163
Thermische Eigenschaften 1164. — Elektrische und magnetische Eigenschaften 1165. — Chemische Eigenschaften 1167.	
Ruthenium	H. Sirk (Wien) 1168
Spezifische Wärme, Ausdehnungskoeffizient, elektrische Leitfähigkeit, Feinstruktur, chemisches Verhalten 1169.	
Hafnium	G. v. Hevesy (Kopenhagen) 1170
Entdeckung 1170. — Trennung von Zirkonium 1170. — Nachweis 1171. — Hafniumgehalt von Zirkonium 1173.	
Druckfehler und Berichtigungen	1176
Autorenregister	1177
Sachregister	1206

Lithium.

Von **M. Goldschlag** † (Wien).

Das Element Lithium wurde im Jahre 1817 von J. A. Arfvedson im Petalit entdeckt und erst 1855 durch R. Bunsen und A. Matthieson auf elektrolytischem Wege aus dem Chlorid in reiner Form erhalten.

Vorkommen des Lithiums im Mineralreiche. Es ist eine geringe Zahl der Mineralien, in denen Lithium als wesentlicher Bestandteil vorkommt. In systematischer Hinsicht geordnet,¹⁾ verteilen sich lithiumhaltige Mineralien auf folgende Gruppen.

Oxyde: Lithiophonit (Lithiumpsilomelan) 1,2—1,4% Li_2O .

In der Familie der Silicate zeichnen sich Glieder der Glimmergruppe durch ihren Lithiumgehalt aus. So im Lithioneisenglimmer, dem Zinnwaldit (in Vereinigung mit Kryophyllit und Polyolithionit), dessen Analysen einen Gehalt von 1,14—9,04% Li_2O aufweisen. Ferner im Lepidolith mit 1,23—5,88% Li_2O . Die Turmaline weisen in zahlreichen Analysen (fast in allen Analysen von R. B. Riggs, vgl. dies Handb. Bd. II, 2, S. 750) erhebliche Mengen von Lithium auf, so daß R. B. Riggs und P. Jannasch sich veranlaßt sahen einen Lithiumturmalin (Achroit, Rubellit) abzusondern.

Außer diesen Mineralien sind von den Silicaten der Petalit (2,62—5,76%), Spodumen (inkl. Triphan und Hiddenit) (2,90—8,85%) und Eukryptit (11,88%) lithiumhaltig.

Von den Phosphaten enthalten Triphylin (8,15—9,36%), Lithiophyllit (8,63—9,26%), Montrebasit und Amblygonit (7,92—9,82%) Lithium.

Nach der Angabe von A. Cossa²⁾ ist der Alaun von Vulcano lithiumreich. Dasselbst soll auch Lithiumsulfat in reiner Form vorkommen.

In zahlreichen Mineralien wurde Lithium als akzessorische Beimengung in quantitativ bestimmbareren Mengen gefunden. Unter diesen nehmen die Silicate den ersten Platz ein. Einige Beispiele mögen hier angeführt werden: Phenakit (Am. Journ. **36**, 320), Leucit (C. R. **58**, 714), Skapolith (Th. Scheerer, Lötrohrbuch 1857, 77), Pegmatolith (Ann. d. Phys. **95**, 304), Beryll (Am. Journ. **32**, 110), Epidot (Min. Mag. **5**, 515), Heulandit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 346), Durangit (Am. Journ. **11**, 464).

Sehr groß ist die Zahl der Mineralien, in denen Lithium spurenweise vorkommt. W. Vernadsky³⁾ hat auf spektroskopischem Wege in folgenden Mineralien Lithium zweifellos nachgewiesen⁴⁾:

¹⁾ Die Zahlen, die die Mengen von Li_2O angeben, sind die extremen Werte in den bis jetzt bekannten Analysen.

²⁾ A. Cossa, Atti de l'Ac. d. Linc. [3] **2**.

³⁾ W. Vernadsky, Bull. Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg **4**, 1129 (1910). Ref. Z. Kryst. **52**, 521 (1913).

⁴⁾ Die Anordnung wie im Original, wo auch Fundortsangaben vorhanden sind.

Elemente: Graphit, Wismut.

Sulfide: Sphalerit.

Oxyde: Pyrolusit, Zirkon, Spinell, Chrysoberyll.

Hydrate: Bauxit.

Silicate und Alumosilicate: β -Palygorskit, Wiluit, Vesuvian, Muscovit, Biotit, Phlogopit, Lepidomelan, Mariposit, Oellacherit, Pinnit, Worobiefit, Pelikanit, Mikroklin, Albit, Leopardit, Xantophyllit, Prehnit, Turmalin, Waluewit, Margarit, Skapolith, Beryll.

Manganate: Psilomelan.

Mineralien mit seltenen Erden: Tantalit, Samarskit, Uralorthit, Orthit, Gadolinit, Äschinit, Pyrochlor, Columbit, Sipyilit.

Phosphate: Phosphorit, Monazit, Xenotim, Wawellit.

Vanadate: Carnotit.

Sulfate: Coelestin.

Carbonate: Calcit (Kyschtymit).

Haloide: Fluorit, Kryolith.

Nitrate: Kalisalpeter.

Durch diese Untersuchung ist die Vermutung von W. Ramsay,¹⁾ daß Lithium im Mineralreiche selten ist, widerlegt. Zu demselben Resultate kam auch N. M. Hartley,²⁾ der auf Grund qualitativer spektroskopischer Untersuchungen nachweisen konnte, daß Lithium in Mineralien ein weitaus verbreiteter akzessorischer Bestandteil ist.

Nachweis des Lithiums. a) durch Flammenfärbung: Lithiumsalze färben die Flamme karminrot. Die Färbung wird nicht gestört auch bei Anwesenheit der anderen Alkalimetalle, wenn sie in geringen Mengen vorhanden sind. Bei größeren Mengen von Kalium erhält die Flamme einen violetten Farbenstich. Ist Natrium vorhanden, so färbt sich die Flamme rötlich gelb, doch kann viel Natrium die Flammenfärbung vollkommen zudecken. Nach Chapman³⁾ tritt bei Gegenwart von Barium und Natrium zuerst die Natrium-, dann die Barium-, und endlich die Lithiumflamme auf.

In Silicaten wird am besten Lithium nach Aufschließen mit KHF_2 und KHSO_4 oder mit Flußspat und NH_4Cl und Zusammenschmelzen mit Gips durch Flammenfärbung nachgewiesen (Verfahren von Berzelius-Bunsen).

b) Mikrochemisch. A. Streng⁴⁾ empfiehlt die Methode von K. Haushofer,⁵⁾ der Lithium mit Natriumphosphat nachweist. Es entstehen Sphärolithe oder kreuzförmige Durchwachsungszwillinge. Eine zweite Methode ist die von A. Streng⁶⁾ mit K_2CO_3 , wobei monokline Kristalle entstehen.

c) Spektralanalytisch. Im Spektrum der Lithiumsalze ist die rote Linie $\text{Li}\alpha$ und schwache gelbe $\text{Li}\beta$ charakteristisch. Vgl. übrigens bei J. M. Eder und A. Valenta, Denkschr. d. Akad. Wien **67**, 495 (1899).

¹⁾ W. Ramsay, Nature 1908, 412.

²⁾ N. M. Hartley, Pharmaceutical Journ. [4] **27**, 299.

³⁾ Chapman, Chem. Gaz. 1848, 188; 1850, 441.

⁴⁾ A. Streng, N. JB. Min. etc. 1885, I, 38; 1886, I, 49—61.

⁵⁾ K. Haushofer, Ber. Berliner Akad. 1884, 690.

⁶⁾ A. Streng, l. c.

Natrium.

Von **H. Leitmeier** (Wien).

Natrium und Kalium wurden ursprünglich zusammen als Alkali bezeichnet; man kannte Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat als Pflanzenasche und identifizierte sie ursprünglich. Duhamel du Monceau und Marggraf wiesen ihre Verschiedenheit nach. Das Natron erhielt damals die Bezeichnung Mineralalkali (im Gegensatz zum Pflanzenalkali, dem Kalium). H. Davy gelang es, das Metall und das Oxyd des Natriums (gleich dem des Kaliums) darzustellen (1807).

Von allen Alkalien ist das Natrium nicht nur das quantitativ am meisten verbreitete, sondern es zeichnet sich durch seine Allgegenwärtigkeit, wie kein anderes, im festen Zustande verbreitetes Element aus. In geringen Mengen, meist Spuren, ist es in zahlreichen Mineralien enthalten, die aufzuzählen zwecklos wäre. Da auch unsere qualitativen Reaktionen auf Natrium — allen voran die einfache gelbe Flammenfärbung — sehr empfindlich sind, so ist der Nachweis ein einfacher. Da aber in der Luft fast stets geringe Mengen Natrium vorhanden sind (die sich spektralanalytisch sehr einfach nachweisen lassen), so fällt die Natronreaktion bei allen Körpern, die einige Zeit mit der Luft in Berührung stehen, positiv aus, und daher ist eine derartige Reaktion kein Beweis für das tatsächliche Vorhandensein von Natrium. Es hat daher keinen Zweck, Mineralien aufzuzählen, die Natrium in ganz geringen Spuren enthalten.

Nach F. W. Clarke enthält die feste Erdkruste 2,36% Natrium, das Meerwasser im Durchschnitt 1,14%. Diese Zahlen lehren, welche ungeheure Mengen von Natrium auf der Erde angehäuft sind. In der festen Erdkruste ist aber nicht das Steinsalz, dieser trockene Rückstand einstiger Meere, Hauptträger des Natriums, obwohl dieser zur Gewinnung des Natriums und seiner Verwertung fast ausschließlich in Betracht kommt. Das Natrium der Silicate — namentlich der Feldspate —, die in Eruptivgesteinen und Schiefen die allergrößte Verbreitung haben, birgt die Hauptmenge des Natriums.

Die wichtigeren Mineralien, die Natrium als wesentlichen Bestandteil führen, sind:

Carbonate: Soda (Natrit), Thermonatrit, Trona, Gaylussit, Pirssonit, Nortrupit. Es sind dies lauter wasserhaltige Mineralien.

Silicate: Wasserfreie: Nephelin (Eläolith), Albit, Plagioklase (Oligoklas, Andesin, Labrador, Bytownit), Saussurit, Akmit (Ägirin), Arfvedsonit, Riebeckit, Krokydolith, Glaukophan, Jadeit, Mizzonit, Turmalin. Dann enthalten fast stets Natrium: Orthoklas, Leucit, Spodumen, Skapolith, Vesuvian, Xanthophyllit.

Wasserhaltige: Analcim, Natrolith, Pektolith, Paragonit, Mesolith, Fauyasit, Thomsonit, Desmin.

Silicate mit Chlor, Fluor, Kohlensäure, Schwefelsäure: Sodolith, Melinophan, Leukophan; Cancrinit, Davyn; Nosean (Hauyn), Lasurstein (Ultramarin).

Silico-Titanate-Zirkonate-Niobate usw.: Wöhlerit, Eudialyt, Katapleit, Mosandrit, Astrophyllit.

Nitrate: Natronsalpeter, Nitroglauberit, Darapskit.

Borate: Borax (Tinkal), Boronatrocaltit.

Phosphate: Natrophit, Stercorit, Beryllonit, Natrophilit.

Arsenate und **Antimonate** fehlen.

Sulfate: Thenardit, Glaubersalz, Blödit (Astrakanit), Löweit, Sulfohalit (Chlorosulfat), Vanthoffit, Natriumalaun.

Chloride und **Fluoride:** Steinsalz, Kryolith, Pachnolith.

Auf die Hauptverbreitung des Natriums in den Silicaten und daher in den im wesentlich aus ihnen bestehenden Gesteinen, die man häufig unter dem Namen Massengesteine zusammengefaßt findet, wurde bereits hingewiesen. Aber auch die andere große Gruppe der Gesteine, die der Sedimentgesteine, enthält Natrium. Natürlich tritt es in den aus Silicatbestandteilen entstandenen sedimentären Schiefen und Tuffen und Breccien und wie diese nach ihrer Erscheinungsweise, nicht aber nach ihrem chemischen und mineralischen Gehalt bezeichneten und klassifizierten Gesteine alle heißen, mehr oder minder reichlich auf. Aber auch das wichtigste und verbreitetste aller Sedimentgesteine, der Kalkstein, enthält sehr häufig etwas Natrium; so fanden z. B. Schramm und Faist¹⁾ in allen württembergischen Kalksteinen Natrium. Auch die aus sedimentärem Kalkstein durch Metamorphose hervorgegangenen Marmore enthalten meist geringe Mengen von Natrium.

Sehr untergeordnet ist das Vorkommen von Natrium in den Erzführungen der Erzlagerstätten und rührt wohl zumeist aus dem Nebengestein her.

Eine wichtige Rolle spielt Natrium als Bestandteil von Mineralquellen und es kann Natrium als der verhältnismäßig häufigste Fixbestandteil der sog. Mineralwässer bezeichnet werden. In manchen Mineralquellen — die man auch Kochsalzquellen oder Salzquellen nennt — ist es weitaus überwiegender Bestandteil. Aber auch das Quell- und Flußwasser, sowie das Wasser der Süßwasserseen enthält oft Natrium, das im wesentlichen aus den Silicaten — meist Feldspaten — der Gesteine, die das Wasser durchflossen hat, ausgelaugt ist (siehe bei Wasser Bd. III, 1 S. 855).

In den Pflanzen kommt Natrium weniger reichlich, aber allgemeiner verteilt vor als das Kalium. Im Tierkörper ist Natriumchlorid, wie die Aschenuntersuchungen gezeigt haben (ca. $\frac{1}{2}\%$) sehr verbreitet.

Eigenschaften.

Die Kristallform des Natriums ist regulär, die Ausbildung würfelförmig. Das metallische Natrium ist silberweiß, glänzend. Es enthält oft Wasserstoff eingeschlossen. Der Schmelzpunkt liegt bei 90° , der Siedepunkt bei 900° .

Nachweis des Natriums.

Der einfachste qualitative Nachweis erfolgt durch die Flammenfärbung; diese ist leuchtend gelb und zeigt auch geringe Mengen von Natrium an. Sie verdeckt andere Flammenfärbungen; am vollkommensten die des Kaliums. Auch geringe Mengen Natrium neben sehr viel Kalium gelben die gelbe Natriumflamme. (vgl. bei Kalium, S. 6).

Nach R. Bunsen²⁾ erscheint, wenn man eine Natronverbindung in den Schmelzraum des Bunsenbrenners bringt, ein so in die Nähe gebrachter

¹⁾ Schramm u. Faist, Journ. prakt. Chem. **47**, 440 (1849).

²⁾ R. Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **111**, Heft 3.

Kristall von frischem Kaliumbichromat, daß er von der leuchtenden Natronflamme direkt beleuchtet wird, nahezu farblos. Ebenso erscheint ein mit Quecksilberjodid bestrichenes Papier weiß bis schwach gelblich. R. Bunsen hat eine Methode ausgearbeitet, wie man auf diese Weise imstande ist, den Natriumgehalt eines Minerals (z. B. der Silicate) angenähert quantitativ anzugeben.

Mikrochemischer Nachweis: Darstellung von Kieselfluornatrium: die Lösung eines Natriumsalzes wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure fast bis zur Trockne eingengt. Darstellung von Uranyl-Natriumacetat: Natronlösung wird zur Trockne gedampft; daneben bringt man einen Tropfen von einer Lösung Uranylacetat in Essigsäure und läßt nun allmählich das letztere auf den Natriumsalzurückstand einwirken, und engt in der Hitze etwas ein; dann läßt man die Flüssigkeit an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Es bilden sich Kriställchen von Natrium-Uranylacetat vom Tetraederhabitus. Die Ausgangslösung muß sehr verdünnt, also arm an Natrium sein. Ist Magnesium in der Lösung gegenwärtig, so bilden sich Kristalle von Natrium-Magnesium-Uranylacetat. Man kann auch zum Natriumnachweis Magnesium-Uranylacetat oder ein Gemenge von Magnesiumacetat und Uranylacetat verwenden. Es bilden sich dann rhomboedrische Kriställchen von Magnesium-Natrium-Uranylacetat, die aber häufig regulären Ikositetraedern sehr ähnlich sehen; auch als pseudo-hexagonale Täfelchen können diese Kriställchen, die in ihrem Habitusbild sehr wechsellüftig sind, erscheinen. Die beiden Reaktionen mit Uranylacetat sind sehr empfindlich; die letztere mit dem Magnesiumsalz (wenn man von der Abwesenheit des Mg in der zu untersuchenden Probe nicht völlig überzeugt ist, ist diese Probe stets vorzuziehen) ist noch empfindlicher, da dieses Doppelsalz mit hohem Wassergehalt nur 1,5% Na enthält.

Spektralanalytischer Nachweis. Die Natriumlinie des Spektrums fällt mit der Fraunhoferschen Linie *D* zusammen. Der spektralanalytische Nachweis ist ungemein empfindlich, es lassen sich $\frac{1}{5000000}$ mg Natrium auf diesem Wege erkennen.¹⁾

Kalium.

Von **M. Goldschlag** † (Wien).

Bis zum Jahre 1796 galt das Element Kalium, im Gegensatz zum Natrium, als sogenanntes Pflanzenalkali. Erst M. Klaproth wies im Leucit vom Vesuv das Kalium nach, und seit dieser Zeit häuften sich die Angaben über das Vorkommen des Kaliums in den Mineralien in außerordentlich starkem Maße.

Die Zahl der Mineralien, in denen Kalium als wesentlicher Bestandteil auftritt, ist groß. In erster Linie sind hier die Silicate zu nennen. Es gehören hierher u. a.: Phakellit, Biotit, Phlogopit, Zinnwaldit, Kryophyllit, Lepidolith, Muscovit, Astrophyllit, Änigmatit, Leucit, Orthoklas, Hyalophan,

¹⁾ Aus der Literatur: G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**, 275, 110, 187 (1860). — R. Fizeau, C. R. **54**, 493 (1865). — L. Meyer, Z. f. Chem. 1865, 90. — P. Drude, Wiedem. Ann. d. Phys. **64**, 157 (1898). — H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie Bonn 1902.

Mikroklin, Milarit, Phillipsit, Apophyllit, Glaukonit u. a. m. Der Zahl nach kommen den Silicaten die Sulfate gleich, von denen der Glaserit, Arcanit, Syngenit, Guanovullit, Euchlorin, Wattevillit, Pikromerit, Cyanochlorit, Polyhalit, Krugit, Kalialaun, Gelbeisenerz, Alunit, Jarosit, Plagiocitrit, Klinophäit, Metavoltin, Kainit, wesentliche Mengen an Kalium enthalten. — In den Haloiden ist in den meisten Fällen das Kalium in Form von Kaliumchlorid enthalten, welches in reiner Form im Sylvin vorliegt. Hierher gehören: Pseudocotunnit, Carnallit, Douglasit, Erythrosiderit, Kreinersit. — Von den Nitraten ist der Kalisalpeter und den Boraten der Rhodizit kaliumhaltig.

Als akzessorischer Bestandteil wurde das Kalium in einer so außerordentlich großen Zahl von Mineralien qualitativ wie quantitativ nachgewiesen, daß eine Aufzählung derselben zu weit führen würde. Erwähnt möge nur werden, daß es in manchen Analysen in überraschend großen Mengen angegeben wird. So z. B. in manchen Chabasiten bis über 3%, sehr oft in Analcimen und Amphibolen (in den letzteren besonders in den umgewandelten Tonerde-Amphibolen), sowie in den Kalknatronfeldspaten.

Die Kristallform des reinen Kaliums, welches in der Natur nicht vorkommt, ist bis jetzt nicht genau bekannt. Nach Long¹⁾ soll das Kalium in Form stumpfer tetragonaler Bipyramiden, nach Pleischl²⁾ in Hexaedern kristallisieren.

Nachweis des Kaliums. a) Durch Flammenfärbung: Kalium färbt die Flamme violett bis blauviolett. In Silicaten wird Kalium meist mit Hilfe der Bunsenschen Methode nachgewiesen, indem man das zu untersuchende Silicat mit Gips aufschließt. G. J. A. Cola³⁾ verwendet an Stelle von Gips Soda. Bei Gegenwart von Natrium wird die Flammenfärbung durch Betrachtung durch ein Indigoprisma oder tiefblaues Kobaltglas, eine Schicht Kaliumpermanganatlösung, oder endlich durch eine alkoholische Anilinblaulösung nachgewiesen.

b) Boraxschmelze (Perle). Wird die Boraxperle zuerst mit Nickeloxydul gesättigt, so färben Kalisalze die Perle mit blauer Farbe.⁴⁾

c) Mikrochemisch. Nach der Methode von A. Streng⁵⁾ wird Kalium mit Hilfe des reinen Platinchlorids nachgewiesen, indem man einen eingedampften Tropfen der fraglichen gelösten Substanz mit einem Wassertropfen versetzt und auf 100° erhitzt. Während des Erhitzens wird die Lösung von Platinchlorid hinzugefügt und verdunsten gelassen. Am Rande des Tropfens bilden sich reguläre Kristalle und Kristallskelette von Kaliumplatinchlorid.

Weniger eingebürgert hat sich die Methode A. Strengs⁶⁾ des Nachweises mit Zinnchlorür.

Die meisten Methoden des mikrochemischen Kaliumnachweises rühren von K. Haushofer⁷⁾ her, welcher das Element als Kaliumbitartrat, Kieselfluorkalium, Kaliumperchlorat, Kaliumpikrat, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Fluorkalium und endlich als Carbonat nachzuweisen lehrte. An dieser Stelle dürfte der Hinweis auf K. Haushofers Originalarbeit,⁷⁾ woselbst auch die Kristallformen der

¹⁾ Long, Journ. Chem. Soc. London **13**, 122 (1860).

²⁾ Pleischl, Ann. d. Phys. u. Ch. **31**, 431 (1834).

³⁾ G. J. A. Cola, Geol. Mag. [4] **5**, 103.

⁴⁾ E. Harkort, Ann. d. Phys. u. Ch. **9**, 182.

⁵⁾ A. Streng, N. JB. Min. etc. 1885, I, 33—34.

⁶⁾ A. Streng, N. JB. Min. etc. 1888, II, 142—150.

⁷⁾ R. Haushofer, Mikr. Reaktionen (Braunschweig 1885), 55—62.

dargestellten Salze abgebildet sind, genügen. Vgl. ferner C. A. Mc Mahon, Min. Mag. **10**, 19—122 (1893).

d) Spektralanalytisch. Im Spektrum des Kaliums sind in erster Reihe die Linie $K\alpha$ im Rot und eine zweite $K\beta$ im Violett charakteristisch. Die Linie B läßt sich nur bei sehr starker Hitze beobachten. Genaue Angaben über das Kaliumspektrum bei J. M. Eder und A. Valenta,¹⁾ sowie N. M. Hartley und H. Ramage.²⁾

Von den, den Kaliumsalzen gemeinsamen Eigenschaften möge hier nur die Radioaktivität derselben hervorgehoben werden. E. Henriot und G. Vavon³⁾ fanden, daß in der Strahlung der Kaliumsalze keine α -Strahlen vorhanden sind, sondern diese Salze schicken homogene β -Strahlen aus. Die Aktivität ist dem Kalium selbst oder einem mit demselben stets vorkommenden Elemente zuzuschreiben. Sie konnten ferner feststellen, daß die von den Kaliumsalzen ausgesendeten Strahlen sich in bezug auf ihre Ablenkbarkeit genau so wie β -Strahlen verhalten.

Die Angaben von E. Henriot und G. Vavon fanden später eine Bestätigung durch die Untersuchungen von M. Levin und R. Ruer,⁴⁾ die eine Reihe aus Tirol, Südrußland und Chile stammender Kaliumsalze auf ihre Aktivität prüften und fanden, daß die Aktivität derselben ungefähr $\frac{1}{1000}$ der Aktivität des Urans ausmacht.

J. Elster und H. Geitel⁵⁾ versuchten darzulegen, daß die Aktivität der Kaliumsalze genau der in derselben vorhandenen Kalimenge entspricht.

Über dieses Problem vgl. ferner u. a.: M. Campbell, Proc. Philos. Mag. **14**, 15 (1907); **17**, 557 (1908). — Mc Lennan u. Mc Kennedy, Phil. Mag. [6] **16**, 377 (1908). — W. W. Strong, Am. Chem. Journ. **42**, 147. — R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London A **81**, 278 (1908).

¹⁾ J. M. Eder u. A. Valenta, Sitzber. Wiener Ak. 1894, 61.

²⁾ N. M. Hartley u. H. Ramage, Proc. Roy. Soc. London **70**, 303.

³⁾ E. Henriot u. G. Vavon, C. R. **149**, 30; vgl. ferner E. Henriot, C. R. **148**, 910.

⁴⁾ M. Levin u. R. Ruer, Phys. Zeitschr. **10**, 576.

⁵⁾ J. Elster u. H. Geitel, Phys. Zeitschr. **11**, 275 (1910).

Kupfer.

Von **H. Leitmeier** (Wien).

Kupfer ist in der Erdrinde sehr verbreitet, kommt aber nur an wenigen Stellen in größeren Mengen vor.

Das Kupfer ist zu uns primär durch Bildung von Kupfersulfiden gelangt. Nach P. Krusch ist Kupferkies das primäre Erz für alle anderen Kupfermineralien. Nach anderen ist der Kupferglanz als das primäre Cu-Mineral anzusehen. Alle anderen Kupferverbindungen dürften durch Zerstörung dieser Sulfide entstanden sein.

Primäre Träger des Kupfers waren die Eruptivmagmen; das Kupfer ist durch diese aus dem Erdinnern zu uns gekommen. Die eruptive Cu-Bildung gehört hauptsächlich der postvulkanischen Periode der Eruptionserscheinungen an, derjenigen Phase, bei der Gasausströmungen eine große Rolle spielten.

Kupfer findet sich auch in Vesuvlaven und in Absätzen von Fumarolen dieses Vulkans.¹⁾

Von den in der Natur auftretenden Mineralien, bei denen Kupfer ein wesentlicher Bestandteil bildet, sind weitaus die meisten sulfidische Verbindungen; zu ihnen gehören auch die wichtigsten Kupfererze, die für die Gewinnung des Kupfers Bedeutung haben. In nachfolgender Aufzählung sind die als Erze wichtigeren Kupfermineralien gesperrt gedruckt; die Anordnung ist alphabetisch.

Sulfidische Kupfermineralien: Alaskait, Alisonit, Barnhardtit, Barracanit, Bornit (Buntkupfererz), Bournonit, Carrolit, Chalkopyrit (Kupferkies), Chalkopyrrhotin, Chalmersit, Covellin (Kupferindig), Cuban, Cuprobismutit, Cuproplumbit, Eichbergit, Emplektit, Enargit, Epigenit, Fahlerze (Tetraedrit)-Famatinit, Goldfeldit, Histrixit, Hutchinsonit, Jalpait, Klaprothit, Kupferantimonglanz, Kupferglanz, Kupferkies, Kupfersilberglanz (Stromeyerit), Lautit, Lengenbachit, Luzonit, Nadellerz, Pearceit, Polybasit, Regnolith, Seligmannit, Stannin, Stylotyp, Sulvanit, Sychnodymit, Wittichenit, Wolfsbergit.

Daran reihen sich die *Kupferarsenide:* Algodonit, Arsenkupfer, Darwinit, Keweenawit, Ledouxit, Lenbachit, Whitneyit.

Dann ein *Antimonid:* Horsfordit.

Als *Selenide* kann man anführen: Berzelianit (Selenkupfer), Crookesit, Eukairit, Umangit, Zongit.

Die *Oxyde*. Sie können untergeordnet auch als Erze Bedeutung besitzen: Cuprit, Tenorit. Crednerit und Kupfermanganat sind oxydische Gemenge und Pelokonit enthält Kupferhydroxyd.

¹⁾ T. L. Phipson, Ch. N. 65, 217 (1892).

Silicate: Asperolith, Chrysokoll, Dioptas, Planchéit. Wo der Chrysokoll in größeren Mengen auftritt, kann er zur Kupfergewinnung verwendet werden.

Carbonate: Aurichalcit, Azurit, Malachit, Rosasit. Sie sind nach den Sulfiden die wichtigsten Kupfererze.

Phosphate: Andrewsit, Chalkolith, Chalkosiderit, Dihydrat, Ehliit, Libethenit, Lunnit, Pseudolibethenit, Tagilit, Tsumebit, Veszelyit, und das Chromophosphat Vauquelinit.

Arsenate: Chalkophyllit, Chenevixit, Chlorotil, Coeruleit, Cornwallit, Erenit, Euchroit, Klinoklas, Konichalcit, Lavendulan, Leukochalcit, Lirokonit, Mixit, Olivenit, Phosphorocalcit (Pseudomalachit), Tirolit, Trichalcit, Trippkeit, Zeunerit.

Obwohl Kupferphosphate und -arsenate sehr zahlreich sind, kommt ihnen als Ausgangsmaterial zur Kupfergewinnung nur ganz untergeordnete Bedeutung zu.

Vanadate: Brakebuschit, Kalkvolborthit, Mottramit, Turanit, Volborthit.

Selenat: Chalkomenit.

Sulfate: Arnimit, Beaverit, Boothit, Cupromagnesit, Dolerophanit, Herrengrundit, Hydrocyanit, Krisuvigit, Kröhnkit, Kupfervitriol, Lengit, Lettsomit, Linarit, Natrochalcit, Pisanit, Serpierit, Spangolith, Stelznerit, Vernadskyit, Waringtonit, Woodwardit.

Als meist wasserlöslichen Verbindungen kommt den Cu-Sulfaten kaum praktische Bedeutung zu, sie treten stets nur in geringen Mengen auf und die meisten der im vorstehenden sind Seltenheiten.

Chloride: Atakamit, Bolëit, Cumengëit, Eriochalcit, Hydromelanothallit, Nantokit, Paratakamit, Percylith, Pseudobolëit. Dazu kommen noch zwei sulfathaltige: der Arzrunit und Connelit.

Jodid: Marshit.

Zum Schluß seien noch erwähnt: *Wolframate:* Cuproscheelit und Cuprotungsit; und eine *Uranverbindung:* das Urankupfer (Domeykit).

Kupfergehalt besitzt aber auch das Meerwasser, und in einem großen Teile der Mineralwässer (Thermen und Sauerlingen) ist Kupfer nachgewiesen worden; doch ist der Gehalt an Cu äußerst gering, deshalb sei auf eine nähere Wiedergabe entsprechender Daten hier verzichtet. Meist war ja auch der Nachweis nur ein qualitativer.

Auch zahlreiche Pflanzen sind Cu-haltig; bekannt ist die *Alsine verna*, die auf Kupferschiefer vorkommt und aus dem Boden Cu in ihre Gewebe zugeführt erhält. Nach A. Tschirch¹⁾ verbessert Cu-Gehalt die äußeren Formen mancher Pflanzen.

Aber auch dem Tierkörper ist Cu nicht fremd; Cu ist ein Blutbestandteil der pflanzenfressenden Tiere; es kommt aber auch im Magen, in der Leber, im Herz usw. vor.

Auch auf anderen Weltkörpern ist Kupfer vorhanden; es wurde öfters im Meteoreisen gefunden. Nach C. Hutchins²⁾ kommt es in der Sonne vor.

Gediegenes Kupfer.

Kristallisiert regulär.

Künstlich kann Cu auch kolloid erhalten werden.

¹⁾ A. Tschirch, Schweizer Wochenschr. f. Pharm. **33**, 113 (1895).

²⁾ C. Hutchins, Am. Journ. **37**, 476 (1889).

Da das gediegene Kupfer an mehreren Orten in größeren Mengen vorkommt, so ist es technisch von Bedeutung.

Es kommt in der Natur gewöhnlich in verzerrten Kristallen, bäumchen- oder astartigen Gebilden, in Form von Blechen und Draht, in größeren oder kleineren Klumpen, oder als feine Imprägnation eruptiver oder sedimentärer Gesteine vor. Regelmäßige Kristalle sind verhältnismäßig selten.

In der Natur tritt das Cu, soweit bisher bekannt, nur in der kristallisierten Form auf; doch liegt die Existenz natürlicher kolloider Lösungen durchaus im Bereich der Wahrscheinlichkeit.

Es wurden auch allotrope Formen beschrieben, die aber noch nicht als absolut sichergestellt erscheinen.

Chemische Zusammensetzung.

Aus den verhältnismäßig wenigen analytischen Untersuchungen an gediegenem Kupfer geht hervor, daß die meisten Vorkommen sehr reines Cu darstellen, und nur wenig Fe, Ag, Sn enthalten; daneben auch Spuren von Pb, Sb.

Kupfer vom *Lake Superior*, das in C. F. Rammelsbergs¹⁾ Laboratorium analysiert wurde, enthielt 0,31% Fe und war silberfrei.

P. Hautefeuille²⁾ analysierte ein Vorkommen, das 7,3% Ag und 0,03% Hg enthielt.

Sehr rein fand Collier³⁾ Kupfer von der Minnesota Mine, das nur 0,015% Ag enthielt; F. A. Abel⁴⁾ fand im gleichen Vorkommen in einer Probe 0,002% Ag und Spuren von Pb, in einer anderen 0,56% Ag.

Eine unreine Probe vom Lake Superior analysierte P. Hautefeuille,⁵⁾ der folgende Zusammensetzung fand:

Cu	69,28
Ag	5,45
Hg	0,02
Gangart.	25,25
	100,00

Bolivia. Im Kupfer aus den Sandsteinen von Corocosa fand Kröber⁶⁾ 98,61% Cu, während F. Domeyko⁷⁾ 61,7% Cu fand.

Bibra⁸⁾ gibt an, in bolivianischem Kupfer 97,4—97,5% Cu und 1,8—2,24% Fe gefunden zu haben.

Chile. F. A. Abel⁹⁾ fand in chinesischem Kupfer nur Spuren von Silber und Wismut; F. Field¹⁰⁾ fand in weißlichem Kupfer in der Nähe von Coquimbo in einer Probe 1,09, in einer anderen 7,60% Ag.

Mexico. Aus einem Flußbette im Pueblatale in der Nähe des Popo-

¹⁾ C. F. Rammelsberg, *Mineralchemie* 1875, 5.

²⁾ P. Hautefeuille, *C. R.* **43**, 166 (1859).

³⁾ Collier bei Dana, *Mineral.* 1868, 15.

⁴⁾ F. A. Abel, *Journ. chem. soc.* 1864, I, 89.

⁵⁾ P. Hautefeuille, *Phil. Mag.* **12**, 239 (1856) und *C. R.* **43**, 166 (1859).

⁶⁾ Kröber bei D. Forbes, *Quart. Journ. Geol. Soc.* **17**, 45.

⁷⁾ F. Domeyko, *Mineral.* 1879, 196.

⁸⁾ Bibra, *Journ. prakt. Chem.* **96**, 193.

⁹⁾ F. A. Abel, *Journ. prakt. Chem.* **91**, 47 (1864).

¹⁰⁾ F. Field, *Lieb. Kop. Jahresber.* 1850, 70.

catepetl beschrieb J. J. Fitzpatrick¹⁾ gerundete Geschiebe von Kupfer, die bestanden aus:

Cu	94,05
Sn	2,28
Fe	3,57
Ag	0,06
	99,96

China. Fast absolut reines Kupfer von Yunnan in China analysierte W. Gowland.²⁾ Es enthielt außer Cu:

Fe	0,028
Ag	0,026

Kirgisensteppe. In dem Kupfer von der Grube Wosnessensk, in den Bergen Kalmaktas, in der Nähe von Blagodatostephanowsk fand F. A. Abel³⁾:

Ag	0,034
Pb	Spuren
Bi	0,11
As	1,28

Allotrope Form.

Nach neueren Untersuchungen liegen auch bei Kupfer ein oder mehrere Umwandlungspunkte vor. Früher mehrfach als allotrope Formen bezeichnetes Kupfer scheinen, wie im Späteren S. 58 ausgeführt, verunreinigtes Cu gewesen zu sein.

Dilatometrische Untersuchungen von E. Cohen und W. D. Helder mann⁴⁾ ergaben, daß für Kupfer bei 71,7^o ein Umwandlungspunkt vorliegt, nachdem aus pyknometrischen Dichtebestimmungen die Wahrscheinlichkeit eines Umwandlungspunktes zwischen 25 und 100^o hervorging.

Spätere Untersuchungen von E. Cohen und W. D. Helder mann⁵⁾ sprachen dafür, daß beim Kupfer mehr als zwei allotrope Formen existieren; dilatometrische Versuche mit einem Präparat, dessen Umwandlungspunkt 70,65^o war, mit der gleichen Menge des ursprünglichen Elektrolytkupfers ergaben einen Wechsel in der Bewegungsrichtung des Meniskus. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Untersuchungen Le Verriers⁶⁾ über den Verlauf der spezifischen Wärme des Kupfers (vgl. S. 26) überein; doch kann man aus Le Verriers Versuchen nicht auf die Lage der Umwandlungstemperaturen schließen, da sie infolge der hartnäckigen Verzögerungserscheinungen zu hoch ausfallen würden.⁷⁾ E. Cohen und W. D. Helder mann wiesen darauf hin, wie außerordentlich stark die Verzögerung in der Umwandlung sein kann. Nach ihnen ist das mit dem Namen Kupfer belegte Metall bei gewöhnlicher Temperatur ein metastabiles System.

¹⁾ J. J. Fitzpatrick, Proc. Liverpool geol. soc. 1900, 451; Z. Kryst. **37**, 305 (1903).

²⁾ W. Gowland, Ch. N. **68**, 306 (1893). Ref. Z. Kryst. **25**, 289 (1896).

³⁾ F. A. Abel, Journ. chem. soc. 1864, I, 89.

⁴⁾ E. Cohen u. W. D. Helder mann, Z. f. phys. Chem. **87**, 419 (1914).

⁵⁾ Dieselben, ebenda **89**, 638 (1915).

⁶⁾ Le Verrier, C. R. **114**, 907 (1892).

⁷⁾ Derselbe, Z. f. phys. Chem. **89**, 491 (1915).

Die Umwandlung des Kupfers bestätigten Untersuchungen von E. Jänecke,¹⁾ in einem elektrisch heizbaren Druckapparat ausgeführt. Ein anschauliches Bild geben Fig. 1 und Fig. 2.

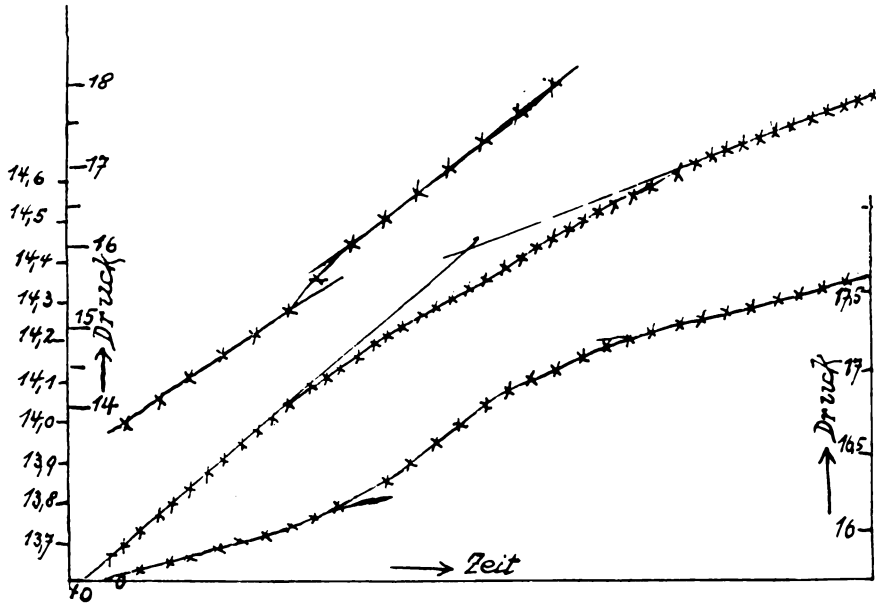


Fig. 1. Erwärmungskurven von Kupfer nach E. Jänecke.

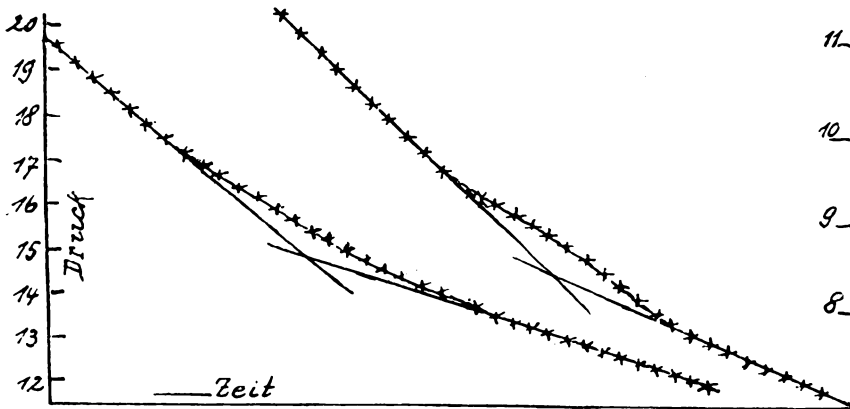


Fig. 2. Abkühlungskurven von Kupfer nach E. Jänecke.

E. Jänecke²⁾ schließt auf einen unären Umwandlungspunkt bei ca. 100°
Gegen das Vorhandensein einer derartigen Allotropie wandten sich
G. K. Burgess und J. N. Kellberg,³⁾ die daraus, daß der Widerstand von

¹⁾ E. Jänecke, Z. f. phys. Chem. 90, 330 (1915).

²⁾ Das Umwandlungsintervall liegt in Fig. 1 Kurve I zwischen 66 und 103°, in II 83—120°, in III 100—104°, in Fig. 2 bei I 102—90°, bei II 110—82°.

³⁾ G. K. Burgess u. J. N. Kellberg, Journ. Washington Ac. 5, 657, (1915) nach Chem. ZB. 1916, I, 500.

Cu-Drähten zwischen 0 und 100° einen kontinuierlichen Verlauf besitzt, schließen, daß kein Umwandlungspunkt vorliegt. Demgegenüber stehen aber die eben erwähnten Untersuchungen E. Jäneckes und auch andere Beobachtungen, die oben mitgeteilt wurden. Die Leitfähigkeitsmessungen allein erscheinen hier wohl nicht beweisend.

Physikalische Eigenschaften.

Die Brechungsquotienten sind nach G. Kundt¹⁾ an Prismen gemessen:

für Rot $N = 0,45$,
 „ Weiß $N = 0,65$,
 „ Blau $N = 0,95$.

Nach neueren Untersuchungen von H. Barvíř²⁾ an dünnen, galvanisch abgeschiedenen Schichten liegt der Brechungsquotient indessen über 1,6. Die zu niedrigen Werte G. Kundts erklärte er durch die große Lichtabsorption der Metalle.

Die Farbe reinen Kupfers ist rosa. W. J. Baragiola³⁾ gibt an, daß mindestens zehnmal im Vakuum der Quecksilberpumpe langsam destilliertes Kupfer nur eine ganz schwache rosa Farbe besitzt. Nach W. J. Baragiola vermutete W. A. Kahlbaum, daß reines Kupfer gleich anderen Metallen weißgrau sei.

Härte. Die Härte des Kupfers liegt über dem 2. Grad der Mohsschen Skala und kann nahezu den 3. Grad erreichen.

Dichte. Die Dichte des natürlichen Kupfers ist 8,8—8,9.

Im folgenden seien einige Zahlen, an technisch gewonnenem Kupfer bestimmt, angegeben:

Material	bei	δ	Beobachter
Elektrolytkupfer	—	8,914 ⁴⁾	R. F. Marchand u. Th. Scheerer ⁵⁾
„	—	8,952	} H. Schröder ⁶⁾
„ nach dem Hämmern	—	8,958	
„ nach dem vereinigten trockenen und nassen Ver- fahren dargestellt	0°	8,944	} Hampe ⁷⁾
Walz-Raffinad-Kupfer	—	8,581-8,690	
Elektrolytkupfer	—	8,955	L. Watson ⁸⁾
Reines Kupfer	20°	8,851	H. Tomlinson ⁹⁾

¹⁾ G. Kundt, Sitzber. Berliner Ak. 1888, 255.

²⁾ H. Barvíř, Sitzber. böhm. Ges. Wissensch. (Prag 1906) Nr. 2; nach Z. Kryst. **46**, 613 (1909).

³⁾ W. J. Baragiola, Schweiz. Apotheker-Ztg. **53**, 477 (1915).

⁴⁾ Bei R. F. Marchand u. Th. Scheerer noch eine Reihe recht ungenauer Bestimmungen.

⁵⁾ R. F. Marchand u. Th. Scheerer, Journ. prakt. Chem. **27**, 193 (1842).

⁶⁾ H. Schröder, Pogg. Ann. **106**, 226 (1859) und **107**, 113 (1859).

⁷⁾ Hampe, Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen. Berlin **20**, 256 (1872).

⁸⁾ L. Watson, Journ. of the Soc. chem. Indust. London **2**, 153 (1883).

⁹⁾ H. Tomlinson, Proc. Roy Soc. **37** 107 (1884).

Destilliertes Metall ungepreßt	20	8,93258	} W. A. Kahlbaum, K. Roth, und Ph. Siedler ¹⁾
„ „ auf 6000 Atm. gepreßt	20	8,93391	
„ „ „ 10000 „ „	20	8,93764	

Die Veränderung der Dichte durch Druck, Drahtziehen und Glühen in Stickstoff untersuchten W. Kahlbaum u. E. Sturm.²⁾

I. Rösors-Konverterkupferraffinat von der Zusammensetzung:

99,92 %	Cu
0,02	Ag
0,04	Ni
0,02	Fe

	δ
Auf 12000 Atm. gepreßt	8,8709
„ „ „ „ nach 3 Jahren	8,8790
Zu Draht von 1,5 mm Stärke ausgezogen	8,8787
„ „ „ 1,2 „ „	8,8704
Geglüht und weiter zu 0,7 mm Stärke weiter gezogen	8,8633
Dasselbe 10 Minuten in Stickstoff geglüht	8,8769
Weiter auf 0,4 mm gezogen	8,8609
Dasselbe 10 Minuten lang in Stickstoff geglüht	8,8772

II. An elektrolytischem Kupfer fanden sie bei 3 Bestimmungen des spezifischen Gewichts:

	A	B	C	δ	
	8,8893	8,8895	8,8899	B	C
Zu 2 mm dickem Draht gewalzt			8,8762	8,8720	
Weiter zu 1 mm Draht gezogen			8,8690	8,8732	
Geglüht und zu 0,7 mm kalt weiter gezogen			—	8,8648	
10 Minuten im Stickstoffstrom geglüht			—	8,8649	
Auf 0,4 mm kalt weiter gezogen			—	8,8502	
Nach dem Glühen im Stickstoffstrom			—	8,8593	

Bei einem gewöhnlichen Werkkupfer, also einem ziemlich unreinen Kupfer, war der auch aus vorstehenden Zahlen deutlich hervorgehende Rückgang der Dichte durch das Drahtziehen noch stärker. Aber während beim reinen Kupfer durch Glühen in N der ursprüngliche Wert wieder erreicht wurde, blieb er beim unreinen niedriger.

Die Dichte von geschmolzenem Kupfer geben P. Pascal u. A. Jouniaux³⁾ mit 8,40 beim Schmelzpunkt, mit 8,32 bei 1200° an.

E. Hagen und H. Rubens⁴⁾ fanden für das Reflexionsvermögen R in den verschiedenen Stellen des Spektrums (λ = Wellenlänge), teils durch photometrische Bestimmungen, teils durch Messung der Wärmewirkung der

¹⁾ W. A. Kahlbaum, K. Roth u. Ph. Siedler, Z. anorg. Chem. **29**, 271 (1902).

²⁾ W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, Z. anorg. Chem. **46**, 217 (1905).

³⁾ P. Pascal u. A. Jouniaux, C. R. **158**, 414 (1914).

⁴⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 16 (1902).

auffallenden und reflektierenden Strahlen die nachfolgenden Werte für zwei Kupferarten:

λ in $\mu\mu$	251	288	305	326	357	385	420	450	500
R_1	25,9	24,3	25,3	24,9	27,3	28,6	32,7	37,0	43,7
R_2	—	—	—	—	—	—	—	48,8	53,3
λ in $\mu\mu$	550	600	650	700	800	900	1000	1200	1500
R_1	47,7	71,8	80,0	83,4	88,6	91,6	93,0	95,1	94,5
R_2	59,5	83,5	89,0	90,7	—	—	—	—	—

R_1 ist ein von C. Zeiss (Jena) hergestellter Kupferspiegel.

R_2 ist derselbe Spiegel von den beiden Forschern mit einem dünnen, galvanisch niedergeschlagenen Überzug versehen.

Spätere Messungen der gleichen Forscher¹⁾ wurden im Ultrarot vorgenommen und ergaben für reinstes Handelskupfer (λ die Wellenlängen der Lichtsorten).

λ in μ	0,70	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0	8,0
R	82,9	90,1	93,8	95,5	97,1	97,3	97,9	98,3	98,6
λ in μ		9,0	10,0	11,0	12,0	14,0			
R		98,4	98,5	98,4	98,4	97,9			

Für zwei verschiedene Kupferspiegel gaben K. Försterling und V. Fréedericksz²⁾ die nachfolgenden Daten:

1. Kupferspiegel durch galvanische Verkupferung eines chemisch hergestellten Silberspiegels (Firma Winkel).

λ in μ	α	N	$N\alpha$	R	S
0,63	3,5	1,00	3,5	75%	75°
0,74	3,6	1,25	4,5	82	78
0,90	2,6	1,93	5,0	78	80
1,10	2,0	3,09	6,2	78	82
1,32	1,5	4,32	6,5	76	83
3,11	1,7	4,74	8,1	84	84
3,60	1,3	7,12	9,2	82	85
4,61	1,3	7,61	9,9	82	85° 30'

2. Zerstäubtes Kupfer:

0,81	9,8	0,43	4,2	92%	77°
1,03	13,0	0,43	5,6	94,5	80
1,27	19,1	0,37	7,1	95,5	82
1,53	15,1	0,53	8,0	95,6	83
1,77	13,0	0,73	9,5	97,0	84
2,28	16,8	0,68	11,4	97,8	85
3,05	15,9	0,90	14,6	98,0	86
3,25	15,1	1,08	16,4	98,2	86° 30'
3,59	13,6	1,39	18,9	98,7	87
4,20	11,9	1,92	22,8	98,7	87° 30'
5,10 ?	9,5	2,98	28,4	98,4	88

¹⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **9**, 881 (1903).

²⁾ K. Försterling u. V. Fréedericksz, Anal. d. Phys. **40**, 225 (1913).

λ ist der mittlere Wert aus je zwei dem jeweiligen Haupteinfallswinkel φ entsprechenden beobachteten Wellenlängen;

κ ist der Absorptionsindex;

N ist der Brechungsexponent;

$N\kappa$ ist der Absorptionskoeffizient;

R ist das Reflexionsvermögen.

Struktur des Kupfers.

Das Elektrolytkupfer, das gewalzte und gegossene Kupfer, besitzen kristallinisches Gefüge. Das elektrolytische Kupfer ist das homogenste; es besteht aus Körnern, die Kristallindividuen darstellen. Durch Walzen wird das Gefüge feinkörniger. Durch Erhitzen wird dichtes (d. h. sehr feinkörniges) Kupfer (Kupferblech) wieder körnig-kristallin (d. h. gröberkristallinisch). Durch Aus-

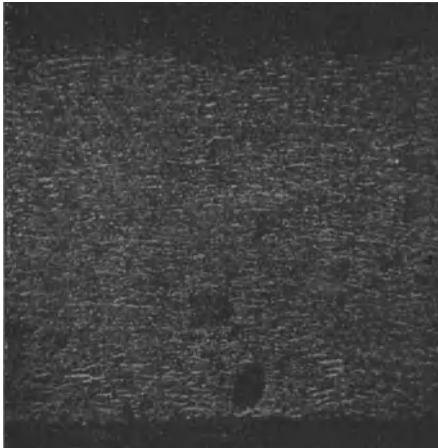


Fig. 3. Gezogener Draht. 120 fach vergr.; mit HNO_3 geätzt. \rightarrow Ziehrichtung.



Fig. 4. Desgl. auf 500° erhitzt, 120 fach vergr.; mit HNO_3 geätzt.

glühen und langsames Abkühlen wird besonders die Korngröße erhöht. Dadurch kann mechanisch stark beanspruchtes Kupfer wieder seine ehemalige Struktur erhalten. Durch starkes Pressen entstehen Gleitstreifen. Stark gewalztes Cu hat feinfaseriges Gefüge; nach H. Behrens¹⁾ geht es durch wiederholtes Ausglühen bei der Bearbeitung in feinkörniges über. Dort finden sich noch andere Angaben über die Struktur des Kupfers und ihre Veränderung.

Beim Gießen wird das Kupfer porös; diese Eigenschaft wird auf Gasadsorption bei hoher Temperatur und Wiederabgabe beim Erkalten zurückgeführt (vgl. S. 37 ff.).

Das Kupfer verdankt seine große technische Bedeutung zum großen Teil seiner Zähigkeit. Nach E. Heyn²⁾ erreicht kaltgezogener Draht die größte

¹⁾ H. Behrens, Das mikroskop. Gefüge d. Metalle u. Legier. (Hamburg u. Leipzig 1904), 67 ff.

²⁾ E. Heyn, Zeitschr. d. Ver. d. Ingen. **96**, 1119 (1902).

Biegungsfähigkeit, wenn man ihn ganz kurz auf 1000° erhitzt, oder längere Zeit bei 500° behandelt.

F. Credner¹⁾ hat die Struktur des Kupferdrahtes untersucht und die Verschiedenheiten der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. S. 32) durch Strukturunterschiede erklärt. In Fig. 3 erkennt man die Fluidalstruktur des gezogenen Kupferdrahtes, viele kleine Lamellen sind parallel der Zugrichtung gelagert. Durch Erhitzen auf (Fig. 4) 500° ist diese Fluidalstruktur vollständig verschwunden (Fig. 5) und der Draht enthält ungeordnete kleine Kristallkörner. Bei 800° (Fig. 6) sind die Umrandungen der einzelnen Kristallindividuen dicker geworden, es haben sich Lücken gebildet, die, wie aus S. 33 hervorgeht, den Widerstand des Drahtes erhöhen.

Auch die Veränderung durch Druck hat F. Credner untersucht. Er benutzte die von G. Tammann u. O. Faust²⁾ angegebene Methode zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze, indem er einen Würfel aus Elektrolytkupfer sowohl senkrecht zur Kathode, als auch parallel auf Druck beanspruchte und



Fig. 5. Desgl. auf 800° erhitzt, 120 fach vergr.; mit HNO_3 geätzt. (Nach F. Credner.)



Fig. 6. Kupferstück (elektrolyt.) \uparrow Richtung der Kathode. \leftrightarrow Richtung der Pressung. 90 fach vergr.; nicht geätzt. (Nach F. Credner.)

feststellte, bei welcher Belastung die ersten Gleitlinien auftraten. Bei Belastung senkrecht zur Kathode traten beim Überschreiten der unteren Elastizitätsgrenze — bei einem Versuch bei ca. 380 kg/qcm , bei einem anderen bei ca. 420 kg/qcm — zwei symmetrische Scharen von Gleitlinien auf; sie bildeten mit der Richtung des Druckes einen Winkel von ca. 70° . Die Kristalle sind in Nadeln senkrecht zur Kathode aufgewachsen. Bei Druckwirkung parallel zur Kathode (also senkrecht zur Richtung des Wachstums der Kriställchen) lag die untere Elastizitätsgrenze bei 533 kg/qcm , bei einem zweiten Versuche bei 530 kg/qcm ; die entstandenen Gleitlinien bildeten mit der Druckrichtung einen Winkel, der im allgemeinen kleiner als 45° war.

¹⁾ F. Credner, Z. f. phys. Chem. **82**, 4 (1913).

²⁾ G. Tammann u. O. Faust, Z. f. phys. Chem. **75**, 110 (1910).

Sowohl natürliches Cu, wie das gegossene oder elektrolytisch abgeschiedene Kupfer besitzen kristallinisches Gefüge.

Die Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers haben A. Sieverts u. W. Wippelmann¹⁾ eingehend untersucht und gefunden, daß es kristallines Gefüge besitzt. Die Größe der ausgeschiedenen Kristalliten nimmt zuerst mit steigender Stromdichte ab, dann werden die Kriställchen wieder größer.



Fig. 7. 72× Vergr. Kupfer geschmolzen, durch hohen einseitigen Druck stark verfestigt. (Nach O. Faust.)

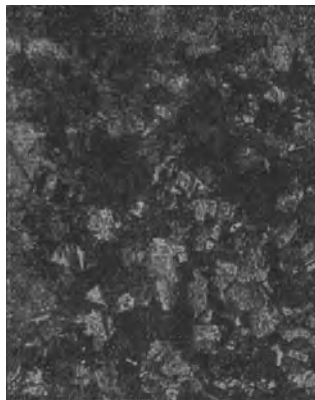


Fig. 8. 72× Vergr. Durch einseitigen Druck stark verfestigtes geschmolzenes Kupfer, 40 Min. auf 650—700° erhitzt, zeigt beginnende Rekristallisation.



Fig. 9. 72× Vergr. Dasselbe Kupfer, wie in 8, jedoch 20 Min. auf 800° erhitzt, zeigt stärkere Rekristallisation.



Fig. 10. 72× Vergr. Dasselbe Kupfer, wie in 9, weitere 30 Min. auf 800° erhitzt, zeigt keine weitere Rekristallisation.

Die Struktur des Elektrolytkupfers untersuchte auch O. Faust²⁾ und fand, daß die Kristallite orientiert gerichtet sind und von Stromdichte und Konzentration der Kupferlösung abhängig sind. Er studierte auch die Erscheinung der Rekristallisation beim Erwärmen. Fig. 7 bis Fig. 11 zeigen diese Erscheinung.

¹⁾ W. Wippelmann, Z. anorg. Chem. **91**, 1 (1915).

²⁾ O. Faust, Z. anorg. Chem. **78**, 201 (1912).

Unter dem Einfluß der Oberflächenspannung macht sich das Bestreben bemerkbar, lange Kristallite in kürzere von größerer Breitenausdehnung überzuführen.

Die Dehnbarkeit des Cu ist sehr groß, nur um wenig geringer als die von Au und Ag. Man kann das Kupfer in Blättchen bringen, die dünner als 0,0026 mm sind. Oxydbildung beeinträchtigen auch diese Eigenschaft. Auch die Beimengung einer Anzahl fremder Elemente in sehr geringer Menge machen das Kupfer brüchig; z. B. schon durch 0,002% Bi, durch Sn, Al, Mn wird es brüchig.¹⁾

Kupfer steht in der Festigkeitsreihe der Metalle an zweiter Stelle; also nach dem Eisen. Ein 2 mm dicker Kupferdraht reißt bei Belastung mit 137,4 kg, Eisen erst mit 249,6 kg.

Kupfer besitzt im gewalzten Zustande große Elastizität. Der Elastizitätsmodul E ist:



Fig. 11. 72 × Vergr. Dasselbe Kupfer, wie in den Bildern 7—10, 10 Sekunden auf 900° erhitzt, zeigt weiter fortgeschrittene Rekristallisation.

Material	E	Beobachter
Angelassener Draht	10519	} N. Wertheim ²⁾
Ausgezogener Draht	12513	
Ausgeglühter weicher Draht	12827	} K. Zöppritz ³⁾
Stark gewalzter Draht	12646	
Draht	12270	H. Buff ⁴⁾
"	12145	E. H. Amagat ⁵⁾
Elektrolytkupfer hart gezogen	13220	} J. H. Gray, Blyth und Dunlop ⁶⁾
Handelskupfer	11350	
Chem. reines Kupfer A	12530	} E. Grüneisen ⁷⁾
" " " B	12500	
Unreines Material	10850	W. Voigt ⁸⁾
Kupferrohr	12750	E. Grüneisen ⁹⁾

E. Grüneisen bestimmte die unter A angeführte Zahl nach der Methode der freien Transversalschwingungen und B nach dem statischen Drehungsvermögen. W. Voigt verwendete gegossene Platten. Die Temperaturen, bei denen die Messungen ausgeführt wurden, sind nahe der Zimmertemperatur.

¹⁾ Vgl. Lewis, Engl. Min. Journ. **68**, 285 (1904).

²⁾ N. Wertheim, Ann. chim. phys. **12**, 385 (1844); Pogg. Ann. Erg.-Bd. **2**, 1 (1848).

³⁾ K. Zöppritz, Pogg. Ann. **129**, 219 (1866).

⁴⁾ H. Buff, Pogg. Ann. Jubelbd. 1874, 349.

⁵⁾ E. H. Amagat, C. R. **108**, 228 (1889).

⁶⁾ J. H. Gray, Blyth u. Dunlop, Proc. Roy. Soc. **67**, 180 (1900).

⁷⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **22**, 801 (1907).

⁸⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. **5**, 233 (1901).

⁹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 1262 (1910).

Der Elastizitätsmodul nimmt bei Temperaturerhöhung ab nach J. H. Gray, Blyth und Dunlop.¹⁾

E. Grüneisen²⁾ untersuchte die kubische Kompressibilität $\kappa \times 10^{-6}$ ccm/kg bei folgenden Temperaturen:

bei -191°	$\kappa \times 10^{-6} = 0,718$
17,5	0,713
133	0,815
165	0,828

Die Kompressibilität wächst also mit steigender Temperatur.

Über die Zugfestigkeit bei tiefen Temperaturen siehe F. A. u. C. L. Lindemann.³⁾

Sehr eingehende Untersuchungen über die Spannungselastizität hat G. Colonetti⁴⁾ ausgeführt.

Die innere Reibung des Kupfers bei einigen Temperaturen untersuchten C. E. Guye und H. Schapper.⁵⁾ Der Draht, der zu den Messungen diente, war 22,5 cm lang und 0,6426 mm dick.

Bei	Co	T	$N \times 10^{-11}$
100 ^o	24,06	2,381''	3,320
50	8,246	2,358	3,385
0	5,877	2,336	3,449
- 80	3,780	2,306	3,539
- 195	3,643	2,274	3,640

Co ist der Dämpfungskoeffizient reduziert auf unendlich kleine Schwingungen, T ist die Oszillationsperiode, N der zweite Elastizitätsmodul.

Vgl. auch die Untersuchungen von K. R. Koch und C. Dawnecker⁶⁾ und die neuesten von P. Ludwick⁷⁾

Über die Kompressibilität siehe unter anderen bei T. W. Richards und E. P. Bartlett.⁸⁾

Schmelzpunkt. In der älteren Literatur ist der Schmelzpunkt des Kupfers oft viel zu hoch angegeben, z. B. nach Guyton de Morveau mit 1207^o; nach Daniell sogar mit 1385^o.

Nachstehend eine tabellarische, chronologisch geordnete Zusammenstellung der bekannt gewordenen Daten:

Reines Kupfer	bei 1054 ^o	nach Violle, ⁹⁾
" "	" 1054	" Holmann, Larence und Barr, ¹⁰⁾
" "	" 1082	" H. L. Callendar, ¹¹⁾

¹⁾ J. H. Gray, Blyth u. Dunlop, l. c.

²⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 1262 (1910).

³⁾ F. A. u. C. L. Lindemann, Nernstfestschrift 1912, 258 und 264.

⁴⁾ G. Colonetti, Atti R. Acc. d. Linc. **23**, I, 165 (1914) und **24**, II, 113 (1915).

⁵⁾ C. E. Guye u. Schapper, C. R. **150**, 962 (1910); Chem. ZB. 1910, I, 2052.

⁶⁾ K. R. Koch u. C. Dawnecker, Ann. d. Phys. **47**, 197 (1915).

⁷⁾ P. Ludwick, Z. f. phys. Chem. **41**, 243 (1916).

⁸⁾ T. W. Richards u. E. P. Bartlett, Am. Journ. Chem. Soc. **37**, 470 (1915).

⁹⁾ J. Violle, C. R. **89**, 702 (1879).

¹⁰⁾ Holmann, Larence und Barr, Phil. Mag. **42**, 37 (1896).

¹¹⁾ H. L. Callendar, ebenda **48**, 19 (1899) und Z. f. phys. Chem. **32**, 639 (1900).

Reines Kupfer	bei	1084	unter Luftabschluß	„	Holborn u. Day, ¹⁾
„	„	1065	bei Gegenwart v. Luft	„	dieselben
„	„	1083		„	Roberts-Austen, ²⁾
„	„	1080 ± 0,5°		„	J. K. Clement, ³⁾
mit Spuren Al	„	1100,	nahebei	„	Curry, ⁴⁾
reines Cu	„	1083		„	Rudolf ⁵⁾
mit 0,064% Fe und 0,002 S }	„	1062,6 ± 08°		„	Day u. Sosmann, ⁶⁾
reines Cu	„	1083		„	Waidner-Burgess, ⁷⁾
Kupfer	„	1085		„	E. Tiede u. E. Birn- bräuner. ⁸⁾

Der Erstarrungspunkt liegt nach C. T. Heycock und F. H. Neville⁹⁾ bei 1081°; Gegenwart kleiner Mengen von Blei, Zink oder Zinn machen die Schmelze dünnflüssiger. Nach E. Dejean¹⁰⁾ liegt der Erstarrungspunkt bei 1085°.

Kupfer zeigt nach W. C. Roberts-Austen¹¹⁾ Überschmelzung, wobei die Temperatur 2½° tiefer als der wahre Erstarrungspunkt sinkt.

Der Schmelzpunkt unter Luftabschluß ist höher wie der an der Luft, da im letzteren Falle sich Cu₂O bildet. Nach E. Dejean¹²⁾ wird der Erstarrungspunkt durch Cu₂O in der Weise herabgesetzt, daß er von 1085° für das reine Cu auf 1065° für das Eutektikum mit 4,5—5% Cu₂O sinkt. Nach E. Heyn¹³⁾ sinkt der Schmelzpunkt von 1102° bei Gegenwart von Cu₂O bis auf 1084°, steigt dann aber wieder, um bei 60% Cu₂O 1186° zu erreichen. Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung beträgt 869,3.

Siedepunkt. Die Angaben über die Lage des Siedepunkts von Kupfer gehen ziemlich auseinander. Während F. Krafft und L. Bergfeld¹⁴⁾ ca. 1600° als Siedepunkt angeben, liegt er nach Ch. Féry¹⁵⁾ bei 2100°, nach H. v. Wartenberg¹⁶⁾ über 2200°, nach Berechnungen von H. Moissan¹⁷⁾ bei 2240°.

Verdampfung. Bei gewöhnlichen Temperaturen untersuchte diese C. Zenghelis¹⁸⁾ durch Einwirkung des Dampfes auf Silberblech. In ganz trockenem Raume konnte er auch nach 2½ Jahren keine Einwirkung feststellen, dagegen konnte sie im feuchten Raum nach 3 Monaten in geringstem Ausmaße festgestellt werden. Nach W. Spring¹⁹⁾ ist die Verflüchtigung des Cu bei

¹⁾ L. Holborn u. Day, Wied. Ann. d. Phys. **68**, 817 (1899).

²⁾ Roberts-Austen nach Landolt-Börnstein, Tabellen 1912, 196.

³⁾ J. K. Clement, Phys. elektrochem. d. Metall-Ind. **5**, 321 (1907).

⁴⁾ B. L. Curry, J. Phys. Chem. II, 429 (1907).

⁵⁾ L. Rudolf, Z. anorg. Chem. **53**, 219 (1907).

⁶⁾ A. Day u. R. B. Sosmann, Am. Journ. **29**, 93, 161 (1910).

⁷⁾ Waidner-Burgess, Bull. Bur. Standart. **6** (1910).

⁸⁾ E. Tiede u. E. Birnbräuner, Z. anorg. Chem. **87**, 129 (1914).

⁹⁾ C. T. Heycock u. F. H. Neville, Ch. N. **71**, 33 (1895).

¹⁰⁾ E. Dejean, Bull. soc. d'encourag. p. l'industr. nat. Paris **3**, 149 (1906).

¹¹⁾ W. C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. London **63**, 450 (1898).

¹²⁾ E. Dejean, l. c.

¹³⁾ E. Heyn, Mitteil. kgl. techn. Versuchsanstalt Berlin 1900, 315; zitiert nach Kraut-Gmelin, l. c.

¹⁴⁾ F. Krafft u. L. Bergfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 254 (1905).

¹⁵⁾ Ch. Féry, Ann. chim. phys. **28**, 428 (1903).

¹⁶⁾ H. v. Wartenberg, Z. anorg. Chem. **56**, 320 (1907).

¹⁷⁾ H. Moissan, C. R. **141**, 855 (1905).

¹⁸⁾ C. Zenghelis, Z. f. phys. Chem. **57**, 91 (1907).

¹⁹⁾ W. Spring, Z. f. phys. Chem. **15**, 77 (1894).

ca. 400° merkbar; beim Verdampfen von Zink, das an metallischem Kupfer durch Bildung einer gelbbraunen Legierung erkannt werden konnte, hatte sich bei dieser Temperatur auch am Zink ein bräunlicher Anflug gebildet.

Nach den Untersuchungen von F. Krafft,¹⁾ zeigte Kupfer bei 1315° langsame, wenn auch recht deutliche Verdampfung; im Vakuum begann die wahrnehmbare Verdampfung schon bei 1090°, erst bei 1500—1600° vermutet er Sieden im Vakuum.

Nach späteren Untersuchungen konnten F. Krafft und L. Bergfeld²⁾ den Beginn der Verdampfung im Vakuum bei 960° feststellen. Auch E. Tiede und E. Birnbräuner³⁾ geben 950° als Verdampfungspunkt an.

Über Verdampfung durch Einwirkung elektrischer Ströme machten Angaben: C. Despretz,⁴⁾ W. v. Siemens u. W. Huntington,⁵⁾ H. Moissan,⁶⁾ J. Violle.⁷⁾

Wärmeleitungsfähigkeit. Nach L. Lorenz⁸⁾ ist dieselbe bei 0° $k = 0,7198$, bei 100° = 0,7226. Nach einer anderen⁸⁾ Methode ermittelt, kam L. Lorenz zu den Zahlen $k_0 = 0,7198$ und $k_{100} = 0,7226$; doch hält L. Lorenz erstere Werte für die genaueren. F. Weber⁹⁾ fand 0,8190.

Für die relative Leitungsfähigkeit fand G. Poloni,¹⁰⁾ wenn die des Silbers mit 100 angenommen wird, den Wert von 104,7 bei 17,5°.

G. Kirchhoff und G. Hansemann¹¹⁾ untersuchten die Temperaturleitungsfähigkeit a , die definiert wird, a ist die Leitungsfähigkeit, dividiert durch das Produkt aus der spezifischen Wärme in die Dichtigkeit, bezogen auf Millimeter und Sekunde als Einheiten. ϑ = Temperatur in Celsius.

ϑ	beobachtet	a berechnet
21,4	50,77	51,13
23,2	51,02	51,19
25,0	51,29	51,24
27,1	51,40	51,30
13,3	51,02	50,90
14,2	50,75	50,92
14,9	51,26	50,94
15,1	51,05	50,95
15,1	51,31	50,95

Daraus ergibt sich $a = 50,95 + 0,029 (\vartheta - 15)$.

Für die Wärmeleitungsfähigkeit bekommt man nach der oben angegebenen Definition von a bei 15° den Wert 41,52.

Vgl. über die Wärmeleitungsfähigkeit von Cu auch die Arbeiten von P. G. Tait¹²⁾ und A. Crichton Mitchell.¹³⁾

¹⁾ F. Krafft, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1706 (1903).

²⁾ F. Krafft u. L. Bergfeld, ebenda **38**, 261 (1905).

³⁾ E. Tiede u. E. Birnbräuner, Z. anorg. Chem. **87**, 129 (1917).

⁴⁾ C. Despretz, C. R. **48**, 362 (1858).

⁵⁾ W. Huntington, Ch. N. **46**, 163 (1882).

⁶⁾ H. Moissan, C. R. **116**, 420 (1893); **141**, 855 (1905).

⁷⁾ J. Violle, C. R. **141**, 1188 (1905).

⁸⁾ L. Lorenz, Wied. Ann. **13**, 439 (1881); **13**, 598 (1881).

⁹⁾ F. Weber, Züricher Vierteljahrsschr. **25**, 184 (1880).

¹⁰⁾ G. Poloni, Rend. Lomb. **15**, 12 (1882); nach Wied. Ann. Beiblätter **7**, 34 (1883).

¹¹⁾ G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. **13**, 417 (1881).

¹²⁾ P. G. Tait, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1878, 717. Ref. Wied. Ann. Beibl. **4**, 542 (1880).

¹³⁾ A. Crichton Mitchell, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1887, 535. Ref. Wied. Ann. Beibl. **12**, 522 (1888).

W. Schaufelberger¹⁾ fand in absoluten elektromagnetischen Einheiten an reinem Kupfer für das Wärmeleitungsvermögen

aus stationärem Temperaturzustand	0,9480 (C.G.S.)
aus variablem „	0,9382 (C.G.S.)

E. Grüneisen²⁾ arbeitete mit als völlig rein festgestelltem Cu, er erhielt nach zwei Methoden, von denen die erste die genauere ist:

	für das Wärmeleitungsvermögen:		für das Temperaturleitungsvermögen:
	λ		$k_{18} = \sqrt{\frac{\lambda}{c \cdot \delta}}$
I.	0,934		1,07
II.	0,943		1,08

c ist die spezifische Wärme unter Zugrundelegung der Grammkalorie (18°), δ ist die Dichte.

Zu einem ähnlichen Werte war schon früher K. Ångström³⁾ gekommen. Nach W. Jäger und H. Diesselhorst⁴⁾ ist an zwei Kupferstäben:

	λ bei 18°	λ bei 100°
I.	0,876	0,857
II.	0,914	0,902

Nach R. Wallace Stewart⁵⁾ gilt für Cu die Formel für das Temperaturleitvermögen:

$$k_t = 1,10 (1 - 00053 t).$$

J. H. Gray⁶⁾ fand für drei Versuche zwischen 97° und 10° C für das Wärmeleitvermögen:

I.	$\lambda = 0,9594$
II.	$\lambda = 0,88838$
III.	$\lambda = 0,3497.$

Sehr genaue Messungen, was die Apparatur betrifft, hat in neuester Zeit W. Meissner⁷⁾ an zwei Kupfersorten ausgeführt:

Cu I: elektrolytischer Draht (Siemens und Halske)

$D_m = 0,1001$ cm; $\lambda_0 = 3,92$ Watt cm⁻¹ Grad⁻¹ = 0,938 g-Cal cm⁻¹ Grad⁻¹ sec⁻¹;
 $\lambda_{18} = 3,90$ Watt cm⁻¹ Grad⁻¹.

T	$10^8 \frac{\lambda}{\alpha}$	$10^8 \frac{\lambda}{\alpha T}$
374,7	873	2,33
293,7	661	2,25
273,1	610	2,23
90,7	143	1,58
20,7	7,3	0,35

¹⁾ W. Schaufelberger, Ann. d. Phys. 7, 628 (1901).

²⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 3, 43 (1900).

³⁾ K. Ångström, Pogg. Ann. 114, 519 (1861).

⁴⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst, Sitzber. Berliner Ak. 38, 719 (1899).

⁵⁾ R. Wallace Stewart, Proc. Roy. Soc. London 53, 151 (1893).

⁶⁾ J. H. Gray, ebenda 56, 202 (1894).

⁷⁾ W. Meissner, Ann. d. Phys. 47 1036 (1915).

Cu II: elektrolytisches, zu Draht ausgezogenes Kupfer.
 $D_m = 0,1000 \text{ cm}$; $\lambda_0 = 3,85 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} = 0,92 \text{ g Cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$;
 $\lambda_{18} = 3,83 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$.

T	$10^8 \frac{\lambda}{\alpha}$	$10^8 \frac{\lambda}{\alpha T}$
374,6	876	2,34
298,3	675	2,26
273,1	612	2,24
91,4	145	1,59
21,5	32,0	1,49

Dabei ist D_m der mittlere Durchmesser des Stäbchens, λ_0, λ_{18} thermische Leitfähigkeit bei 0° und 18° C , T die Temperatur in absoluter Zählung.

Vgl. auch die Werte bei der elektrischen Leitfähigkeit S. 30.

Nach A. Berget¹⁾ beträgt der mittlere Wärmeleitungskoeffizient zwischen 0° und 31° 1,0405.

Über den Einfluß von fremden Beimengungen (Legierungen) auf die Wärmeleitfähigkeit, siehe bei A. Rietzsch²⁾ und E. Grüneisen³⁾ und auch J. H. Gray,⁴⁾ letzterer fand für unreines Cu z. B. $\lambda = 0,3198$. A. Rietzsch untersuchte den Einfluß von As und P.

Ausdehnung durch die Wärme. Nach H. Fizeau⁵⁾ beträgt der mittlere Ausdehnungskoeffizient bei 40° 0,00017. Zwischen 0 und 100° beträgt die Vergrößerung der Längeneinheit 0,001708 für gediegenes Kupfer vom Lake Superior, während sie nach ihm für künstlich erhaltenes Kupfer 0,001869 beträgt.

Nach J. Zakrzewski⁶⁾ ergaben sich durch Messungen mittels Okularmikrometer am Mikroskop folgende Werte für den linearen Ausdehnungskoeffizienten α :

Temperaturintervall:	$\alpha \cdot 10^8$
+100 und +25	1753
+ 25 " 0	1699
0 " -78	1602
- 78 " -103	1516

W. Voigt⁷⁾ fand für den linearen Ausdehnungskoeffizienten bei 20° $\alpha = 0,0001669$. Vgl. auch Angaben von Fr. Wehrenfennig⁸⁾ an Draht und solche von H. Le Chatelier.⁹⁾

F. Henning¹⁰⁾ fand für die lineare Ausdehnung, gemessen in Millimetern von 1 m langen Stäben zwischen:

+ 16° und - 191°	- 2,917
+ 16 " + 250	4,011
+ 16 " + 375	6,335
+ 16 " + 500	8,784
+ 16 " + 625	11,360

¹⁾ A. Berget, C. R. 106, 227 (1888); vgl. auch Wied. Ann. 13, 158 u. 299 (1889).

²⁾ A. Rietzsch, Ann. d. Phys. 3, 403 (1900).

³⁾ E. Grüneisen, l. c.

⁴⁾ J. H. Gray, l. c.

⁵⁾ H. Fizeau, C. R. 68, 1125 (1869).

⁶⁾ J. Zakrzewski, Wied. Ann. Beibl. 14, 491 (1890).

⁷⁾ W. Voigt, Göttinger Ges. Wiss. 1893, 177. Ref. Wied. Ann. Beibl. 49, 697 (1893).

⁸⁾ Fr. Wehrenfennig, Wied. Ann. Beibl. 11, 22 (1887).

⁹⁾ H. Le Chatelier, C. R. 108, 1097 (1889).

¹⁰⁾ F. Henning, Ann. d. Phys. 22, 638 (1907).

Den Einfluß von Druck und Temperatur auf die Ausdehnung durch Wärme untersuchte E. Grüneisen¹⁾ und gab folgende Werte, die er aus seinen Kompressibilitätsversuchen ableitete, wobei α = mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient:

Druck kg/cm ² in Atm.	10 ⁶ × $\bar{\alpha}$ zwischen −190° und +17°	10 ⁶ × $\bar{\alpha}$ zwischen +17° und +100°
1	14,18	16,36
1000	14,09	16,25

Nach C. L. Lindemann²⁾ beträgt der lineare Ausdehnungskoeffizient α :

zwischen 85,8 und 292,4	$\alpha \cdot 10^6 = 124$
80,3 „ 90,0	$\alpha \cdot 10^6 = 75$
20,4 „ 80,5	$\alpha \cdot 10^6 = 49$

Nach der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt³⁾ ist die Längenausdehnung durch Wärme 2917×10^{-6} zwischen -191° und $+16^\circ$ für die Längeneinheit.

In neuester Zeit zeigte C. Benedicks,⁴⁾ daß ein massiver Cu-Zylinder und ein Bündel Cu-Drähte von gleichem Gesamtquerschnitt, die das gleiche elektrische Leitungsvermögen besitzen, verschiedenes thermisches Leitungsvermögen zeigen; das Bündel leitet schlechter als der massive Zylinder. C. Benedicks nimmt an, daß in einem homogenen ungleichmäßig erwärmten Metall starke elektrische Ströme auftreten⁵⁾; diese Ströme wurden am Kupfer direkt nachgewiesen und ergaben sich in einer für einen inversen Effekt des Thomsonschen Effekts entsprechenden Größenordnung.

Spezifische Wärme: Die Zahlen für die mittlere spezifische Wärme hat K. Schulz⁶⁾ zusammengestellt. Im nachstehenden seien die wichtigsten Werte tabellarisch wiedergegeben.

Material	c	Temperaturintervall zwischen	Autor
3 mm dicke Stäbchen ausgeglüht, nur Spuren von Beimengungen	0,09515	+ 98 und + 16—18°	V. Regnault, ⁷⁾
Dasselbe. . . .	0,09331	+ 15 und + 100°	
„ „	0,09483	+ 16 und + 172°	} M. E. Bède ⁸⁾
„ „	0,09680	+ 17 und + 274°	
käuflicher Kupferdraht . .	0,0930	+ 20 und + 50°	} H. Kopp ⁹⁾
„ „	0,08988	− 20 und + 20°	
„ „	0,09169	+ 20 und + 78°	} L. Lorenz ¹⁰⁾
„ „	0,09319	+ 20 und + 131°	

¹⁾ E. Grüneisen, ebenda **33**, 76 (1910).

²⁾ C. L. Lindemann, Physikal. Ztschr. **12**, 1199 (1911).

³⁾ Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Tätigkeitsber.; Ztschr. f. Instrumentenk. **27**, 115 (1907).

⁴⁾ C. Benedicks, C. R. **163**, 751 (1916) nach Chem. ZB. **88**, I, 473 (1917).

⁵⁾ Derselbe, C. R. **156**, 1526 (1913).

⁶⁾ K. Schulz, Fortschritte d. Min. etc. Bd. **2** u. **3**, 1912 u. 1913.

⁷⁾ V. Regnault, Ann. chim. phys. **73**, 5 (1840 Pogg. Ann. **51**, 44 und 213 (1840).

⁸⁾ M. E. Bède, Mém. couronnés et Mém. d. Savants Étrangers publ. Acad. Roy. **27** (1855—1856).

⁹⁾ H. Kopp, Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. 3. Suppl.-Bd., 1864 und 1865.

¹⁰⁾ L. Lorenz, Wied. Ann. d. Phys. **13**, 422 (1891).

Material	c	Temperaturintervall zwischen	Autor
käuflicher Kupferdraht	0,09360	+ 17 und + 99°	A. Naccari ¹⁾
" "	0,09389	+ 21 und + 171°	
" "	0,09514	+ 19–22 und + 247–255°	
" "	0,09570	+ 21 und + 319–324°	
" "	0,104	+ 0 und + 360°	
" "	0,104	+ 320 und + 380°	
" "	0,125	+ 360 und + 580°	
" "	0,125	+ 560 und + 600°	
" "	0,09	+ 580 und + 780°	
" "	0,09	+ 740 und + 800°	
" "	0,118	+ 780 und + 1000°	Le Verrier ²⁾
mit 1,2‰ Sn; 1,2‰ Au mit 0,05‰ Sn; Spuren anderer Metalle . . .	0,093392	15 und 100°	
nahezu rein	0,093045		A. Bartoli und E. Stracciati ³⁾
" "	0,09471	+ 22 und + 100°	F. A. Watermann ⁴⁾
" "	0,094	+ 100 und + 18°	
enthält 0,5% Sb u. Ag	0,0883	+ 18 und – 79°	U. Behn ⁵⁾
" "	0,0716	– 79 und – 186°	
" "	0,0970	+ 23 und + 100°	C. C. Trow- bridge ⁶⁾
" "	0,0868	+ 11 und – 181,4°	
rein, i. Stangen gegossen	0,09232	+ 15 und + 100°	W. A. Tilden ⁷⁾
rein	0,0800*	Zimmertemperatur und Siedetemp. des Sauerstoffs	
" "	0,0798**		H. E. Schmitz ⁸⁾
99,91% Cu, 0,02 Fe	0,0925	+ 17 und + 100°	
" "	0,0880	+ 17 und – 79°	H. Schimpff ⁹⁾
" "	0,0786	+ 17 und – 190°	
mit geringen Ver- unreinigungen	0,09510***	+ 15 und + 238°	A. Magnus ¹⁰⁾
	0,09575***	+ 15 und + 338°	
Handelsreine Substanz	0,0789	+ 21 und – 188,3°	Th. W. Richards u. F. G. Jackson ¹¹⁾
	0,0789	+ 19,9 und – 188,6°	
Abgedrehter käuflicher Kupferstab	0,09155	+ 21,6 und + 2,4°	F. A. Lindemann ¹²⁾
" "	0,0720	– 189,8 und – 83,1°	
" "	0,0878	0 und – 76,6°	F. Koref ¹³⁾
" "	0,0928	18 und 100°	
99,91% Cu, 0,02 Fe Arbeitsmaterial von H. Schimpff ⁹⁾	0,0940	18 und 200°	P. Schübel ¹⁴⁾
	0,0954	18 und 300°	
	0,0956	18 und 400°	
	0,1006	18 und 500°	
	0,1022	18 und 600°	

*) Berechnet mit Temperaturmessung durch Wasserstoffskala.

***) Von " K. Schulz (l. c.) berechnet.

*) Berechnet mit Temperaturmessung durch Quecksilberskala.

¹⁾ A. Naccari, Atti R. Ac. Torino **23**, 107 (1887–1888).

²⁾ Le Verrier, C. R. **114**, 907 (1892).

³⁾ A. Bartoli u. E. Stracciati, Rendic. Ist. Lombardo **28**, 524.

⁴⁾ F. A. Watermann, Phil. Mag. [5] **40**, 413 (1895).

⁵⁾ U. Behn, Wied. Ann. d. Phys. **66**, 237 (1898).

⁶⁾ C. C. Trowbridge, Science **8**, 6 (1898).

⁷⁾ W. A. Tilden, Proc. Roy. Soc. London **66**, 244 (1900).

⁸⁾ H. E. Schmitz, ebenda **72**, 177 (1904).

⁹⁾ H. Schimpff, Z. f. phys. Chem. **71**, 257 (1910).

¹⁰⁾ A. Magnus, Ann. d. Phys. [4] **31**, 597 (1910).

¹¹⁾ Th. W. Richards u. F. G. Jackson, Z. f. phys. Chem. **70**, 414 (1910).

¹²⁾ F. A. Lindemann, Inaug.-Dissertation, Berlin 1911; siehe auch W. Nernst, F. Koref, F. A. Lindemann, Sitzber. Berliner Ak. 1910, 247.

¹³⁾ F. Koref, Ann. d. Phys. **36**, 49 (1911). ¹⁴⁾ P. Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 95 (1914).

Über die mittlere spezifische Wärme siehe auch die Arbeiten von H. Tomlinson,¹⁾ L. Schütz,²⁾ W. Voigt,³⁾ und H. Thirring.⁴⁾

Die wahre spezifische Wärme ist nach A. Naccari⁵⁾ für einige Temperaturen:

bei 17°	0,09245
„ 50	0,09316
„ 100	0,09422
„ 150	0,09528
„ 200	0,09634
„ 250	0,09740
„ 300	0,09846

Bei einigen hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes fand F. Glaser⁶⁾:

bei 1005°	0,10884
„ 1086	0,152810

Nach Berechnungen von H. Schimpff⁷⁾ und P. Schübel⁸⁾ beträgt die wahre spezifische Wärme:

H. Schimpff		P. Schübel	
bei - 150°	0,0674	bei + 50°	0,0924
„ - 100	0,0783	„ + 100	0,0940
„ - 50	0,0862	„ + 200	0,0966
„ - 0	0,0910	„ + 300	0,0993
„ + 50	0,0928	„ + 400	0,1014
		„ + 500	0,1043
		„ + 600	0,1080

Nach E. H. Griffiths und E. Griffiths⁹⁾ beträgt die spezifische Wärme bei t° (zwischen 0 und 97,5°):

$$S_t = 0,09088 (1 + 0,0005431 \cdot t - 0,00000088 \cdot t^2).$$

Die spezifische Wärme bei ca. 50° absolut ist nach Bestimmungen von J. Dewar¹⁰⁾ 0,0245.

U. Behn¹¹⁾ bestimmte die mittlere Atomwärme

zwischen + 100 bis + 18° mit	6,0
„ + 18 „ - 79° „	5,6
„ - 79 „ - 186° „	4,5

1) H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. London **37**, 107 (1884).
 2) L. Schütz, Wied. Ann. d. Phys. **46**, 177 (1892).
 3) W. Voigt, ebenda **49**, 709 (1893).
 4) H. Thirring, Phys. Ztschr. **14**, 867 (1913).
 5) A. Naccari, Atti d. R. Acad. Torino **23**, 107 (1887—1888).
 6) F. Glaser, Metallurgie, Halle a. d. S. **1**, 125 (1904).
 7) H. Schimpff, Z. f. phys. Chem. **71**, 281.
 8) P. Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 100 (1914).
 9) E. H. Griffiths u. E. Griffiths, Proc. Roy. Soc. London **88**, 549 (1913). Ref. Chem. ZB. 1913, II, 928.
 10) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London **89**, 158 (1913).
 11) U. Behn, Ann. d. Phys. **66**, 242 (1898).

Für die wahre Atomwärme des Kupfers fand H. Schimpff¹⁾ und P. Schübel²⁾:

H. Schimpff		P. Schübel	
bei - 150°	4,29	bei + 50°	5,88
" - 100	4,98	" + 100	5,98
" - 50	5,48	" + 200	6,14
" 0	5,79	" + 300	6,32
" + 50	5,90	" + 400	6,45
		" + 500	6,63
		" + 600	6,87

Für die mittlere Atomwärme fand H. Schimpff:

zwischen 17 und 100°	5,88
" 17 und - 79	5,60
" 17 und - 190	5,00

T. W. Richards und F. G. Jackson³⁾ gaben an:

zwischen - 20 und 188°	5,01
" + 20 und - 188	5,9

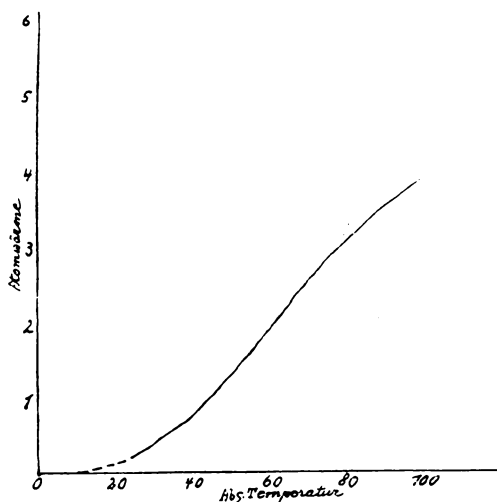


Fig. 12. Atomwärme nach Nernst.

W. Nernst⁴⁾ hat an einem Kupferblock, der 294,6 g schwer war und aus sog. Elektrolytkupfer bestand, die Atomwärme ermittelt. In folgender Tabelle ist T die Temperatur in absoluter Zählung, WC die Wärmekapazität der Substanz, E die verwendete Energie und AW die Atomwärme.

¹⁾ H. Schimpff, Z. f. phys. Chem. **71**, 295 (1910).

²⁾ P. Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 108 (1914).

³⁾ F. G. Jackson, Z. f. phys. Chem. **70**, 446 (1910).

⁴⁾ W. Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 411 (1911).

<i>T</i>	<i>E</i>	<i>WC</i>	<i>AW</i>
88	31,6	15,64	3,38
87	33,5	15,55	3,36
87	33,5	15,25	3,30
33,4	14,02	2,48	0,538
27,7	8,08	1,50	0,324
23,5	4,15	1,03	0,223

Nach J. Dewar¹⁾ beträgt die Atomwärme für ca. 50° absoluter Zählung 1,56. W. Nernst²⁾ gab eine Kurve für die Atomwärme bei tiefen Temperaturen nach seinen Bestimmungen der spezifischen Wärme. Fig. 12.

Die Berechnung der Atomwärmen bei konstantem Volumen (im Gegensatz zu den gewöhnlich angegebenen bei konstantem Druck) führte P. Schübel³⁾ zu folgenden Zahlen:

bei -100°	bei 0°	bei 100°	bei 200°	bei 300°	bei 400°
4,88	5,54	5,68	5,74	5,78	5,78
bei 500°	bei 600°				
5,77	5,78				

Elektrische Leitfähigkeit. Kupfer ist ein besserer Elektrizitätsleiter als Platin und Eisen. Es ist das beste Material der praktischen Elektrizitätsleitungen.

Es seien einige Angaben der Leitfähigkeit nach einer tabellarischen Zusammenstellung in Landolt-Börnsteins⁴⁾ Tabellen gegeben. Die Zahlen sind die reziproken Werte des in Ohm ausgedrückten Widerstandes von einem Zentimeterwürfel der Substanz, für Quecksilber bei 0° = 1,063 × 10⁴.

Material		Leitfähigkeit	Autor
rein	$\left\{ \begin{array}{l} \text{bei } -206^{\circ} \\ \text{'' } -78 \\ \text{'' } 0 \\ \text{'' } +98 \\ \text{'' } +205 \end{array} \right.$	696,3 × 10 ⁴	} J. Dewar u. J. A. Flemming, ⁵⁾
		97,62	
		64,06	
		45,08	
		34,24	
weich	0	64,0	} J. W. Swan u. J. Rhodin, ⁶⁾
hart	0	62,4	
Stab	+ 18	57,2	} W. Jäger u. H. Diesselhorst, ⁷⁾
"	+ 100	43,5	
Draht	18	55,3	
"	100	41,4	
"	18	57,4	E. Grüneisen, ⁸⁾
hart	18	58,6	} T. E. Fitzpatrick, ⁹⁾
geglüht	18	60,1	
Normalkupfer	15	60,0	Verband deutscher Elektrotechniker.

¹⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London **89**, 158 (1913).
²⁾ W. Nernst, Sitzber. preuß. Ak. d. W. 1911, I, 308.
³⁾ P. Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 114 (1914).
⁴⁾ Landolt-Börnsteins Tabellen, Berlin 1912, 1073.
⁵⁾ J. Dewar u. J. A. Flemming, Phil. Mag. **36**, 271 (1893).
⁶⁾ J. W. Swan u. J. Rhodin, Proc. Roy. Soc. London **56**, 64 (1894); Natur **50**, 165 (1894).
⁷⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. P. T. R. **3**, 269 (1900); Sitzber. Berliner Ak. **38**, 719 (1899).
⁸⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **3**, 43 (1900).
⁹⁾ T. E. Fitzpatrick, Brit. Ass. Rep. Oxford 1894, 131.

Genauere Messungen des spezifischen Widerstandes innerhalb eines ziemlich großen Temperaturbereiches stellte G. Niccolai¹⁾ an:

Temperatur	Widerstand in elektromagnetischen Einheiten
bei 400 ⁰	4093
" 375	3941
" 350	3797
" 325	3659
" 300	3512
" 275	3322
" 250	3207
" 225	3045
" 200	2888
" 175	2730
" 125	2403
" 100	2249
" 75	2083
" 50	1921
" 25	1759
" 0	1577
" - 25	1418
" - 50	1251
" - 75	1057
" - 100	904
" - 125	733
" - 150	558
" - 175	391
" - 189	302

Der Widerstand des Kupfers würde oberhalb 273 auf 0 sinken, während für Al, Ag, Fe, Mg, Ni, Cu, Pb, Pt der Widerstand beim absoluten Nullpunkte zwar sehr klein, aber nicht 0 werden würde.

Gleich der thermischen Leitfähigkeit hat bei sehr genau arbeitender Apparatur in neuester Zeit W. Meissner²⁾ Messungen angestellt; die beiden S. 23 angegebenen Kupferarten ergeben folgende Werte:

Cu I.		
T	r	$10^8 \frac{\lambda}{\kappa}$
374,7	1,438	873
293,7	1,089	661
273,1	1,—	610
90,7	0,1867	143
20,7	0,0026	7,3

$$\rho_0 = 1,552 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}; \quad \rho_{18} = 1,67 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}; \quad \kappa_0 = 64,4 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1};$$

$$\kappa_{18} = 59,8 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

¹⁾ G. Niccolai, Atti. R. Acc. d. Linc. Rendiconti 16, I, 906 (1907). Ref. Chem. ZB. 1907, II, 514.

²⁾ W. Meissner, Ann. d. Phys. 47, 1036 (1915).

Cu II.		
T	r	$10^8 \frac{\lambda}{\kappa}$
374,6	1,435	876
298,3	1,107	675
273,1	1,—	612
91,4	0,1976	145
21,5	0,0118	32,0

$$\varrho_0 = 1,59 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}; \quad \varrho_{18} = 1,71 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}; \quad \kappa_0 = 62,9 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1};$$

$$\kappa_{18} = 58,4 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}.$$

Dabei ist: ϱ_0, ϱ_{18} spezifischer elektrischer Widerstand bei 0° und 18°C ; κ_0, κ_{18} elektrische Leitfähigkeit bei 0° und 18°C ; T die Temperatur in absoluter Zählung; r Widerstand zwischen den Stromzuführungsscheiben auf den Wert 1 bei 0°C bezogen.

Vgl auch die Werte bei der thermischen Leitfähigkeit S. 23.

H. Schimank¹⁾ fand für Kupferdraht für einige Temperaturen absoluter Zählung die folgenden Widerstände ($W_0 = 0,0169 \text{ Ohm}$).

T	$\frac{W_t}{W_0}$
273,09	1,000
195,2	0,6662
80,2	0,1578
20,2	0,0177

Der spezifische Widerstand beträgt nach K. Bädeker²⁾ in absoluten Werten für Zimmertemperatur: 0,0000017.

Den Einfluß der Stromdichte auf den Leitungswiderstand von Cu-Draht hat H. Götz³⁾ untersucht und er fand, daß bei liiertem Material der Widerstand bei wachsender Stromdichte erst sinkt, dann wieder die Ausgangswelle erreicht und sie dann überschreitet.

Über den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von Kupfer siehe u. a. bei J. H. Dellinger.⁴⁾

Einfluß von Erwärmen auf die Leitfähigkeit. J. Bergmann⁵⁾ fand für 3 gewalzte Kupferplatten die unter λ (die aus den Induktionswerten berechnete Leitungsfähigkeit bezogen auf Hg von 0° als Einheit) angeführten Werte; nach dem einstündigen Erhitzen auf 300° ergaben sich die Werte unter λ_1 :

	λ	λ_1	Steigerung der Leitfähigkeit in Proz.
A	52,79	54,71	3,63
B	53,01	54,32	2,47
C	54,29	54,85	1,03

Die Ursache dieser Steigerung erblickt J. Bergmann in der Erlangung der kristallinen Struktur des Materials durch das Erhitzen.

¹⁾ H. Schimank, Ann. d. Phys. **45**, 720 (1914).

²⁾ K. Bädeker, Ann d. Phys. **22**, 765 (1907).

³⁾ H. Götz, Programm d. K. Kreisrealschule Augsburg 1885/86. Ref. Beibl. Wied. Ann. **10**, 709 (1886).

⁴⁾ J. H. Dellinger, Journ. Franklin Inst. **170**, 213 (1910).

⁵⁾ J. Bergmann, Wied. Ann. **36**, 783 (1889).

An elektrolyt. Kupfer ergaben sich für 4 Platten folgende Werte:

	λ	λ_1	Steigerung in Proz.
A	53,45	55,44	3,72
B	52,95	54,63	3,17
C	50,96	53,88	5,73
D	50,38	52,87	4,94

Die Verringerung des Widerstandes durch Glühen fanden auch G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm¹⁾ bei ihren ausgedehnten Versuchen über die Veränderung des spezifischen Gewichts (s. S. 14). Kupferdraht von 4,25 m Länge und 0,27 mm Dicke ergab:

	Widerstand, reduziert auf 0°
Kupfer hart	1,00953
Kupfer mit einem Strom von 15 Amp. geglüht, weich . .	1,00321
	<hr/>
	Abnahme 0,63 %

Nicht unerwähnt sollen Versuche von A. Matthiesen und von A. Bose²⁾ sein, die die Änderung der Leitfähigkeit eines Drahtes, der längere Zeit auf 100° erhitzt worden war, bestimmten.

Elektrisches Leitvermögen	Draht 1 bei 0°	Draht 2 bei 0°	Draht 3 bei 0°
Vor Erwärmung	99,526	100,021	100,327
Nach 1 Tag bei 100°	99,943	99,971	100,461
Nach 2 Tagen bei 100	101,097	100,268	100,563
" 3 " " 100	101,418	100,524	100,545
" 4 " " 100	101,671	100,656	100,708
" 5 " " 100	101,622	101,075	100,649
" 6 " " 100	—	101,230	100,705
" 7 " " 100	—	101,469	—

F. Credner³⁾ hat die Abhängigkeit der Widerstandsänderung gezogener Drähte von der Dauer und der Höhe der Erwärmung untersucht und Angaben über Strukturänderungen gemacht. Zunächst arbeitete er mit einem Draht vom Durchmesser 0,23 mm. Fig. 13 gibt die Resultate graphisch wieder. Das Abfallen des Widerstandes bei konstanter Temperatur erfolgt um so schneller je höher die Temperatur war. Bei einer Temperatur über 375° aber tritt zuerst starke Abnahme, dann aber eine Zunahme des Widerstandes ein. Die Widerstandsbestimmung wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Bei sukzessiver Erwärmung und einer Dauer der Erwärmung von 3 Minuten nimmt der kalt gemessene Widerstand von Kupferdraht (gearbeitet wurde mit einem Draht vom Durchmesser 0,5 mm, der auf 0,3 mm gezogen wurde, erhitzt wurde in Stickstoff) bei ca. 450° ein Minimum an. Nach F. Credner setzt bei dieser Temperatur die Rekrystallisation der Kristall-

¹⁾ G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, Z. anorg. Chem. **46**, 290 (1905).

²⁾ Zitiert nach E. Cohen u. W. D. Helderman, Z. f. phys. Chem. **87**, 419 (1914).

³⁾ F. Credner, Z. f. phys. Chem. **82**, 457 (1913).

individuen ein, die durch das Drahtziehen in ihrem Äußeren verändert wurden, dadurch entstehen Lücken, die den Widerstand erhöhen. Die durch Torsion oder Biegung hervorgebrachte Widerstandszunahme bleibt beim Erwärmen des Drahtes im wesentlichen bestehen; bei F. Credners Versuch betrug sie 2,5%, die Erwärmung bis 520°. Die durch Ziehen des Drahtes bedingte Widerstandszunahme verschwindet aber durch Erwärmen (natürlich nach dem Erwärmen gemessen, es handelt sich ja dabei immer um Zustände größerer Dauer). Die Erwärmung betrug 450°. F. Credner weist auf das Irrige der Ansicht hin, daß bei der Bearbeitung des Metalles neue Phasen entstünden.

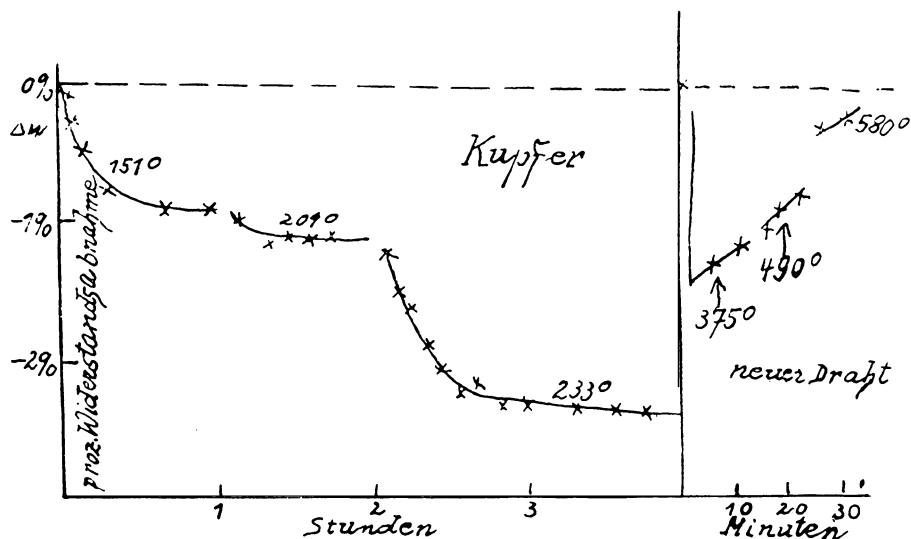


Fig. 13. Widerstandsbestimmungen nach F. Credner.

Über die Änderung des Widerstandes durch Erwärmen siehe auch bei C. S. M. Pouillet,¹⁾ A. Moussan,²⁾ E. Becquerel,³⁾ O. Chwolson.⁴⁾ (Siehe auch Literaturzusammenstellung bei F. Credner.)

Die Abhängigkeit des spezifischen Leitungswiderstandes von der Abnahme des Querschnittes beim Drahtziehen gaben H. Gevecke⁵⁾ und L. Addicks.⁶⁾ Die Resultate sind in der Fig. 14 nach einer Abbildung, die F. Credner⁷⁾ gab, dargestellt, die die Versuche der beiden zusammenfassen. Nach F. Credner verschwindet beim Erwärmen die Widerstandszunahme.

O. Chwolson⁸⁾ untersuchte die Wirkung des Druckes auf den elektrischen Leitungswiderstand von Kupferdraht (0,4 mm dick) und fand, daß bei 4° eine

1) C. S. M. Pouillet, Pogg. Ann. **15**, 92 (1829).
 2) A. Moussan, Neue Schweizer Zeitschr. **14**, 1 (1885).
 3) E. Becquerel, Ann. chim. phys. **17**, 253 (1846).
 4) O. Chwolson, Bull. Acad. Petersb. **23**, 465 (1877).
 5) H. Gevecke, Dissertation Darmstadt 1909.
 6) L. Addicks, Am. Inst. of electr. Eng. New York 20. Nov. 1903.
 7) F. Credner, l. c.
 8) O. Chwolson, Bull. Acad. St. Pétersb. **11**, 353 (1880). Ref. Wied. Ann. Beibl. **5**, 449 (1881).

relative Verminderung des Widerstandes bei 1 Atm. Druck um etwa 0,0000013 eintrat. Bei 17° C trat dagegen Vergrößerung des Widerstandes ein.

A. Sieverts¹⁾ untersuchte den Widerstand von Cu-Draht bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Gasen. Die Wasserstoffadsorption des Kupfers hat keinen Einfluß auf seine Leitfähigkeit. Nach A. Sieverts und E. Jurisch²⁾ löst ja Kupfer zwischen 400 und 1020° nur 0,006—0,16 tausendstel Prozent Wasserstoff. Nach längerem Glühen in SO₂ bei 800—900° hatte der Widerstand zugenommen, war aber durch nachträgliches Erhitzen im Wasserstoff wieder fast auf den Ausgangswert gesunken.

Der Draht war 700 cm lang und 0,50 mm dick.

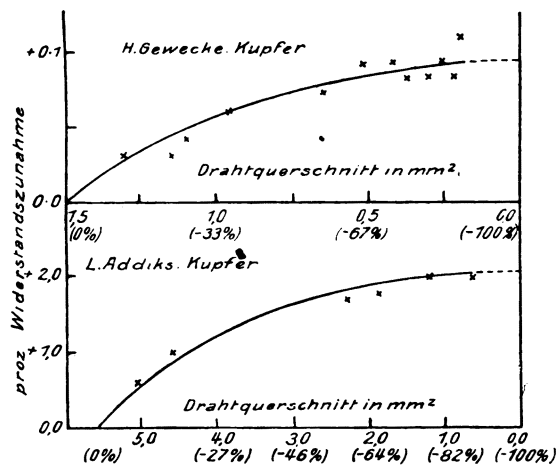


Fig. 14. Widerstandsmessungen nach H. Gevecke und L. Addicks.

Temperatur	In Wasserstoff	Nach dem Erhitzen in SO ₂	Mit H ₂ reduziert
770°	2,37	2,49	2,43
820	2,50	2,62	2,55
870	2,64	2,79	2,64
920	2,79	2,92	2,75

A. Sieverts glaubt, daß bei der Widerstandsteigerung in SO₂ das Porzellan sich an der Reaktion beteiligte.

Die Leitfähigkeit dünner, durch Kathodenzerstäubung gewonnener Schichten untersuchte A. Riede.³⁾

Die Spiegel waren durch Bestäubung hergestellt; der Bestäubungsstrom betrug 4 M.A.; die Spannung 1600 Volt, die Bestäubungsgeschwindigkeit 0,00485 mg cm⁻² min⁻¹.

¹⁾ A. Sieverts, Intern. Ztschr. f. Metallographie, Berlin **3**, 42 (1913).

²⁾ A. Sieverts u. E. Jurisch, Z. f. phys. Chem. **77**, 591 (1911).

³⁾ A. Riede, Ann. d. Phys. **45**, 881 (1915).

Bestäubungszeit Min.	Metallmenge mg cm ⁻²		Dicke μμ	Strom-Stärke M. A.	Flächen- Leitfähigkeit in Ohm ⁻¹	Spezifische Leitfähigkeit Ohm ⁻¹ cm ⁻¹
	beobacht.	berechnet				
30	0,141	0,145	167	200	2,87	1,72 · 10 ⁹
60	0,290	0,291	334	200	6,16	1,84
40	0,190	0,194	223	20	4,07	1,82
15	0,076	0,073	84	20	1,36	1,62
12	0,059	0,058	67	20	0,98	1,46
50	0,192	(0,242)	221	20	3,82	1,73
30	0,118	(0,145)	136	20	2,28	1,68
25	0,113	—	130	20	2,20	1,69
80	0,311	(0,388)	358	20	6,98	1,95
20	0,100	0,097	111	20	1,94	1,75
40	0,182	0,194	223	20	3,93	1,76
10	0,051	0,0485	56	20	0,797	1,42
5	—	0,0242	28	20	0,356	1,27
7	—	0,0339	39	20	0,513	1,32
2	—	0,0097	11,1	20	0,104	0,94
1	—	0,0048	5,6	20	0,030	0,54
² / ₃	—	0,0032	3,7	2	0,0026	0,070
¹ / ₂	—	0,0024	2,8	—	0,000	0,00
³ / ₂	—	0,0145	16,7	20	0,192	1,15
17	0,086	0,0825	95	20	1,61	1,70

Die Beziehungen zwischen Schichtdicke und Leitfähigkeit lassen sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$L = (16,7 x - 0,050) + (6,0 x - 0,261),$$

darin ist L die Flächenleitfähigkeit in Ohm⁻¹ und x die Dicke in mg cm⁻². Keine der Klammern kann negativ werden; ergibt sich ein negativer Wert, so ist sie 0 zu setzen. Bei Cu ist die erste Klammer bei allen Dicken größer als die zweite.

Durch fremde Beimengungen wird die Leitfähigkeit bedeutend verringert; das Cu ist in dieser Beziehung sehr empfindlich und es genügen ganz geringe Mengen anderer Metalle, um die Leitfähigkeit zu ändern.¹⁾ Untersucht wurde Cu mit einem Gehalt von As unter anderen durch W. M. Mordey, von Sb durch G. Kamensky²⁾ und L. Addicks,³⁾ von C durch A. Matthiessen und M. Holzmann,⁴⁾ von Al J. Dewar und J. A. Flemming,⁵⁾ von Mn K. Feussner und St. Lindeck.⁶⁾

Nach E. Müncker⁷⁾ erniedrigen P, Mn, Sn die Leitfähigkeit, und zwar P am stärksten von den 3 Elementen, Sn am geringsten.

H. Le Chatelier⁸⁾ gab folgende Verhältniszahlen, wenn die Leitfähigkeit von hartgezogenem Silberdraht = 100 gesetzt wird:

¹⁾ Vgl. J. Dewar u. J. A. Flemming, Phil. Mag. 34, 331 (1892).

²⁾ G. Kamensky, ebenda 17, 270 (1884).

³⁾ L. Addicks, Electr. Rev. London 58, 877 (1906).

⁴⁾ A. Matthiessen u. M. Holzmann, Pogg. Ann. 110, 222 (1860).

⁵⁾ J. Dewar u. J. A. Flemming, l. c.

⁶⁾ K. Feussner u. St. Lindeck, Abh. d. Phys.-Techn. Reichs-Anst. 2, 501 (1895).

⁷⁾ E. Müncker, Metallurgie 9, 185 (1912).

⁸⁾ H. Le Chatelier, Lum. électrique Paris 14, 130 (1884).

Die Leitfähigkeit von Cu	rein	betragt	93,08
" " " " mit Spur As	"	"	57,80
" " " " " 5,4% As	"	"	6,18
" " " " " Spur Zn	"	"	85,05
" " " " " 0,48% Fe	"	"	34,56
" " " " " 2,52% Sn	"	"	32,64
" " " " " 1,22% Ag	"	"	86,91
" " " " " 3,50% Au	"	"	65,36
" " " " " {0,29% Pb}	"	"	64,5
" " " " " {0,31% Sb}	"	"	

Arsen vermindert die Leitfähigkeit am bedeutendsten.

Über die bedeutende Erhöhung der Leitfähigkeit durch einen Borgehalt, wobei es als besonderer Vorteil anzusehen ist, daß das Bor mit dem Kupfer keine Verbindung eingeht, siehe E. Weintraub.¹⁾

Über den Einfluß von Druck auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer siehe bei B. Beckmann.²⁾

Thermoelektrische Eigenschaften. Kupfer ist thermoelektrisch stark negativ.

Die thermoelektrische Kraft gegen Blei haben J. Dewar u. J. A. Flemming³⁾ untersucht. Sie fanden die nachstehenden Werte in C.G.S.-Einheiten, wenn die eine Lötstelle 0°, die andere die unter 0 angegebene Temperatur hat:

θ	+100,1	+89,9°	+81,6°	+70,4°	+61°	+51,6°
EMK	+31590	+27520	+24500	+20860	+17850	+14320
	+41,3°	+37,3°	+33,3°	+24,1°	+23°	+16,1°
	+11540	+10060	+9120	+6200	+5780	+4190
	+12,3°	+8,8°	-5,9°	-9,1°	-19,7°	-35,2°
	+3610	+1985	-1770	-2630	-5070	-8830
	-66,5°	-80,8°	-85,9°	-104,7°	-129,9°	-155,2°
	-15970	-19240	-20300	-24180	-28550	-32980
	-178,7°	-189,9°	-196,3°	-196,4°	-205,1	
	-36620	-38320	-40050	-39920	-41350	

Gegen Platin beträgt die thermoelektrische Kraft in Millivolt, wenn die eine Lötstelle auf 0°, die andere sich auf 100° befindet:

0,72	nach W. Jaeger und H. Diesselhorst, ⁴⁾
0,73	" K. Noll, ⁵⁾
0,75	" E. Wagner, ⁶⁾
0,76	" H. W. Steele, ⁷⁾
0,76	" J. Dewar und J. A. Flemming. ⁸⁾

¹⁾ E. Weintraub, Journ. Ind. and Eng. Chem. **2**, 477 (1910).

²⁾ B. Beckmann, Phys. Zeitschr. **16**, 59 (1915) und **18**, 507 (1917).

³⁾ J. Dewar und J. A. Flemming, Phil. Mag. Journ. **40**, 109 (1895).

⁴⁾ W. Jaeger und H. Diesselhorst, Wiss. Abhand. d. Phys.-Techn. Reichs-Anst. **3**, 269 (1900).

⁵⁾ K. Noll, Wied. Ann. **53**, 874 (1894).

⁶⁾ E. Wagner, Ann. d. Phys. **27**, 955 (1908).

⁷⁾ H. W. Steele, Phil. Mag. **37**, 218 (1894).

⁸⁾ J. Dewar und J. A. Flemming, Phil. Mag. **40**, 95 (1895).

In neuester Zeit hat das thermoelektrische Verhalten gegen Blei E. Wietzel¹⁾ untersucht. In nachstehender Tabelle ist T die Temperatur in absoluter Zählung, E die elektromotorische Kraft in Mikrovolt:

Kupfer I (reines Kupfer von W. A. Kahlbaum).

T	261,5	256,8	246,7	234,9	208,0	199,3	191,4	180,6		
E	32,4	45,2	70,9	100,8	167,3	187,6	205,4	229,8		
T	170,0	158,6	142,9	140,3	127,0	97,1	80,7	73,0	36,1	20,4
E	252	276	306,7	312,3	339	398,7	431,9	448	520	541

Kupfer II (Haardrähte 0,2 mm von Hartmann und Braune).

T	213,1	209,6	198,6	121,9	107,9	79,7	71,75	68,2	65,9
E	159,5	167	201,4	346	371	431,7	447,1	453,8	458,6
				62,0	20,4	14,1			
				466,5	534	536,7			

Dann siehe über das thermoelektrische Verhalten des Kupfers gegenüber anderen Metallen unter anderen bei Martens,²⁾ Le Roux,³⁾ H. Jahn,⁴⁾ E. Lecher,⁵⁾ P. Czermak,⁶⁾ K. Rziha.⁷⁾

Über das Potential in verschiedenen Lösungen vgl. in Kraut-Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. 5, I, 648ff. (Heidelberg 1906). Die Literatur ist hier so ausgedehnt, daß nicht wie bei Silber die wichtigsten Autoren genannt werden können, sondern daß nur auf obige ausführliche Literaturzusammenstellung verwiesen werden kann.

Elektrochemisches Äquivalent. Ein elektrischer Strom von 1 Amp. scheidet in 1 Sek. nach Th. W. Richards, E. Collins und G. H. Heimrod⁸⁾ zwischen 0,00032915 und 0,00082925 g aus. Nach späteren⁹⁾ genaueren Untersuchungen beträgt das elektrochemische Äquivalent 0,00032929.

Adsorption und Einwirkung von Gasen.

Adsorption von Wasserstoff. Am eingehendsten hat sich mit der Adsorption des Wasserstoffs durch Kupfer A. Sieverts¹⁰⁾ beschäftigt. Die älteren Bestimmungen seien hier nach einer Zusammenstellung von A. Sieverts angeführt.

¹⁾ E. Wietzel, Ann. d. Phys. 43, 608 (1914).

²⁾ Martens, Dingl. Polytechn. Journ. 250, 515 (1883).

³⁾ Le Roux, C. R. 99, 842 (1884).

⁴⁾ H. Jahn, Wied. Ann. 34, 755 (1888).

⁵⁾ E. Lecher, Ann. d. Phys. 19, 853 (1906); Physikal. Zeitschr. 7, 34 (1906).

⁶⁾ P. Czermak, Ann. d. Phys. 24, 351 (1907).

⁷⁾ K. Rziha, Sitzber. Wiener Ak. 116, 715 (1907).

⁸⁾ Th. W. Richards, E. Collins u. G. H. Heimrod, Z. f. phys. Chem. 32, 347 (1900).

⁹⁾ Ebenda 41, 330 (1902).

¹⁰⁾ A. Sieverts, Z. f. phys. Chem. 60, 129 (1907).

	Material	Vol. d. adsorbiert. H (Vol. des Cu=1)	Beobachter
1.	CuO in H-Strom reduziert bei Rotglut	3	} Melsens ¹⁾
2.	Dasselbe bei 175°	19,8	
3.	CuO im H-Strom reduziert	3	H. Erdmann u. R. Marchand, ²⁾ Th. Graham ³⁾
4.	Das gleiche Material	0,6	
5.	Kupferdraht	0,31	Th. Graham ⁴⁾
6.	Reinstes CuO aus Nitrat im H-Strom bis zum Sintern erhitzt	0	W. Hampe ⁵⁾
7.	Kupferdrahtnetzspirale, oxydiert und im H-Strom reduziert	5—6	O. Lietzenmayer ⁶⁾
8.	Kupferdraht wiederholt reduziert; zuerst	3	} J. G. S. Johnson ⁷⁾
9.	Derselbe später	1,2	
10.	CuO (pro anal.) im H-Strom reduziert	4,8	G. Neumann u. F. Streintz ⁸⁾ E. Leduc ⁹⁾
11.	Kupferspäne oxydiert u. reduziert qualitativ	qualitativ	
12.	CuO aus Nitrat im H-Strom bei 400—500° reduziert	1,4—2,1	G. P. Baxter ¹⁰⁾ E. Leduc ¹¹⁾
13.	Kupferspäne oxydiert u. reduziert	1,8	

Nach den Untersuchungen von A. Sieverts nach der volumetrischen Methode vermag reiner Kupferdraht von 400° ab geringe Mengen Wasserstoff, die mit steigender Temperatur wachsen, zu adsorbieren. Er hält beim Erkalten 0,05 Volumina Wasserstoff zurück, die beim Erhitzen im Vakuum abgegeben werden.

Die meisten in der vorstehenden Tabelle von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte sind durch die Verbrennungsmethode ermittelt worden (Verbrennen des Metalles im Luftstrom, Wägung des gebildeten Wassers). Auf die Ungenauigkeit dieser Methode hat A. Ledebur¹²⁾ hingewiesen. A. Sieverts hat nun¹³⁾ mit einer verbesserten Methode gearbeitet; er erhielt folgende Resultate:

	Temperatur: 409	514	620	724	827	930	981°	Schmelzpt.
mg H ₂ absorb	fest: 0,006	0,016	0,030	0,048	0,072	0,108	0,132	0,19
von 100 g Cu	flüssig: —	—	—	—	—	—	—	0,54
	Temperatur: 1123	1174	1225	1276	1327	1420°		
	flüssig: 0,608	0,694	0,781	0,862	0,951	1,097		

¹⁾ Melsens, Ann. chim. phys. **8**, 205 (1843).

²⁾ H. Erdmann u. R. Marchand, Journ. prakt. Chem. **31**, 389 (1844).

³⁾ Th. Graham, Phil. Mag. **32**, 532 (1866).

⁴⁾ Derselbe, Lieb. Ann. V. Supplem. **64** (1867).

⁵⁾ W. Hampe, Z. f. anal. Chem. **13**, 362 (1874).

⁶⁾ O. Lietzenmayer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 306 (1878).

⁷⁾ J. H. S. Johnson, Ch. N. **37**, 271 (1878).

⁸⁾ G. Neumann u. F. Streintz, Monatshefte f. Chem. **12**, 655 (1891).

⁹⁾ E. Leduc, C. R. **113**, 71 (1891).

¹⁰⁾ G. P. Baxter, Am. Journ. chem. soc. **22**, 362 (1899).

¹¹⁾ E. Leduc, C. R. **136**, 1254 (1903).

¹²⁾ A. Ledebur, St. u. Eisen **7**, 681 (1887).

¹³⁾ A. Sieverts, Z. phys. Chem. **77**, 596 (1911).

Die Zahlen für das flüssige Cu sind der Arbeit von A. Sieverts und W. Krumbhaar (l. c.) entnommen.

Wenn flüssiges Kupfer in einer Wasserstoffatmosphäre erstarrt, so geben 100 g Metall 0,36 mg H₂ ab, die bei 1084° 20 ccm, d. h. fast doppelt soviel Raum einnehmen, wie das flüssige Kupfer. Durch das Entweichen wird das lebhafteste Spratzen bewirkt.

In einer anderen Arbeit von A. Sieverts und W. Krumbhaar¹⁾ wurden die Untersuchungen bis zum Schmelzpunkt ausgedehnt und auch das flüssige Kupfer untersucht.

Aus ihren Untersuchungen geht hervor, daß die Löslichkeit des Wasserstoffes nahezu geradlinig mit der Temperatur ansteigt und zwar im flüssigen Kupfer schneller als im festen. Beim Schmelzpunkte wächst die Löslichkeit plötzlich von 0,41 auf 0,54 mg H₂.

Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über den Einfluß des Druckes.

Druck	100 g Cu lösen mg H ₂	$\frac{\sqrt{p}}{m}$
1046	0,745	43,5
971	0,705	44,2
883	0,680	43,7
775	0,610	45,1
606	0,549	45,1
403	0,443	45,3
281	0,380	44,2

Die gelöste Menge ist der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional; entspricht also nicht dem Henryschen Gesetze.

Es handelt sich hier, wie die Diffusionsfähigkeit lehrt, um feste Lösung und keine Adsorption.

Die erkaltende Schmelze hält Wasserstoff zurück. Während des Erstarrens werden nach A. Sieverts und W. Krumbhaar 25% des gelösten Gases abgegeben, bei weiterem Abkühlen sinkt der H₂-Gehalt. Von 650° ab wird die Diffusionsgeschwindigkeit sehr klein; beim weiteren Abkühlen wird daher kein Gas mehr abgegeben. Nach den beiden Forschern hat man das feste, Wasserstoff enthaltende Kupfer als übersättigte, feste Lösung aufzufassen.

Durch die Aufnahme von Wasserstoff wird nach E. Heyn²⁾ die Dichte des Kupfers verändert, sie sinkt beim Erhitzen über 600° von 8,9 auf 8,4; nach A. Sieverts³⁾ aber wird das reine Cu durch Erhitzen fast gar nicht verändert. Wasserstoff reagiert nur mit den Verunreinigungen des Metalls. Von 640° an läßt aber Kupfer den Wasserstoff diffundieren. Bei 640° war die Diffusion meßbar.

Flüssiges Kupfer nimmt geringe Mengen **Stickstoff** auf, die beim Abkühlen abgegeben werden und Brüchigkeit verursachen können. Zahlenwerte und Angabe über die Veränderung der Dichte sind recht verschieden und es sei auf deren Wiedergabe hier verzichtet. I. Shukoff⁴⁾ gibt an, daß Stickstoff bis 1250° von Kupfer nicht absorbiert werde. Ebenso A. Sieverts

¹⁾ A. Sieverts und W. Krumbhaar, Z. f. phys. Chem. **74**, 288 (1910).

²⁾ E. Heyn, Zeitschr. d. Ver. d. Japan **44**, 508 (1900).

³⁾ A. Sieverts, Z. f. phys. Chem. **60**, 192 (1907).

⁴⁾ I. Shukoff, Journ. russ. phys. Ges. **40**, 457 (1908).

und W. Krumbhaar.¹⁾ Nach S. Lupton²⁾ adsorbiert Kupfer aus einem Gemenge von Luft und NH_3 Stickstoff; nach Ch. W. Warren,³⁾ G. T. Beilby und G. G. Hendersson⁴⁾ entstehen bei Hellrotglut durch NH_3 Nitride.

Über Einwirkung von N_2O und NO siehe bei B. T. Sabatier und J. B. Senderens.⁵⁾

Über Einfluß von NO arbeiteten dieselben Autoren.⁶⁾ Nach F. Emich⁷⁾ wird glühendes Cu durch NO quantitativ in Cu_2O übergeführt.

Über die Einwirkung von NO_2 siehe ebenfalls bei G. T. Sabatier und J. B. Senderens.⁸⁾

Sauerstoff. Sauerstoff wird von Kupfer nicht adsorbiert, oder nur in sehr geringen Mengen. Nach W. Stahl⁹⁾ nimmt Kupfer im Flammofen O auf; dies steigert sich mit der Reinheit des Materials und mit der Temperaturzunahme.

W. Müller¹⁰⁾ ließ in geschlossenen Glasröhren Sauerstoff feucht und getrocknet auf Kupfer einwirken, während die Röhren auf dem Sandbade erhitzt wurden. Er fand, daß Sauerstoff langsamer einwirkt als Luft.

E. Jordis und W. Rosenhaupt¹¹⁾ haben die Einwirkung von Sauerstoff näher untersucht. Sie fanden, daß trockener und feuchter O nur bei Temperaturen über 60° auf Cu einwirkt. Unterhalb 200° wirkt der feuchte Sauerstoff träger, oberhalb 200° zunehmend lebhafter als der trockene.

Wie W. Müller und E. Jordis und W. Rosenhaupt fanden, schützt die Bildung dünner Schichten von Oxyden vor weiterem Angriff.

Nach E. Berger¹²⁾ geht die **Oxydation** des Kupfers bis zu 15° herab, sie dürfte von dem Druck der auf der Oberfläche des Metalls kondensierten Gasschicht abhängig sein.

Nach den Ausführungen von A. Sieverts und W. Krumbhaar¹³⁾ entsteht bei der Aufnahme von Sauerstoff durch flüssiges Kupfer eine Lösung von Cu_2O im Metall; es scheidet sich das Oxydul beim Erstarren ab, ohne eine feste Lösung mit Cu zu bilden. In oxydierender Atmosphäre nimmt auch bei den höchsten Temperaturen das Kupfer Sauerstoff auf und hält ihn auch dann beim Erkalten (in der Oxydulform) fest, wenn die umgebende Atmosphäre praktisch sauerstofffrei ist.

A. Sieverts und W. Krumbhaar ließen 0,200 g geschmolzenes Kupfer unter Atmosphärendruck bei 1200° $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit Sauerstoff in Berührung. Es wurden 40,9 mg Sauerstoff aufgenommen.

¹⁾ A. Sieverts u. W. Krumbhaar, Z. f. phys. Chem. **74**, 280 (1910).

²⁾ S. Lupton, Ch. N. **33**, 90 (1876).

³⁾ Ch. W. Warren, ebenda **55**, 156 (1887).

⁴⁾ G. T. Beilby u. G. G. Hendersson, Journ. chem. soc. **79**, 1245 (1901).

⁵⁾ B. T. Sabatier u. J. B. Senderens, C. R. **120**, 619 (1895); Ann. chim. phys. **7**, 383 (1896).

⁶⁾ Dieselben, C. R. **114**, 1429 (1892); Ann. chim. phys. **7**, 353 (1896).

⁷⁾ F. Emich, Sitzber. Wiener Ak. Ib, **101**, 88 (1892).

⁸⁾ B. T. Sabatier u. J. B. Senderens, C. R. **115**, 237 (1892) und **116**, 756 (1893); Ann. chim. phys. **7**, 395 (1896); C. R. **135**, 278 (1902).

⁹⁾ W. Stahl, Bg.- u. hütt. Z. **1889**, 323.

¹⁰⁾ W. Müller, Jahresber. f. Chemie **1870**, 209.

¹¹⁾ E. Jordis u. W. Rosenhaupt, Z. f. angew. Chem. **21**, I, 50 (1908).

¹²⁾ E. Berger, C. R. **158**, 1502 (1914); nach Ref. Chem. ZB. **1914**, II, 121.

¹³⁾ A. Sieverts u. W. Krumbhaar, Z. f. phys. Chem. **74**, 279 (1910).

Ob **Kohlenoxyd** aufgenommen wird, ist bis jetzt nicht sichergestellt. G. Stein¹⁾ gibt an, daß festes poröses Kupfer beim Erhitzen im Vakuum zuerst H, bei höherer Temperatur aber CO abgibt. Die Prüfung erfolgte spektralanalytisch. Auch H. Caron²⁾ gibt Aufnahme an. Ebenso wird CO nach Hampe³⁾ adsorbiert, aber in geringerer Menge als H. Ältere Beobachtungen von A. Dick,⁴⁾ Stoelzel,⁵⁾ A. Russel und A. Mathiessen⁶⁾ sprechen gegen diese Adsorption. W. Stahl⁷⁾ nimmt sie als erwiesen an.

Über die Adsorption von CO durch flüssiges Kupfer liegen meist nur qualitative Angaben vor und es läßt sich aus ihnen nicht schließen, in welcher Weise und bei welchen Temperaturen CO adsorbiert wird. Vielfach sind die Angaben einander widersprechend. Es seien daher nur einige Daten angeführt. E. Lenz⁸⁾ fand, daß elektrolytisches Kupfer H und CO aufnehme. Solches Kupfer gab beim Glühen auf ein Volumen 3,4 Volamina H, 0,37 Vol. CO, 0,49 CO₂ und 0,14 Wasserdampf ab. Die Angaben dürften zu hoch sein.

Versuche die A. Sieverts und W. Krumbhaar⁹⁾ anstellten sprechen aber sehr gegen eine Auflösung von CO.

Kohlendioxyd wird nach G. Neumann¹⁰⁾ von glühendem Kupfer, das in Wasserstoff reduziert wurde, adsorbiert; in 29 g Cu wurden 0,0055—0,0196 g CO₂ gefunden. K. Heydenreich¹¹⁾ hat Kupferspiralen im H-Strom bei 500—600° im Verbrennungsrohr reduziert, bei ca. 800° 1/2 Stunde lang CO₂ darüber geleitet und dann im CO₂-Strom erkalten gelassen und sie der Einwirkung trockner kohlenstofffreier Luft in der Kälte ausgesetzt. Beim Glühen im Luftstrom konnte CO₂, wenn auch geringe Mengen (10 Spiralen geben 0,0014 g ab), festgestellt werden.

Nach anderen, vor allen Hampe,¹²⁾ A. Sieverts und W. Krumbhaar¹³⁾ wird CO₂ von Cu überhaupt nicht adsorbiert.

Nach F. v. Bacho¹⁴⁾ wirkt CO₂ bei Rotglut auf metallisches Kupfer überhaupt nicht ein, erst bei Beginn des Schmelzens trat dies unter Bildung von Cu₂O und CO ein.

Nach den Untersuchungen von A. Sieverts¹⁵⁾ vermag bei niedriger Temperatur reduziertes Kupfer **Wasser** zurückzuhalten. Bei 600° ist die Menge nur noch sehr gering. Es war folgendes Resultat erhalten worden:

¹⁾ G. Stein, Bg.- u. hütt. Z. **40**, 235 (1881).

²⁾ H. Caron, C. R. **63**, 1129 (1866); Dingl. polytechn. Journ. **183**, 384 (1867).

³⁾ Hampe, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen preuß. Staaten **21**, 275 (1873).

⁴⁾ A. Dick, Dingl. polytechn. Journ. **141**, 207 (1856).

⁵⁾ Stoelzel, ebenda **154**, 192 (1859).

⁶⁾ A. Russel u. A. Mathiessen, ebenda **164**, 438 (1862).

⁷⁾ A. Stahl, Metallurgie **4**, 771 (1907).

⁸⁾ E. Lenz, Journ. prakt. Chem. **108**, 438 (1869).

⁹⁾ A. Sieverts u. W. Krumbhaar, Z. f. phys. Chem. **74**, 281 (1910).

¹⁰⁾ G. Neumann, Sitzber. Wiener Ak. **101**, II. B.; Monatshefte f. Chem. **13**, 40 (1892).

¹¹⁾ K. Heydenreich, Z. f. anal. Chem. **45**, 741 (1906).

¹²⁾ Hampe, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen preuß. Staaten **21**, 218 (1873); **22**, 93 (1874).

¹³⁾ A. Sieverts u. W. Krumbhaar, Z. f. phys. Chem. **74**, 280 (1910).

¹⁴⁾ F. v. Bacho, Monatsh. f. Chem. **37**, 119 (1916).

¹⁵⁾ A. Sieverts, Z. f. phys. Chem. **60**, 150 (1907).

g Cu	bei	erhaltenen mg H ₂ O	mg H
5,69	Rotglut	4,3	0,044
5,69	220—250°	2,9	0,044
8,33	200—250	4,5	0,067
8,78	580—600	0,5	0,044

Auch G. Neumann¹⁾ hatte Wasseraufnahme durch Kupfer gefunden.

Desgleichen fand K. Heydenreich,²⁾ daß, wenn man Kupferspiralen im Wasserstoffstrom bei ca. 500—600° im Verbrennungsrohr reduziert und bei steigender Temperatur (ca. 800°) 1/2 Stunde lang CO₂ darüber leitet und dann im CO₂-Strom erkalten läßt, 12 Stunden im Exsiccator dann im Vakuum 12 Stunden aufbewahrt, sie Wasser in wechselnden Mengen abgaben; die gefundenen Zahlenwerte sind nicht quantitativ verwertbar.

Schwefeldioxyd wird nach den eingehenden Untersuchungen von A. Sieverts und W. Krumbhaar³⁾ von festem Kupfer überhaupt nicht aufgenommen,

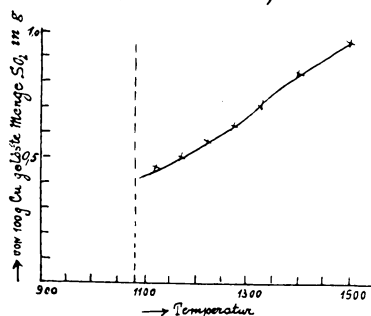


Fig. 15. SO₂-Aufnahme durch flüssiges Kupfer nach A. Sieverts und W. Krumbhaar.

dafür ist die Aufnahme durch flüssiges Kupfer recht bedeutend, wie nebenstehende Kurve zeigt. Da bei 1500° das Gas etwa 5 1/2 mal so viel Raum einnimmt wie bei 0°, so löst bei dieser Temperatur 1 Volumen flüssiges Cu etwa 160 Volumina Schwefeldioxyd. Es ist die größte (bis 1910) bekannte Aufnahme eines Gases durch ein Metall. Die Kurven, Fig. 16, geben die Gesetzmäßigkeiten zwischen adsorbierter Menge und Druck bei verschiedenen Temperaturen wieder. Auch beim SO₂ ist gleich dem Wasserstoff (vgl. S. 39) bei wechselndem Gasdruck und konstanter Temperatur die adsorbierte

Gasmenge der Quadratwurzel aus dem Druck proportional.

Das in Schwefeldioxyd-Atmosphäre abgekühlte Kupfer spritzt sehr lebhaft. Beim Erstarren werden 80% der beim Schmelzpunkt gelösten Menge Gas zurückgehalten. Im festen Kupfer ist das Schwefeldioxyd wahrscheinlich nur mechanisch eingeschlossen (Gegensatz zu Wasserstoff).

Nach Cl. M. Stubbs⁴⁾ tritt bei hohen Temperaturen eine teilweise Reaktion mit SO₂ ein; denn nach seinen Messungen ist die Gefrierpunktniedrigung von Kupfer durch Schwefeldioxyd 2,54 mal größer als anzunehmen ist, wenn die Gasmolekel in der Lösung in unverändertem Zustande existieren. Vollständige Reaktion würde aber eine 3 mal so große Erniedrigung ergeben. Cl. M. Stubbs glaubt, daß die Ansicht von A. Sieverts und W. Krumbhaar, daß aus dem Umstande, daß sich die Konzentration mit der Quadratwurzel des Druckes ändert, geschlossen werden müsse, eine Reaktion zwischen Cu und SO₂ könne nicht eintreten, irrig sei.

¹⁾ G. Neumann, Sitzber. Wiener Ak. 101, II. B.; Monatshefte f. Chemie 13, 40 (1892).

²⁾ K. Heydenreich, Z. f. anal. Chem. 45, 741 (1905).

³⁾ A. Sieverts u. W. Krumbhaar, Z. f. phys. Chem. 74, 294 (1910).

⁴⁾ Cl. M. Stubbs, Journ. chem. soc. London 103, 1445 (1913). Ref. Chem. ZB. 1913, II, 1556.

Beim Liegen an der Luft wirkt Hauerit (Mangansulfid) auf Kupfer (noch stärker auf Silber, siehe S. 124) ein. Nach A. Beutell¹⁾ zersetzt sich der Hauerit durch die Oxydation an der Luft unter Abscheidung von freiem Schwefel, und dieser wirkt auf das Kupfer ein.

Nach E. Quercigh²⁾ wirkt Hauerit auch bei Ausschluß von Luft auf Cu ein, und erzeugt Schwärzung. E. Quercigh glaubt, daß es sich um eine Reaktion in fester Phase zwischen Hauerit und Kupfer handelt. Anwesenheit von freiem S oder H₂S im Mineral kann nicht die Wirkung sein, da die

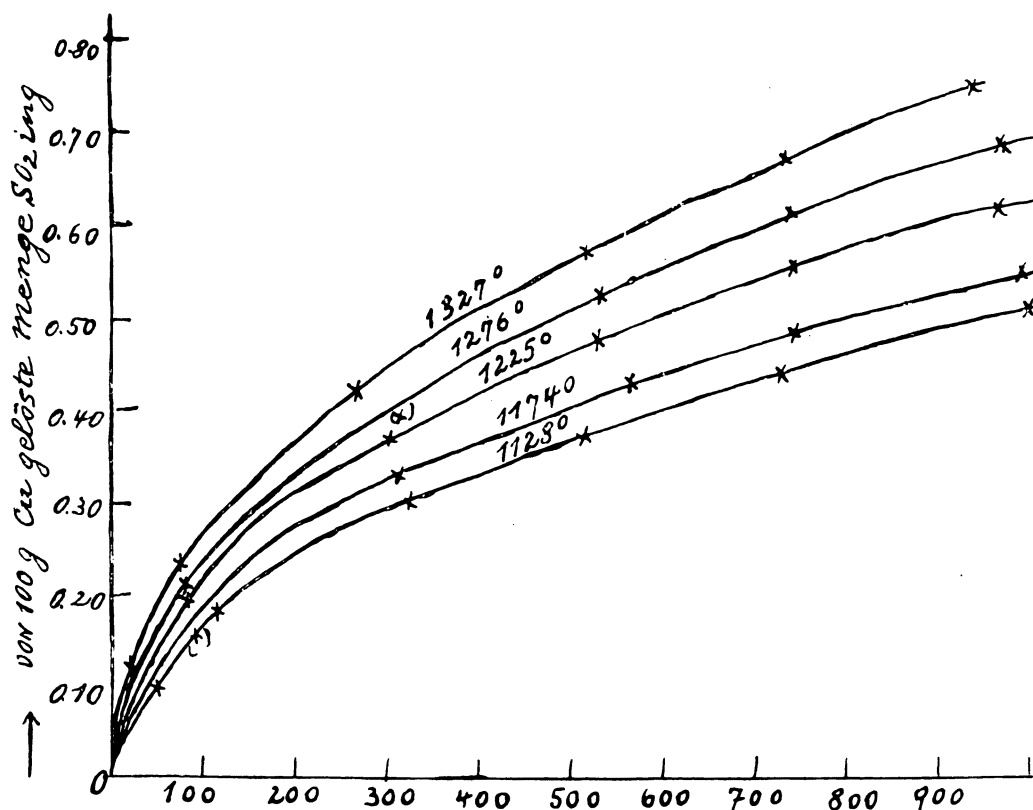


Fig. 16. Die SO₂-Aufnahme bei verschiedenen Drucken; nach A. Sieverts und W. Krumbhaar.

Wirkung auch nach längerem Waschen des Hauerits mit Toluol fortbesteht.

In **Schwefelwasserstoff** ist Kupfer unter Luftabschluß nicht löslich. Tritt aber Sauerstoff hinzu, wird das Cu nach V. Merz und W. Weith³⁾ durch Bildung von CuS sofort schwarz. Nach einer Versuchsanordnung,⁴⁾ wobei

¹⁾ A. Beutell, ZB. Min. etc. 1913, 758.

²⁾ E. Quercigh, Atti. R. Accad. d. Linc. 24, 626 (1915).

³⁾ V. Merz u. W. Weith, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1869, 243.

⁴⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13, 722 (1880).

$\frac{1}{3}$ H_2S und $\frac{2}{3}$ O verwendet wurden, gerät das Kupfer in lebhaftes Glühen und die Gasmischung explodiert.

Fluor wirkt nach H. Moissan¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach auf Cu ein; bei dunkler Rotglut entsteht ein weißes Fluorid, das sehr flüchtig ist.

Chlor verwandelt Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorür und Chlorid. H. Gautier und G. Charpy²⁾ ließen flüssiges Cl einwirken; ein 2 mm dicker Kupferdraht verlor nach 4 monatlicher Einwirkung bei 15° 3,241% von seinem Gewichte.

Brom wurde im Dunkeln ebenfalls von H. Gautier und G. Charpy³⁾ auf 2 mm starken Kupferdraht einwirken gelassen:

bei	nach	gelöst in %
15°	8 Tagen	0,371
15	4 Monaten	1,740
100°	8 Tagen	6,62

Ein 2 mm dicker, 5 cm langer Draht wurde von Bromwasser (Brom im Überschusse) in 7—8 Tagen aufgelöst.

Luft wirkt auf Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Wenn man es zum Glühen erhitzt, so läuft es farbig an, man kann die verschiedensten Färbungen beobachten: gelb, orangegelb, grün, blauviolett, blaugrün, braunrot, grau sind die häufigsten. Siehe u. a. darüber die Angaben Löwenbergs.⁴⁾ Diese Anlauffarben stellen sehr feine Schichten von CuO dar.⁵⁾

Nach E. Wright und Menke⁶⁾ beginnt die Einwirkung bei 130°.

Bei stärkerem Erhitzen bildet sich zuerst CuO, dann bei höherer Temperatur — nach H. Debray und A. Joannis⁷⁾ dann, wenn die Dissoziationsspannung des CuO ca. $\frac{1}{5}$ Atmosphäre beträgt — teilweise Cu₂O, so erhält man Schichten, die im Innern aus CuO, außen zum Teil aus Cu₂O bestehen; diese blättern sich beim Erkalten, besonders beim raschen Einführen in Wasser ab und bilden den sog. Kupferhammerschlag.

Feinverteiltes Kupfer wird schon bei niedrigerer Temperatur unter der Rotglut in CuO umgewandelt. Siehe darüber bei Tenorit und Cuprit.

Der sog. Grünspan, auch Kupferrost genannt, bildet sich besonders durch Einwirken von feuchter Luft (also des Gemenges Luft mit Wasserdampf), die CO₂ enthält.

Anwesenheit von Luft macht das Kupfer durch Säuren angreifbar, vgl. darüber die Löslichkeit S. 49.

Nach W. Müller⁸⁾ wirkt Luft schneller als reiner Sauerstoff.

Nach E. Jordis und W. Rosenhaupt⁹⁾ wirkt Luft auf Kupfer trotz des geringen Partialdruckes von Sauerstoff schon bei 145° stärker als Sauerstoff.

¹⁾ H. Moissan, Ann. chim. phys. **24**, 247 (1891).

²⁾ H. Gautier u. G. Charpy, C. R. **113**, 597 (1891). Ref. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 893 (1891).

³⁾ Dieselben, l. c.

⁴⁾ Löwenberg, Z. f. angew. Chem. 1889, 589.

⁵⁾ T. Turner, Proc. Roy. Soc. **81**, 301 (1908); Chem. ZB. 1909, I, 986.

⁶⁾ E. Wright u. Menke, Journ. chem. soc. **37**, 785 (1880).

⁷⁾ H. Debray u. A. Joannis, C. R. **99**, 583, 688 (1884).

⁸⁾ W. Müller, B. f. Chem. 1870, 209.

⁹⁾ E. Jordis u. W. Rosenhaupt, Z. anorg. Chem. **21**, I, 50 (1908).

Sie nehmen an, daß Oxydationsprodukte von N_2 und H_2O , also Stickoxyde oder Wasserstoffsperoxyde, dabei mitwirken.

Fluorwasserstoff wirkt fast gar nicht auf Kupfer.

Chlorwasserstoff greift als solcher bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, wohl aber bei Anwesenheit von Sauerstoff.

Nach M. Ribalquine¹⁾ reagiert Chlorwasserstoff bei 100° mit feinverteiltem Kupfer. Nach einer neueren Publikation²⁾ desselben Autors reagiert er schon bei $92-100^{\circ}$. Nach P. Jannasch und Heimann³⁾ bildet sich $CuCl$ und $CuCl_2$.

Über Einwirkung von Phosphorverbindungen, kohlenstoffhaltige Gase, organische Säuren und Salzlösungen siehe die ausführliche Literaturzusammenstellung in Gmelin-Krauts Handbuch der anorgan. Chemie.⁴⁾

Löslichkeit in Wasser und Salzlösungen.

In gewöhnlichem Wasser ist Kupfer in ganz geringer Menge löslich,⁵⁾ es soll in geringen Mengen Trinkwasser haltbar machen.⁶⁾

Salzlösungen greifen das Kupfer stärker, wie reines Wasser, aber immer noch in sehr geringem Maße an.

Nach J. Muir⁷⁾ ist die Einwirkung von Kohlensäure enthaltendem Wasser nicht ganz gering; die Löslichkeit wird in solchem Wasser durch Anwesenheit von Nitraten und Chloriden erhöht, während Carbonate die Löslichkeit bedeutend erniedrigen, so daß trotz Gegenwart von Chloriden und Nitraten bei Anwesenheit von Carbonaten fast kein Cu gelöst wird.

Dies ist wohl so zu erklären, daß eben Salze mit einem zweiten Ion als solche die Löslichkeit im allgemeinen erhöhen, Carbonate aber in der Lösung Bicarbonate bilden und so freie CO_2 unwirksam machen; dies wird namentlich bei an Salzen konzentrierten Lösungen eintreten.

Über die Einwirkung von $NaCl$, $MgCl_2$ und anderen Chloriden existieren Angaben von A. Wagner,⁸⁾ Th. Carnelly,⁹⁾ Roques,¹⁰⁾ H. Fleck,¹¹⁾ H. Ost.¹²⁾

A. Wagner ließ auf Blechstreifen von $11,831\text{ cm}^2$ Oberfläche in Glasgefäßen mit je 100 cm^3 der betreffenden Lösung verschiedene Salze einmal eine Woche lang unter kohlenstofffreier Luft, dann ebensolange unter Durchleitung von CO_2 und Luft einwirken, er erhielt folgende Gewichtsabnahmen:

¹⁾ M. Ribalquine, Bull. Acad. Petersb. Mélanges phys. chim. **13**, 119. Ref. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 255 (1891).

²⁾ Derselbe, Journ. russ. phys. Ges. **21**, 155 (1889) und Chem.-Ztg. Cöthen **14**, 125 (1890).

³⁾ P. Jannasch u. Heimann, Journ. prakt. Chem. **74**, 473 (1906).

⁴⁾ Gmelin-Kraut, Handb. der anorgan. Chemie **5**, 1, 658 ff.

⁵⁾ Siehe u. a. die Studien von E. Reichardt, Dingl. polytechn. Journ. **210**, 301 (1873). — Chevreul, C. R. **77**, 1137 (1873). — Meldrum, Ch. N. **78**, 209 (1898). — S. Kern, Ch. N. **91**, 91 (1905). — Van Rijn, Chem. Weekbl. **5**, 1 (1908).

⁶⁾ V. Ebert, Apotheker-Ztg. Berlin **20**, 925 (1905).

⁷⁾ J. Muir, Ch. N. **33**, 102 (1876).

⁸⁾ A. Wagner, Dingl. polytechn. Journ. **221**, 259 (1876); ausführlicher in: Bayrisches Ind.- u. Gewerbeblatt 1876, 1.

⁹⁾ Th. Carnelly, Ch. N. **33**, 199 (1876).

¹⁰⁾ Roques, Bull. soc. chim. **23**, 499 (1880).

¹¹⁾ H. Fleck, Chem.-ZB. 1888, 1626.

¹²⁾ H. Ost, Chem. Ztg. Cöthen **26**, 845 (1902); **27**, 87 (1903).

Lösung	Abnahme in	
	Luft	Luft + CO ₂
Destilliertes Wasser	1 mg	3 mg
Chlorkalium und Chlornatrium	4	115
Salmiak	904	138
Chlormagnesium	5	112
Schwefelsaures Kalium	0	4
Salpeter	3	0

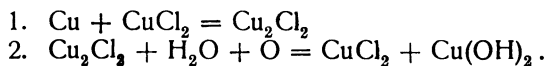
Gar keine Einwirkung erhielt A. Wagner bei Natriumcarbonat, Natriumhydrat und Kalkwasser, das nur unter Luftzutritt untersucht wurde. Salmiak greift also am stärksten an; seine Einwirkung wird aber durch CO₂-Anwesenheit wesentlich herabgesetzt; dafür wirkt MgCl₂ viel stärker bei CO₂-Zutritt ein, was auch bei den Alkalichloriden der Fall ist. Kupfer erwies sich in den in obiger Tabelle angegebenen Salzlösungen leichter angreifbar, als Fe, Zn, Pb, Sn, während Natriumcarbonat, Natriumhydrat und Kalkwasser auf Cu viel schwächer einwirkte, als auf die vier anderen Metalle. Leider fehlt in der zitierten Arbeit jede Temperaturangabe.

Die Konzentrationen der angewandten Lösungen betrug: in 100 g H₂O 0,5 KCl und NaCl, 1 g NH₄Cl, 0,83 g MgCl₂, 1 g K₂SO₄, 1 g Salpeter, 1 g NaCO₃, 0,923 NaOH.

Auch nach H. Ost greift NaCl und MgCl₂ nicht unbedeutend das Cu an, ähnlich auch Th. Carnelly. Nach H. Ost wirkt aber NaCl und MgCl₂ nicht auf frisch durch Reduktion erhaltenes Cu ein.

Natriumsulfatlösung wirkt nach H. Ost nicht ein.

Nach J. Sebelien¹⁾ beruht die Angreifbarkeit von NaCl auf Kupfer auf dem Auftreten verschiedener Oxydationsgrade. Wenn auf der Oberfläche etwas Oxyd oder Hydroxyd entstanden ist, tritt es mit den Alkalichloriden in Wechselwirkung; es bilden sich Metallchloride, die weiter auf das unangegriffene Metall wirken, z. B.:



A. Krefting²⁾ hat Kupferfeilspäne mit Chlornatrium gemischt und unter Umrühren unter einer Glasglocke dampfgesättigter Luft ausgesetzt und gefunden, daß sie bald ganz zersetzt wurden, während bei Al, Zn und Ni dies nicht der Fall war.

O. A. Rhousopoulos³⁾ gibt an, daß bronzene Gegenstände, die lange im Meer gelegen und mit dicken Schichten von Oxyden und Chloriden bedeckt sind, allmählich vollständig zerstört werden und in staubförmige Chloride zerfallen.

Auch die Einwirkung des Meerwassers auf Schiffsbeschläge aus Kupfer ist untersucht worden. Hier handelt es sich um eine Einwirkung von längerer Dauer auf eine verhältnismäßig kleine Oberfläche. Auch handelt es sich hier oft um abwechselnde Einwirkung von Luft und Salzlösung; die Konzentration,

¹⁾ J. Sebelien, ebenda 30, 56 (1906)

²⁾ A. Krefting, Kristiania Videnskabs-Selskabs Forhand. 1892, Nr. 13; Chem.-Ztg. Cöthen 17, 174 (1893).

³⁾ O. A. Rhousopoulos, Chem.-Ztg. Cöthen 29, 1198 (1905).

aber noch vielmehr die Temperatur, ist eine schwankende. Auch enthält das Kupfer größere oder kleinere Mengen fremder Substanzen, z. B. Eisen.

Durch Wechsel von Luft und Wasser bildet sich eine grüne¹⁾ Kruste, die eine recht verschiedene Zusammensetzung hat und dieser Belag wirkt einerseits als solcher ein, andererseits verhindert er die Einwirkung der Salzlösung.²⁾ Natürlich darf bei der Abschätzung der Angreifbarkeit die mechanische Wirkung des Wasseranpralles nicht außer acht gelassen werden, so daß quantitativen Angaben kein direkter Wert für die Löslichkeitsbestimmung des Cu zukommt. F. C. Calvert und R. Johnson³⁾ ließen ein 20 cm großes Stück Kupfer in einem Glasgefäß 1 Monat in Berührung mit Meerwasser. Sie berechnen auf Grund ihrer Resultate die Gewichtsabgabe eines einen Quadratmeter großen (Blech?) Stückes an 100 l Meerwasser mit 12,96 g. Als sie Kupfer in die See während eines Monats tauchten, betrug der Verlust 29,72 g. Diese erheblich größere Menge führen F. C. Calvert und R. Johnson auf die mechanische Wirkung des Meeres, der Brandung und des Sandes zurück.

Auch T. L. Watson²⁾ hat diese Einwirkung untersucht.

Nach C. W. Hayes⁴⁾ wirkt das Meerwasser am Seespiegel auf den Schiffsbeschlag oxydierend, in größeren Tiefen bildet sich CuS.

Die Bildung grüner Krusten wird nach A. Carnot⁵⁾ durch Mn-Zusatz verhindert, weil dadurch die Bildung von Oxyd verhindert wird und sich dann keine Salze bilden können.

Löslichkeit in CuSO₄. Elektrolytisches Kupfer⁶⁾ löst sich in der Kupfervitriollösung; die Löslichkeit ist im luftleeren Raum größer, als in mit Luft erfülltem; die Menge ist der Zeit proportional. Die Auflösung findet auch während der Stromwirkung statt. Sauerstoff hat aber Einfluß auf die Auflösung des Cu in CuSO₄.

In Ammoniumsulfatlösung ist Kupfer in ganz geringen Mengen löslich, wie aus Untersuchungen von G. Lunge u. Weibel⁷⁾ und J. W. Turrentine⁸⁾ hervorgeht. Letzterer stellte fest, daß 0,0025% Cu gelöst werden.

10% ige Natriumhypersulfatlösung wirkt nach J. Girard⁹⁾ auf Blattkupfer innerhalb mehrerer Minuten auch bei 60—65° nicht ein; Cu-Pulver wird aber rasch unter Bildung von Cu₂S zersetzt.

In feuchter Erde wandelt sich das Kupfer in Carbonat um; siehe bei den Kupfercarbonaten in Bd. I.

Löslichkeit in Basen und Säuren.

In **Ammoniak** ist das Kupfer unter Bildung einer blauen Flüssigkeit löslich. Temperaturerhöhung begünstigt diese Reaktion.¹⁰⁾

¹⁾ W. A. Tilden, Journ. soc. chem. Ind. 5, 84 (1886).

²⁾ T. L. Watson, Ch. N. 35, 192 (1877).

³⁾ F. C. Calvert u. R. Johnson, Ch. N. 11, 171 nach Jahresber. f. Chem. etc. 1865, 773. (Bearbeitung von Th. Engelbach).

⁴⁾ C. W. Hayes, Am. Journ. 11, 241 (1851).

⁵⁾ A. Carnot, Bg.- u. hütt. Z. 44, 489 (1885).

⁶⁾ Nach F. Cintolesi, Ann. d. R. Ist. tecnico e nautico di Livorno 9, 2 (1891). Nach Referat: Pogg. Ann. Beibl. 14, 80 (1892).

⁷⁾ G. Lunge u. Weibel, Chem. Indust. Berlin 9, 47 (1886).

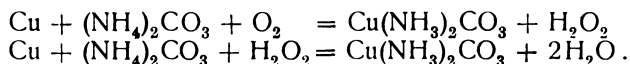
⁸⁾ J. W. Turrentine, Journ. of Phys. Chemistry. Ithaca U.S.A. 11, 625 (1907).

⁹⁾ J. Girard, Rev. gén. Chimie pure et appl. Paris 6, 464 (1903); Chem. ZB. 1904, I, 253.

¹⁰⁾ Vgl. Kappel, Archiv f. Pharm. 20, 567 (1882); Jahresb. f. Chem. 1882, 240.

Ammoniumchloridlösung¹⁾ und Platinchloridlösung²⁾ erhöhen die Wirkung, die auch bei Gegenwart von Eisen³⁾ und Kohlensäure⁴⁾ stärker ist.

Kupfer ist auch in NH_4Cl löslich; nur sehr wenig löslich ist es in Ammoniumnitrat⁵⁾ und Ammoniumsulfatlösung.⁶⁾ In Ammoniumcarbonat⁷⁾ ist Cu unter Luftabschluß und unter zeitweiliger Bildung von H_2O_2 löslich. M. Traube gibt folgende Gleichungen:



Die Angreifbarkeit durch Kali und Natronlauge ist sehr gering. Während z. B. A. Wagner⁸⁾ fand, daß Natronlauge, 9 g auf 100 g Wasser (wahrscheinlich bei Zimmertemperatur), überhaupt nicht einwirkt, fanden G. Lunge und Weibel,⁹⁾ daß eine sehr konzentrierte NaOH-Lösung (1 l H_2O und ca. 500 g NaOH) bei 20° in 7 Tagen ganz geringe Mengen Cu zu lösen vermag; ebenso ist die Einwirkung in der Dauer von 2 Stunden bei 100° sehr gering; die gelöste Menge betrug in beiden Fällen unter 0,02 g Cu.

Dagegen findet man in Gmelin-Krauts Handbuch¹⁰⁾ folgende Angabe. Wird feinverteiltes, sog. Naturkupfer mit NaOH-Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so geht es als CuO in Lösung. Haeussermann (Privatmitteilung).

Geringe Löslichkeit fanden noch: A. Vogel,¹¹⁾ E. Murmann.¹²⁾

Salzsäure. HCl löst Kupfer zu CuCl und H₂, das entweicht.

Nach J. Löwe¹³⁾ vermag kalte Salzsäure ($\delta = 1,12$) Kupfer in ganzen Stücken nur sehr schwach anzugreifen, während kochende HCl auch nur in größerer Konzentration einwirkt; er arbeitete mit einem Kupferstreifen und ließ zuerst kochende HCl $\delta = 1,12$ einwirken, dann diese der Reihe nach 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 verdünnt. Die Arbeitsdauer betrug stets 2 Stunden. Mit dem Grade der Verdünnung nahm das Lösungsvermögen der Säure sehr bedeutend ab.

HCl von 10% iger Konzentration löst nach A. Vogel u. C. Reischauer¹⁴⁾ größere Mengen auf.

Nach R. Engel¹⁵⁾ kann Kupfer zwischen 15 und 19° nur von HCl, die stärker konzentriert ist als die einer Dichte von $\delta = 1,083$ entsprechende angegriffen werden. Nach M. Berthelot¹⁶⁾ aber ist die Einwirkung von 10% iger

¹⁾ A. Schweizer, Jahresber. f. Chem. 1859, 217.

²⁾ A. Knop, ebenda 463.

³⁾ F. E. Wright, ebenda 1884, 1738.

⁴⁾ Kappel, l. c.

⁵⁾ W. R. Hodgkinson u. A. H. Coote, Ch. N. **90**, 142 (1904).

⁶⁾ E. Müller u. F. Spitzer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1190 (1905).

⁷⁾ M. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 1887 (1885).

⁸⁾ A. Wagner, l. c.

⁹⁾ G. Lunge u. Weibel, Chem. Industrie Berlin **9**, 47 (1886).

¹⁰⁾ Gmelin-Krauts Handbuch **5**, I, 662.

¹¹⁾ A. Vogel, Journ. prakt. Chem. **14**, 107 (1838).

¹²⁾ E. Murmann, Monatshefte f. Chemie **17**, 708 (1896).

¹³⁾ J. Löwe, Z. f. anal. Chem. **4**, 361 (1865).

¹⁴⁾ A. Vogel u. C. Reischauer, N. Jahrb. f. Pharmaz. **12**, 345 (1859).

¹⁵⁾ R. Engel, Bull. soc. chim. **50**, 93 (1888).

¹⁶⁾ M. Berthelot, Ann. chim. phys. **14**, 204 (1898).

Säure sowohl kalt, als auch beim Sieden recht gering bei einer Einwirkungs-dauer von 24 Stunden.

Kupfer wird von verdünnter HCl nach A. J. Hale und H. S. Foster¹⁾ stärker angegriffen als von H₂SO₄ und HNO₃.

M. Drapier²⁾ machte folgende Beobachtung über den Einfluß des Rührens auf die Auflösung des Kupfers in Salpetersäure. Er tauchte einen Kupferstab von 7 mm Durchmesser bis zu einem bestimmten Punkt in Säuren von verschiedenen Konzentrationen und ließ den Stab mit verschiedener Geschwindigkeit rotieren. Er fand nun, daß die in einer bestimmten Zeit gelöste Menge zuerst mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit allmählich abnahm, von einer gewissen Geschwindigkeit aber an, die er kritische Umdrehungsgeschwindigkeit nennt, rasch abfällt und bald Null wird. Die kritische Umdrehungsgeschwindigkeit wächst mit steigender Säurekonzentration. M. Drapier erklärt diese Erscheinung wie folgt: Die Lösung des Cu in der Säure ist eine autokatalytische Reaktion; durch das Rühren werden die Reduktionsprodukte der Säure verdünnt; dadurch aber wird das Eintreten derjenigen Konzentration der Reduktionsprodukte verzögert, bei der die Reaktion rein katalytisch wird. Durch gesteigerten Nitritzusatz wird der Einfluß des Rührens undeutlicher und erlischt schließlich.

Salpetersäure. Sie ist das allgemeine Lösungsmittel für Kupfer und die meisten Kupfererze.

Cu ist bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von N₂O₃ in verdünnter HNO₃ nicht löslich, erst von ca. 30% Säure an findet Angreifen statt. (Millon,³⁾ Veley⁴⁾ u. a.) Die Bildung von N₂O₃ verhütet man durch Zusatz von Oxydationsmitteln.

Nach B. Naumann⁵⁾ werden von einem Kupfer Niederschlag in 15 Sek. durch 8% Salpetersäure nur 0,0004 gelöst. Siehe darüber auch die Versuche von O. Brunck⁶⁾ und A. Classen.⁷⁾

Siehe auch J. Richard⁸⁾.

Schwefelsäure. In konzentrierter H₂SO₄ ist Kupfer besonders beim Kochen löslich; verdünnt mit 10 Teilen Wasser wird nach M. Berthelot⁹⁾ Kupfer auch bei 100° nicht angegriffen. Nach U. Pickering¹⁰⁾ wirkt die Konzentration H₂SO₄ · 2H₂O nicht mehr auf Cu ein, während früher F. C. Calvert und R. Johnson¹¹⁾ noch Einwirkung fanden.

Unter Luftabschluß ist die Löslichkeit geringer, geringer, als die in Kupfersulfat.¹²⁾

¹⁾ A. J. Hale u. H. S. Foster, Journ. soc. chem. Ind. **34**, 464; nach Chem. ZB. 1915, II, 247.

²⁾ M. Drapier, C. R. **158**, 338 (1914). Nach Ref. Chem. ZB. 1914, I, 1062.

³⁾ Millon, C. R. **14**, 904 (1842).

⁴⁾ Veley, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 928 (1895).

⁵⁾ B. Naumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie. Halle a. S. 1896.

⁶⁾ O. Brunck, Chem. Ztg. Cöthen **24**, 57 (1900) und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1604 (1901).

⁷⁾ A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie 79.

⁸⁾ J. Richard, Z. phys. chem. Unt. **27**, 31 (1914).

⁹⁾ M. Berthelot, Ann. chim. phys. **14**, 200 (1898).

¹⁰⁾ U. Pickering, Ch. N. **37**, 36 (1878).

¹¹⁾ F. C. Calvert u. R. Johnson, Journ. chem. soc. **4**, 435 (1866).

¹²⁾ F. Cintolesi, Ann. R. Inst. Tec. Livorno **9**, 2 (1891); Wied. Ann. Beibl. **14**, 80 (1892).

W. Ostwald¹⁾ hat den Löslichkeitsprozeß des Kupfers in verdünnter Schwefelsäure vom theoretischen Standpunkte untersucht; die Auflösung erfolgt nach ihm unter Mitwirkung des freien Sauerstoffes. Dabei treten die Wasserstoffionen der Säure mit den Sauerstoffatomen zu dem Nichtelektrolyten H₂O zusammen; dadurch kann sich eine entsprechende Anzahl von Kupferionen bilden, so daß Kupfer in Lösung geht.

Nach Ch. Baskerville²⁾ spielt sich der Vorgang in folgender Weise ab:

1. $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
2. $5\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Daneben verlaufen noch die beiden folgenden Reaktionen:

3. $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuS} + \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
4. $\text{CuS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Gleichung 1 und 2 hatte schon früher L. J. Spencer und U. Pickering³⁾ in gleicher Weise angenommen, während er 3 und 4 folgendermaßen schrieb:

3. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuS} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$,
4. $\text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$.

Über die Löslichkeit in H₂SO₄ siehe auch noch bei G. Lunge und Weibel,⁴⁾ E. J. Maumené⁵⁾, Kliche,⁶⁾ W. Andrews,⁷⁾ van Deventer.⁸⁾ Das Cu₂S bildet sich bei diesen Reaktionen im allgemeinen zwischen 100 und 130°, aber auch, wenn schon bedeutend geringer, bei niedrigerer Temperatur. Bei höheren Temperaturen bildet sich ein Rückstand von Cu und S (zwischen 170 und 220°). Gleichung 1 tritt bei allen Temperaturen ein, bei 270° ausschließlich; 2 tritt ebenfalls in diesem Temperaturbereich stets auf, steigt bis 100°, nimmt dann aber bis 270° sehr ab. 3 und 4 treten erst über 100° als Nebenreaktionen auf.

Künstliche Darstellung des Kupfers.

Bei der künstlichen Darstellung des Kupfers handelt es sich natürlich nicht um eine Synthese, sondern um die Herstellung des mehr oder weniger reinen Cu aus den Verbindungen desselben. Diese kann auf manigfache Weise und zu sehr verschiedenen Zwecken erfolgen. Zunächst soll hier die Darstellung metallischen Kupfers im allgemeinen, wie sie in den Laboratorien vorgenommen wurde, kurz behandelt, die wichtigste Literatur über diesen Gegenstand gegeben werden, ohne dabei auf Vollständigkeit irgendwie Anspruch zu erheben. Dann sollen eingehender die Verfahren zur Darstellung von Kupferkristallen, die den Mineralogen am meisten wichtig sein müssen, besprochen werden. Daran reihen sich die Versuche zur Darstellung anderer Kupferarten,

¹⁾ W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **9**, 545 (1892).

²⁾ Ch. Baskerville, Am. Journ. chem. soc. **17**, 90 (1895); **18**, 942 (1896). Ref. Chem. ZB. 1896, I, 18 und 1897, I, 10.

³⁾ L. J. Spencer u. U. Pickering, Ch. N. **47**, 181; vgl. auch Ch. N. **37**, 36 (1878).

⁴⁾ G. Lunge u. Weibel, Chem. Industrie Berlin **9**, 47 (1886).

⁵⁾ E. J. Maumené, Monit. scient. Quesseville Paris **11**, 514 (1881).

⁶⁾ Kliche, Arch. f. Pharm. **228**, 374 (1890).

⁷⁾ W. Andrews, Ch. N. **70**, 152 (1894); Am. Journ. chem. soc. **18**, 253 (1896).

⁸⁾ van Deventer, Chem. ZB. 1905, I, 992 und 1906 I, 1107.

von denen das kolloide Kupfer das meiste Interesse beansprucht. Schließlich soll das Allerwichtigste über die Methoden zur technischen Kupfergewinnung, mit denen heute besonders gearbeitet wird, folgen.

I. Die Darstellung metallischen Kupfers im allgemeinen.

Zur Darstellung von Kupfer kann man sich trockener und nasser Verfahren bedienen.

Darstellung auf trockenem Wege. Diese kann durch Einwirkung hoher Temperaturen aus den verschiedensten Cu-Verbindungen erfolgen. Aus Legierungen kann das Cu durch Erhitzen im elektrischen Ofen zur Bildung kommen; so z. B. aus Messing durch fraktionierte Destillation¹⁾ oder durch elektrische Zerstäubung.²⁾ Auch aus Oxyd kann es im elektrischen Ofen auf einfache Weise erhalten werden.³⁾ Alt ist die Darstellung durch Erhitzen des Cuprioxalates.⁴⁾ Auch aus anderen organischen Verbindungen kann auf diese Weise Cu erhalten werden.⁵⁾

Durch Reduktionsmittel kann beim Erhitzen Kupfer auf sehr verschiedenen Wegen dargestellt werden.

Wenn man 5 Teile Kupferchlorid und 6 Teile Natriumcarbonat mit Ammoniumchlorid glüht so bleibt nach dem Auswaschen metallisches Kupfer zurück, wie Köhler und J. v. Liebig⁶⁾ angaben.

Aus Kupfercarbonat (Malachit und Azurit), aus den Oxyden (Cuproxyd = Cuprit, Cuprioxyd = Tenorit) und aus Cu-Sulfiden kann auf verschiedene Weise und durch die verschiedensten Reduktionsmittel metallisches Kupfer erhalten werden. So bedient man sich dieser Reduktion ja auch zum qualitativen Nachweis des Kupfers durch das Lötrohr; das so erhaltene Kupfer bedeckt die Schmelze gewöhnlich mit einer metallischen roten Haut.

Zur Reduktion kann man sich der verschiedensten Mittel bedienen.

Wasserstoff wirkt auf Cuprioxyd bei 135—140° ein nach W. Müller,⁷⁾ während E. D. Campbell⁸⁾ erst bei 175—180° eine reduzierende Wirkung feststellte. Auf Cuprooxyd wirkt Wasserstoff nach F. E. Wright und G. Luff⁹⁾ bei 155° reduzierend ein. Cu₂S und CuS werden durch Wasserstoff über 600° vollständig reduziert, wie U. Pickering¹⁰⁾ angibt. Auch aus natürlichem Sulfid kann nach A. Liversidge¹¹⁾ auf diese Weise Cu dargestellt werden.

Das Kohlenmonoxyd beginnt auf CuO nach E. D. Campbell (l. c.) bei 100—105°, auf Cu₂O nach F. E. Wright und G. Luff (l. c.) bei 110° reduzierend einzuwirken. E. D. Campbell untersuchte auch die Reduktion zu Cu

¹⁾ Z. B. Féry, Ann. chim. phys. **28**, 428 (1903).

²⁾ F. Braun, Ann. d. Phys. **17**, 359 (1905).

³⁾ A. Guerout, C. R. **79**, 221 (1874). — H. Moissan, Ann. chim. phys. **4**, 136 (1895).

⁴⁾ P. L. Dulong, Schweiggers Journ. **17**, 229 (1816). — J. W. Döbereiner, ebenda **23**, 66 (1818). — J. Pelouze, Ann. chim. phys. **49**, 112 (1832).

⁵⁾ Gehlen, Schweiggers Journ. **4**, 1 (1812). — Planche, **12**, 362 (1826). — J. Pelouze, Ann. chim. phys. **13**, 256 (1845) u. a.

⁶⁾ Köhler u. J. v. Liebig, Pogg. Ann. **21**, 582 (1831).

⁷⁾ W. Müller, ebenda **136**, 51 (1869).

⁸⁾ E. D. Campbell, Journ. chem. soc. **33**, 1 (1878).

⁹⁾ F. E. Wright u. G. Luff, Am. Journ. chem. soc. **17**, 681 (1895).

¹⁰⁾ U. Pickering, Journ. chem. soc. **39**, 401 (1881).

¹¹⁾ A. Liversidge, Ch. N. **35**, 68 (1877).

mit Äthylen, Propylen, Butylen. Durch einfaches Erhitzen kann man metallisches Kupfer aus dem Chlorid¹⁾ in H, dem Nitrat²⁾ in CO, aus dem CuSO_4 ³⁾ in NH_3 darstellen.

Kohlenstoff. A. C. Becquerel⁴⁾ reduzierte metallisches Cu aus einem Gemenge von CuO und C, das er in einem U-Rohr dem von einem Induktorium kommenden Strom aussetzte. Nach J. Garnier⁵⁾ wirkt Zuckerkohle auf CuO je nach deren Herstellungsart, aber stets erst bei oder über ca. 400° ein. Cu_2O wird bei etwas niedriger Temperatur zu Cu reduziert.

Über andere Reduktionsmittel siehe in Gmelin-Krauts Handbuch d. anorg. Chem. 5, 1, 620 ff.

Es sei hier nur auf die Wichtigkeit der Carbide als Reduktionsmittel hingewiesen.

Von Bedeutung für die Kupferdarstellung ist auch das Eisen als Reduktionsmittel; es zerlegt schmelzendes Sulfid.⁶⁾ Eisen als Mittel zur Kupferabscheidung wird auch auf anderen Wegen, wie im späteren gezeigt werden wird, vielfach verwendet und auch für das natürliche Vorkommen sind hieraus Beziehungen angeknüpft worden.

An anderen Reduktionsmitteln sei noch genannt: Magnesium,⁷⁾ Aluminium⁸⁾ und Zink.⁹⁾

Darstellung metallischen Kupfers auf nassem Wege. Diese kann durch Fällungsmittel (namentlich Metalle) oder durch Elektrolyse erfolgen.

Fällungsmittel. Eines der wichtigsten Metalle, das Cu fällt, ist das Eisen und dessen Verbindungen (siehe darüber auch S. 55 und 91, die Arbeiten von A. Knop und F. Wibel). Ein Verfahren gab Fr. Stolba¹⁰⁾ an: CuSO_4 und FeSO_4 -Lösungen zu gleichen Teilen werden mit reinem Schmiedeeisen gekocht, der gewaschene Niederschlag mit 5% iger H_2SO_4 gekocht und gewaschen (siehe E. Vigouraux l. c.). Auf verschiedene Art fällt das Aluminium das Cu. Siehe bei: Duncan,¹¹⁾ A. Ditte,¹²⁾ J. B. Senderens,¹³⁾ E. Vigouraux.¹⁴⁾ Über die Fällung durch Blei, das auf Lösungen organischer Salze besonders gut wirkt, vgl. die Arbeit von Samis.¹⁵⁾ Über die Fällungen durch Zink siehe bei R. Böttger,¹⁶⁾ Löw¹⁷⁾ u. a.

¹⁾ W. Spring, Z. anorg. Chem. 1, 240 (1892).

²⁾ B. T. Sabatier u. J. B. Senderens, C. R. 116, 757 (1893).

³⁾ W. R. E. Hodgkinson u. Trench, Brit. Assoc. chem. 66, 223 (1892).

⁴⁾ A. C. Becquerel, C. R. 74, 83 (1872).

⁵⁾ J. Garnier, C. R. 118, 588 (1894).

⁶⁾ Z. B. Schweder, Bg.- u. hütt. Z. 38, 84, 105 (1879) und E. Donath, Dinglers polytechn. Journ. 236, 327 (1880).

⁷⁾ Siehe Cl. Winkler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 44 (1890).

⁸⁾ H. Ditz, Metall, Halle a. S., 4, 786 (1907). — Skinder, Chem. ZB. 1909, I, 629.

⁹⁾ De Chalmot, Am. Chem. Journ. 20, 437 (1898).

¹⁰⁾ Fr. Stolba, Chem. Ztg.-Cöthen 20, Rep. 82 (1895).

¹¹⁾ Duncan, Chem. Ztg.-Cöthen 14, 838 (1889) und Ch. N. 61, 308 (1890).

¹²⁾ A. Ditte, C. R. 110, 573 und 782 (1890).

¹³⁾ J. B. Senderens, Bull. soc. chim. 17, 271 (1897).

¹⁴⁾ E. Vigouraux, ebenda 1, 10 (1907).

¹⁵⁾ Samis, Journ. of Phys. Chem. 10, 608 (1906).

¹⁶⁾ R. Böttger, Ann. der Chem. und Pharm. 39, 172 (1841).

¹⁷⁾ Löw, N. JB. f. Pharmaz. 21, 340 (1864).

Kochende Schwefelsäure zersetzt Cu_2O ; dasselbe tut Milchsäure,¹⁾ Hydrazinsulfat mit Natronlauge.²⁾

Aus ammoniakalischer Lösung von Kupfersulfat fällt Na_2SO_4 nach J. Meyer³⁾ (vgl. S. 62 bei kolloidem Cu) das Cu. Auch verschiedene andere organische Fällungsmittel wurden angewandt.⁴⁾

Besonders reines Kupfer erhält man nach W. Hampe⁵⁾ auf folgende Weise:

Man stellt eine Kupfersulfatlösung her, zu der man Sulfat verwendet, das nur höchstens 0,03% Verunreinigung enthalten soll und das wiederholt umkristallisiert wurde. Zu dieser Lösung gibt man Rhodankalium und Schwefelsäure. Den gewaschenen und getrockneten Niederschlag röstet man vollständig ab (Porzellantiegel) und löst ihn dann in kochender Schwefelsäure. Nach Verdünnung und Reinigung durch Abfiltrieren dampft man zur Kristallisation ein und nimmt eine weitere Umkristallisierung vor. Man stellt nun eine konzentrierte Lösung her, zu der man auf je 50 ccm 20 ccm konzentrierte Salpetersäure gibt und elektrolysiert; der Niederschlag wird von der Elektrode abgelöst und in reiner Salpetersäure gelöst. Nach Eindampfen wird der Rückstand in einer Platinschale geglüht, dann durch Wasserstoff reduziert und in Wasserstoff reduzierend geschmolzen.

Über elektrolytische Abscheidung vgl. S. 56 und 58.

Über Darstellung von Kupfer im elektrischen Ofen siehe M. Stephan.⁶⁾

Darstellung von Kupferkristallen.

Reines Kupfer kann durch Elektrolyse oder durch Umschmelzen zum Kristallisieren gebracht werden. Im folgenden sollen eine Reihe von Wegen angegeben werden, um Kupferkristalle zu erhalten.

Wenn man Kupfer destilliert, erhält man schöne Kristalle. C. A. F. Kahlbaum, J. Roth und Ph. Siedler⁷⁾ haben als erste Kupfer destilliert. Es setzte sich als zusammenhängendes Blech von heller, roter Farbe ab, dessen Oberfläche mit eng verwachsenen Kriställchen von 0,01—0,04 mm Durchmesser bedeckt war, die oft prachtvoll spiegelnde Flächen aufweisen und meist würfeligen oder oktaedrischen Habitus besaßen. Die Kristalle konnten auch gemessen werden. An Formen wurden gefunden: Würfel, Oktaeder und Rhombendodekaeder (Fig. 17).

H. Behrens⁸⁾ stellte Kupferkristalle auf folgende Weise dar: Kupfer wird möglichst rasch in einem bereits hellglühenden Tiegel bedeckt mit Holzkohlenklein geschmolzen und in eine Kohlenform gegossen, die mit dem Löthrohr bereits vorgewärmt war, und die nach dem Gusse mit einer glühenden Kohle bedeckt wird. Die besten Kristalle bilden sich am Rande des Meniskus und an der Unterfläche der Gußstücke. Diese Oxydhäutchen lassen sich durch Eintauchen des erwärmten Produktes in verdünnte H_2SO_4 leicht entfernen.

¹⁾ Gay-Lussac u. J. Pelouze, *Ann. chim. phys.* **52**, 410 (1833).

²⁾ C. Riegler, *nach Chem. ZB.* 1901, II, 872.

³⁾ J. Meyer, *Z. anorg. Chem.* **34**, 49 (1903).

⁴⁾ H. de Sénarmont, *Ann. chim. phys.* **32**, 129 (1851). — Fr. Stolba, *Journ. prakt. Chem.* **90**, 463 (1863). — Monnet, *Bull. soc. chim.* **1**, 83 (1889).

⁵⁾ W. Hampe, *Chem. Ztg.-Cöthen* **16**, 726 (1892).

⁶⁾ M. Stephan, *Metall und Erz, N. Folge der Metallurgie* **10**, 11 (1913).

⁷⁾ C. A. F. Kahlbaum, J. Roth u. Ph. Siedler, *Z. anorg. Chem.* **29**, 267 (1902).

⁸⁾ H. Behrens, *Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.* Hamburg und Leipzig 1894, 67.

Auf solchen Gußstücken treten prismatische Gebilde auf, die aus treppenförmig aneinander gesetzten Würfeln bestehen. Seltener sind farrenblattähnliche Dendriten. Mit Salpetersäure angeätzte Schliche zeigen diese Struktur.

Die Bildung von metallischem Kupfer aus verdünnten Cu-Lösungen in Berührung mit Holz, die oft in Gruben beobachtet worden ist, läßt sich auch experimentell ausführen (J. K. Clement,¹⁾ G. Bischof,²⁾ P. Wagner,³⁾ Weltz.⁴⁾ H. de Sénarmont⁵⁾ wies nach, daß bei 250° sich Kupfer in Blättchen oder Fäden bildet, daß also Temperaturerhöhung diese Reduktion wesentlich begünstigt. F. Wiebel⁶⁾ hat H. de Sénarmonts Versuche wiederholt und CuSO₄-Lösung mit Papierstreifen und mit Holz erhitzt und bekam so metallisches Kupfer.

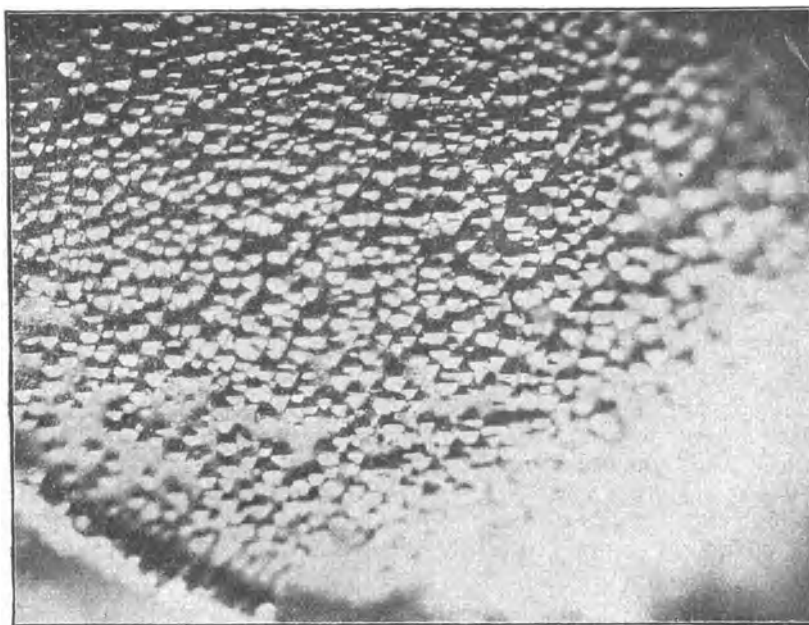


Fig. 17. Künstliches Kupfer nach C. A. F. Kahlbaum, J. Roth u. Ph. Siedler.

Nach Fr. Wöhler⁷⁾ kann man Kupfer in blaßroten mikroskopischen Oktaedern und sechsseitigen Tafeln auf folgende Art erhalten: Man sättigt eine mittelstarke konzentrierte Kupfersulfatlösung mit SO₂ und kocht diese grüne Lösung so lange, bis sie blau geworden ist und alles SO₂ verjagt worden ist, worauf die Abscheidung der Kristalle erfolgt.

¹⁾ J. K. Clement, *Ann. chim. phys.* **27**, 440 (1824).

²⁾ G. Bischof, *Pogg. Ann.* **3**, 195 (1825).

³⁾ P. Wagner, *Schweiggers Journ.* **47**, 325 (1826).

⁴⁾ Weltz, *Bg.- u. hütt. Z.* **21**, 41 (1862).

⁵⁾ H. de Sénarmont, *Ann. chym. phys.* **32**, 140 (1851).

⁶⁾ F. Wiebel, *Versuche in d. Reduktion v. CuO-Salzen durch FeO-Salze.* Hamburg 1864, 37.

⁷⁾ Fr. Wöhler, *Annalen der Chemie und Pharm.* **79**, 127 (1851); vgl. auch Péan de Saint Gilles, *Ann. chim. phys.* **47**, 28 (1854).

Bringt man in eine Kupfersulfatlösung Kupferdrähte mit Stücken von Phosphor in Berührung, so bildet sich nach mehrmonatlicher Einwirkung Phosphid und daneben metallisches Kupfer in oktaedrischen Kristallen, wie Fr. Wöhler¹⁾ gezeigt hat. Aus Phosphor und Kupferoxyd erzeugte W. Wicke²⁾ metallisches Kupfer, indem er Phosphor unter Luftabschluß in zusammengepreßtes Kupferoxyd einbettete; nach einigen Wochen hatte sich der Phosphor, der in Stangenform verwendet worden war, mit kristallisiertem Kupfer umhüllt.

F. R. Mallet³⁾ erhielt aus Kupferspänen, die er mit Salpetersäure übergießt, Kupferkristalle in einer Gasentwicklungsflasche [es bildeten sich (111)(100)(110)].

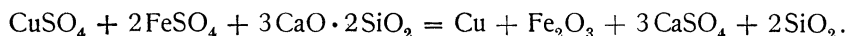
F. Wibel⁴⁾ goß 10 ccm einer Kupfervitriollösung, die in 1 ccm 0,0537 g Cu enthielt und eine Lösung von 3 g Eisenvitriol in 13 ccm Wasser zusammen, fügte Kaliumhydroxyd (nicht im Überschuß) dazu und erhitzte dies in der zugeschmolzenen Röhre auf ca. 200° durch 9 Stunden. Es hatte sich zuerst ein gelbbraunes Gemenge von Eisen- und Kupferhydroxyd gebildet, dann eine geringe Menge eines tiefschwarzen, stellenweise glänzenden Körpers, und zum Schlusse fiel Kupfer in glänzenden kleinen Blättchen nieder.

Bei Einwirkung von 14 ccm einer Kupfervitriollösung, die in 1 ccm 0,0655 g Cu enthielt, auf 8 g Eisenvitriol (Äquivalent Verhältnis), ergab sich nach 4 Stunden neben einer blaßgrünblauen klaren Flüssigkeit der nämliche schwarze Körper und beim Erkalten der heiß geöffneten Röhre metallisches Kupfer. Die erhaltenen Kupferblättchen erwiesen sich unter dem Mikroskope als Kristallaggregate. Der schwarze Niederschlag zerfiel beim Behandeln mit Säure in einen löslichen Teil und einen unlöslichen; der letztere enthielt Fe₂O₃, Cu₂O, etwas FeO und CuO, oder mehr Fe₂O₃, FeO, CuO und nur wenig Cu₂O.

F. Wibel stellte auch Versuche mit Silicaten an und wählte dazu den Wollastonit aus.

Wollastonit von Cziklova wurde grob zerrieben mit beliebigen Verhältnismengen von Kupfervitriollösung, festem Eisenvitriol und etwas Wasser eingeschlossen. Beim Erhitzen auf ca. 200° schwärzte sich das Gemenge vorübergehend, nach 4 Stunden aber war völlige Umwandlung eingetreten. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Röhrenwandungen bildeten sich Kupferblättchen. Der Rückstand bestand aus einem Gemenge von unzersetztem Wollastonit, gallertiger Kieselsäure und Eisenhydroxyd. Die Kieselgallerte hatte sich erst nach längerem Stehenlassen abgesetzt.

Versuche mit den verschiedensten Mengen der eingeschlossenen Ausgangskörper hatten ähnliche Ergebnisse. Das Kupfer hatte sich bei mehreren dieser Versuche auch als bräunlich ziegelrotes Pulver abgesetzt. Der Prozeß spielt sich beiläufig nach folgender Gleichung ab:



Kupferkristalle erhielt er auch,⁵⁾ als er frisch bereitetes, gut ausgewaschenes Kupferoxydul mit Wollastonit, viel Eisenvitriol und etwas Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre beiläufig 4 Stunden lang erhitzte.

¹⁾ F. Wöhler, Annalen der Chem. und Pharmaz. **79**, 126 (1851).

²⁾ W. Wicke, ebenda **82**, 145 (1852).

³⁾ F. R. Mallet, Am. Journ. **30**, 253 (1860) und Journ. prakt. Chem. **84**, 63 (1861).

⁴⁾ F. Wibel, Das gediegene Kupfer und das Rotkupfererz. Hamburg. 1864, 24.

⁵⁾ Derselbe, l. c. 141.

Hiller¹⁾ erhielt Kupferkristalle, indem er Kupfer in eine konzentrierte Kupfernitratlösung brachte und darüber Wasser schichtete. Nachdem sich zuerst Cuprit gebildet hatte, entstand dann Cu in kleinen Kriställchen. An Stelle des Nitrats verwendete er auch Sulfat, doch war die Reduktionswirkung geringer.

Bei Versuchen über die Elektrolyse des Kupferchlorürs erhielt F. Quincke²⁾ Nadeln von metallischem Kupfer, die sich ohne galvanische Kette bildeten, indem durch ungleiches Erwärmen der Salzmassen ein spontaner elektrischer Strom auftrat, der auch beim Einschalten einer gewöhnlichen Tangentenbussole zu bemerken war.

Auf einem Kupferstreifen in geschmolzenem Kupferchlorid erhielten J. H. Gladstone und A. Tribe³⁾ Kriställchen des Metalles.

Schöne Kupferkriställchen erhält man nach Gaud⁴⁾ durch Erwärmen von Fehlingscher Lösung mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr bis zum Siedepunkt.

P. Cazeneuve⁵⁾ erhielt blättchenförmige Cu-Kriställchen durch Erhitzen von Kupferformiat mit wäßrigem Ammoniak auf 150°. Die Kriställchen hatten sich nach 5stündiger Einwirkung an den Rändern der Rohrwandungen, in denen gearbeitet wurde, abgeschieden. Auch mit Kupferoxalat erhielt P. Cazeneuve ähnliche Resultate.

Lebhaft glänzende Kriställchen bilden sich nach A. Lottermoser⁶⁾ beim Stehenlassen von der Mischung neutraler SnCl₂- und CuCl₂-Lösungen, der etwas Natriumcitrat beigegeben ist, bei gewöhnlicher Temperatur.

A. Landerer⁷⁾ kochte Stahl, der auf seinen Kohlenstoffgehalt zu untersuchen war, mit salzsaurer Kupferchloridlösung, bis alles Eisen gelöst war und ließ die Lösung zur Ausscheidung des ungelösten Kohlenstoffes stehen. Nach einigen Tagen hatte sich eine große Zahl lebhaft glänzender Kupferkriställchen gebildet.

Bei der Elektrolyse findet Abscheidung von kristallisiertem Kupfer statt, und derartige Kristalle sind öfter von Chemikern und Mineralogen untersucht worden. So A. Schrauf⁸⁾ und G. vom Rath,⁹⁾ W. G. Brows,¹⁰⁾ A. Bock,¹¹⁾ O. Mügge¹²⁾ u. a.

Über die elektrolytische Abscheidung des Kupfers siehe auch bei F. Schildowsky,¹³⁾ F. Foerster und O. Seidel¹⁴⁾ W. Holtz,¹⁵⁾ L. Addicks,¹⁶⁾ W. Huntington.¹⁷⁾

¹⁾ Hiller, Ann. d. Chem. und Pharm. **85**, 253 (1853).

²⁾ F. Quincke, Wied. Ann. **36**, 272 (1889).

³⁾ J. H. Gladstone, u. A. Tribe, Phil. Mag. **11**, 508 (1881).

⁴⁾ Gaud, C. R. **119**, 862 (1894).

⁵⁾ P. Cazeneuve, C. R. **89**, 525 (1879).

⁶⁾ A. Lottermoser, Journ. prakt. Chem. **59**, 492 (1899).

⁷⁾ A. Landerer, N. Repert. f. Pharm. **8**, 38 (1859) und N. JB. Min. etc. 1859, 623.

⁸⁾ A. Schrauf, Tsch. min. Mit. 1873, 290; Beilage d. J. k. k. geol. RA. **23**.

⁹⁾ G. vom Rath, Pogg. Ann. **152**, 24 (1874).

¹⁰⁾ W. G. Brows, Am. Journ. **32**, 377 (1886).

¹¹⁾ A. Bock, Bg.- u. hütt. Z. **48**, (1889).

¹²⁾ O. Mügge, Ber. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande 1889, 96.

¹³⁾ F. Schildowsky, Wied. Ann. Beibl. **1**, 296 (1877).

¹⁴⁾ F. Foerster u. O. Seidel, Z. anorg. Chem. **14**, 106 (1897).

¹⁵⁾ W. Holtz, Physikal. Ztschr. **6**, 480 (1905) und **7**, 660 (1906).

¹⁶⁾ L. Addicks, Elektrochem. Industry **3**, 267 (1905).

¹⁷⁾ W. Huntington, Trans. Faraday soc. London **1**, 324 (1906).

H. C. Biddle¹⁾ besprach die Reaktionen, die zwischen Ferri- und Ferro-, Cupri-, und Cuproionen vorkommen können und fand, daß die Ausscheidung von metallischem Kupfer der Ferrosalzlösungen eine umkehrbare Reaktion sei, deren Richtung oft durch die Konzentration der Ferro- und Ferri- und Cupro- und Cupriionen bedingt wird; aus einer Lösung mit viel Ferriionen scheidet sich kein metallisches Cu aus, aber aus einer Lösung mit geringen Mengen Ferriionen wird eine genügende Konzentration von Ferro- und Kupferionen einen Niederschlag von Cu hervorbringen. Aus Lösungen von Kupferchlorid und Eisenchlorür, der Natroncarbonat im Überschuß zugesetzt wurde, werden Carbonate niedergeschlagen, die sich beim Stehen nur wenig verändern, weil das stark dissoziierte Alkalicarbonat die aktive Masse der Ferro- und Cupriionen stark vermindert. Ist aber das Carbonat nur in geringem Überschuß vorhanden stellt sich allmähliche Reduktion ein, und die Niederschläge enthalten Kupfer. Sind saure Alkalicarbonate in der Lösung vorhanden, so kann sich Kupfer auch bei starkem Überschuß an Carbonat bilden, da die Niederschläge der sauren Ferro- und Cupricarbonate leicht löslich sind. Da diese Löslichkeit unter Druck wächst, so wird Druck die Cu-Reduktion begünstigen. Dadurch glaubt H. C. Biddle die Theorie R. Pumpellys bestätigt (vgl. bei Genesis, S. 74).

H. N. Stokes²⁾ führte folgende Versuche aus: 1. Bei 200° wurde metallisches Kupfer mit heißer Cuprisulfatlösung in einer Glasröhre behandelt; im oberen, kühleren Teil der Röhre bildeten sich Kupferkristalle. 2. Ferrosulfat- und Cuprisulfatlösungen 2:1,8 (Verhältnis der verwendeten festen Sulfate) wurden 20 Stunden lang auf 200° erhitzt, in dem kälteren Teil der Röhre bildeten sich Kristalle von Kupfer, im heißeren Teile Hämatit in Körnern (Wiederholung der Wibelschen Versuche). 3. Gepulverter Pyrit wurde in einer 10% igen, etwas sauren Lösung von Cuprisulfat auf 200° durch 18 Stunden erhitzt; es ergaben sich wieder im kälteren Teile der Röhre Kupferkristalle und eine dem Buntkupfererze ähnliche Substanz im heißen Teile. 4. Kupferglanz, in gleicher Weise behandelt, ergab ebenfalls Kupfer; nicht gelang dies mit Covellin (Kupferindig). 5. Siderit, in gleicher Weise behandelt, ergab Absatz von Kupfer an beiden Teilen des Rohres; es bildete sich im hinteren Teile auch Hämatit und Malachit. 6. Gepulverte, Eisenoxyd enthaltende Hornblende ergab nach Erhitzen mit Cuprisulfat in der Dauer von 12 Stunden Kupfer und Eisenglanz. Über Schlüsse aus diesen Versuchen siehe bei Genesis, S. 76.

G. Ferneke³⁾ fällt aus Chloridlösungen Kupfer aus, wenn Salzsäure stets neutralisiert wurde; diese Neutralisierung wurde mit Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat und Calciumsilicat — als Wollastonit — vorgenommen; nach 10—15 Stunden langer Einwirkung bildete sich bei 200° Kupfer. Diese Versuche lehnen sich nicht an die Versuche von H. N. Stokes an, wie G. Ferneke meint, sondern an die von F. Wibel (S. 55).

Nach W. Ipatjew und W. Werchowsky⁴⁾ bildet sich aus $[\text{CH}_3(\text{COO})]_2\text{Cu}$

¹⁾ H. C. Biddle, Journ. of Geology 9, 430 (1910); N. JB. Min. etc. 1902, II, 334.

²⁾ H. N. Stokes, Econom. geolog. 1, 644 (1906). Ref. N. JB. Min. etc. 1908, I, 248 und 1908, II, 8.

³⁾ G. Ferneke, Econom. geolog. 2, 580 (1907); N. JB. Min. etc. 1909, II, 398.

⁴⁾ W. Ipatjew u. W. Werchowsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 41, 769 (1909). Ref. Z. Kryst. 51, 290 (1913) und Journ. russ. phys.-chem. Ges. 53, 949 (1911). Ref. Z. Kryst. 53, 621 (1914).

+H₂O bei 120° und einem Druck von 120—150 Atmosphären metallisches Kupfer allein. Bei niedrigen Temperaturen bildet sich Cu₂O und Kupfer, bei noch niedrigeren Temperaturen (und etwas geringerem Druck) nur der Cuprit. Das so erhaltene Kupfer bildet bis 1 mm große Kriställchen von verschiedenem Habitus; es sind teils dendritische Tafeln, teils drahtförmige Prismen und sind den natürlichen Kupferkristallen in ihrem Habitus oft sehr ähnlich.

Nach E. Giurgea¹⁾ erhält man, wenn man, einem Vorgehen A. Becquerels folgend, einen Zinkstab in eine Kupfersulfatlösung eintaucht schwammiges Cu; gibt man aber den Stab in eine poröse Zelle, die in die Sulfatlösung eingetaucht ist, so bekommt man kristallisiertes Kupfer. Das Zink lädt sich negativ, die innere Zellwand positiv auf; das SO₄-Ion geht daher zum Zink, das Cu-Ion wandert dann gegen die Außenwand der Zelle.

J. Morozewicz²⁾ hat ähnliche Untersuchungen gemacht, deren Ergebnis war, daß eine Reduktion von gediegenem Kupfer aus Salzlösungen nur dann rasch und vollständig vor sich geht, wenn FeCl₂ und CuCl₂ an der Reduktion beteiligt ist; die Temperatur muß gegen 200° betragen und ein alkalisches Medium kohlenaurer Kalk z. B. muß zugegen sein. Zeolithe wirkten schwächer als Kalkspat. J. Morozewicz erklärte durch derartige Experimentalerfahrungen das Vorkommen gediegenen Kupfers auf der Kupferinsel bei Kamschatka (vgl. S. 77).

Zum Schlusse sei eine Untersuchung ältesten Datums angeführt, die in der Art der Ausführung einzeln dasteht und der eine prinzipielle Bedeutung zukommt. L. J. Spencer³⁾ füllte einen gläsernen Zylinder zur Hälfte mit CuSO₄-Lösung, in die er ein Stück Schwefelkupfer eintauchte, so daß es zur Hälfte in der Lösung war, dann brachte er Steinsalz so darauf, daß es mit der Lösung sich nicht mischen konnte. Dieses Gefäß stellte er dann 8 Tage lang an einen von der Sonne nicht bestrahlten Ort und es hatten sich sehr feine, nach 14 Tagen größere Kristalle reinen Kupfers angesetzt. Nach dem etwas unklar gehaltenen Referat scheint das NaCl reduzierend gewirkt zu haben. Es ist auffällig, daß dieser Versuch nicht von einem späteren Experimentator wiederholt wurde, da er für die Genesis des natürlichen Kupfers Bedeutung haben kann. Nur C. Ochsenius stützt sich in späteren auf diesen Versuch Spencers (siehe S. 80).

Darstellung sogenannter anderer Kupferarten.

Mit verschiedenen Namen hat man eine Reihe von Kupferarten bezeichnet, die zum Teil gewöhnliches metallisches Kupfer sind oder sich von diesem nur durch größeren oder geringeren Gehalt von Verunreinigungen unterscheiden. Oder man hat als dendritisches, Mooskupfer, Haarkupfer kristalline Aggregate bezeichnet. Da diese letzteren auch in der Natur vorkommen, so ist die Darstellung solchen Kupfers auch hier abgetrennt worden, obgleich dies vom chemischen Standpunkte aus durchaus nicht gerechtfertigt erscheint.

¹⁾ E. Giurgea, Bull. Soc. Stiinte d. Bucuresti **21**, 192 (1913); Chem. ZB. 1913, I, 679.

²⁾ J. Morozewicz, Mém. du comité géol. St. Petersbourg **72**, 45 (1912); N. ZB. Min. etc. 1914, I, 250.

³⁾ L. J. Spencer, Brit. Assoc. Birmingham 1839; L'Institut **7**, 380 (1839); zitiert nach Referat N. JB. Min. etc. 1840, 230.

Getrennte Behandlung kommt nur dem kolloiden Kupfer zu.

Bei der Bildung von *Kupferspiegeln*, die nicht häufig erzeugt wurden (da ihnen technisch nur wenig Bedeutung zukommt), scheint sich, soweit man aus den bisherigen Untersuchungen schließen kann, kristallisiertes Kupfer zu bilden; es sei daher das Spiegelkupfer, nicht wie das Spiegelsilber als spezielle Art des Kupfers aufgeführt.

Nach A. Knop¹⁾ ergab ein Gemenge von Kupfervitriol und überschüssigem Eisenvitriol, mit kaustischem Ammoniak oder mit Kalilauge gefällt, neben Eisenoxydhydrat und Kupferoxydulhydrat im Laufe der Zeit am Glase einen Spiegel von gediegenem Kupfer.

Aus kochender Lösung von Kupfersulfat, die ammoniakalisch ist, scheidet Natronlauge, tropfenweise zugesetzt, nach Th. Curtius und A. Schrader²⁾ einen glänzenden Kupferspiegel ab.

Nach W. Spring³⁾ bildet sich das Kupfer, wenn man bei der Reduktion von Kupferchlorid dafür sorgt, daß der Wasserstoff im geringen Überschuß über das in einem schwerschmelzbaren Rohre vorhandene, durch Wärme sich im Verflüchtigungszustande befindende Salz geleitet wird, als reiner Metallspiegel. Dieser so erhaltene Spiegel zeigt unter dem Mikroskope sich deutlich aus Kristallen zusammengesetzt.

Wenn man zu ammoniakalischer Kupferlösung Natriumhydroxyd im Überschuß zufügt, so scheidet sich das Metall als spiegelnder Belag ab, wie O. Brunck⁴⁾ angibt.

Ein Verfahren zur Darstellung eines Spiegels gab in neuerer Zeit F. D. Chattaway⁵⁾: Ein Gemenge von frisch destilliertem Phenylhydrazin und der doppelten Menge Wasser wird so lange erhitzt, bis die Lösung klar wird und dann die halbe Volummenge einer warmen gesättigten Lösung von Kupferhydroxyd in stärkstem Ammoniak zugegossen, wodurch unter Stickstoffentwicklung die Cuprerverbindung in die Cuproverbindung, die in Lösung bleibt, umgesetzt wird. Nun setzt man 10% ige K(OH)-Lösung zu, bis Kupferhydroxyd eben auszufallen beginnt und erhitzt dann die Lösung in einem Glas langsam. Dieses Glas, auf dem (oder in dem) der Spiegel erzeugt werden soll, muß sehr rein sein. Der Spiegel setzt sich nur ab und die Flüssigkeit bleibt bis zur Abkühlung in Berührung mit dem Glase.

Häufig bilden sich derartige Absätze als Häute an der Oberfläche der Lösungen, F. Mylius und O. Fromm⁶⁾ haben diese Gebilde gleich wie beim Silber auch beim Kupfer durch elektrolytische Fällung erhalten. Durch Verwendung einer Cu-Platte als Anode wurden aus ammoniakalischer Cu-, Chlorid-, Sulfat-, Nitrat-, besonders aber Chlorürlösung schwimmende Kupferblätter erhalten; die Kupferhäute bildeten sich aber etwas schwerer als die von Silber.

Über derartige Bildungen siehe auch F. E. Wright,⁷⁾ A. Joannis,⁸⁾ E. Wohlwill⁹⁾ und W. Betz.¹⁰⁾

¹⁾ A. Knop, N. JB. Min. etc. 1861, 543.

²⁾ Th. Curtius u. A. Schrader, Journ. prakt. Chem. **50**, 323 (1894).

³⁾ W. Spring, Z. anorg. Chem. **1**, 240 (1892).

⁴⁾ O. Brunck, Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. **327**, 242 (1903).

⁵⁾ F. D. Chattaway, Chem.-Ztg. Cöthen **31**, 1244 (1907).

⁶⁾ F. Mylius u. O. Fromm, Wied. Ann. **51**, 613 (1894).

⁷⁾ F. E. Wright, Am. Journ. **13**, 49 (1877).

⁸⁾ A. Joannis, C. R. **125**, 948 (1897).

⁹⁾ P. Wohlwill, Z. f. Elektroch. **9**, 311, 332 (1903).

¹⁰⁾ W. Betz, Dissertation Leipzig 1905 und Ann. d. Phys. **18**, 600 (1905).

Durchsichtige Kupferschichten erhielt H. L. Barviř¹⁾ durch Anwendung eines schwachen galvanischen Stromes auf bereits mit Platinspiegel bedecktem Objektträger aus Kupfervitriollösung. Er benutzte diese feinen Schichten zum Studium der Lichtbrechung, s. S. 13.

Aus Fehlingscher Lösung erhielt P. Neogi²⁾ einen Spiegel durch Reduktion.

Haarförmiges Kupfer, das nur eine verschiedene Ausbildungsform des Kupfers ist, wurde öfters bei der Darstellung von Kupfer erhalten; unter anderen erwähnte es J. Percy³⁾ als Ausblüfung an Kupfersteinen (sog. Mooskupfer); auch als dendritisches Kupfer wurde es bezeichnet. Es sind verschiedene Verfahren zur Darstellung von Kupfer in derartigen Ausbildungsformen, die ja auch in der Natur auftreten, beschrieben worden. So fand W. Hittorf⁴⁾ haarförmiges Kupfer beim Glühen von Kupfersulfid in Kohlenensäure, A. Liversidge⁵⁾ beim Erhitzen in Wasserstoff, W. Hampe⁶⁾ beim Glühen in CO. Auch H. Moissan⁷⁾ macht Angaben über derartige Bildungen.

Haarförmiges Kupfer erhielt auch W. Spring⁸⁾ auf ähnliche Weise, wie er, wie früher erwähnt, Spiegelkupfer darstellte. Durch Reduktion von Kupferchlorid erhielt er bei bestimmten Temperaturen (ohne Angaben!), bei denen die Menge des verflüchtigten Chlorids nur eine geringe war, einen Ansatz von haarförmigem Kupfer, der dem Haarkupfer von Cornomxilles sehr ähnlich war.

Dendritisches Cu. Hier seien auch Untersuchungen E. Weinschenks⁹⁾ erwähnt, die ebensogut bei der Darstellung von Kupferkristallen hätten angeführt werden können. Er fügte zu einer Lösung von Kupfersulfat so viel Ammoniak hinzu, daß nicht ganz zwei Moleküle Ammoniak auf eines der Sulfate kommen und brachte Eisendraht in diese Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur schied sich nichts aus; als er aber das Gemenge durch 6 Stunden im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzte, da wurde alles Kupfer als Metall in baumförmigen Kristallaggregaten, selten in Einzelkristallen ausgeschieden; das Eisen wurde durch das Ammoniak in Hydroxyd übergeführt.

Pulveriges Kupfer. Häufig wird bei der Darstellung des Kupfers dasselbe in pulveriger Form erhalten, sowohl bei Reduktionsvorgängen¹⁰⁾ aus wäßriger Lösung¹¹⁾ und auf elektrolytischem¹²⁾ Wege (Anodenzerstäubung). Das so erhaltene Kupfer ist aber scheinbar kristallisiert, unterscheidet sich nicht vom gewöhnlichen nach F. Osmond;¹³⁾ E. Wohlwill¹⁴⁾ gibt allerdings an, teils amorph, teils kristallinen Staub erhalten zu haben.

¹⁾ H. L. Barviř, Sitzber. k. böhm. Ges. d. Wiss. 1906, II, nach Ref. N. JB. Min. etc. I, 170.

²⁾ Siehe P. Neogi, Z. anorg. Chem. **59**, 213 (1908).

³⁾ J. Percy, Metallurgie, Halle **1**, 415 (1862).

⁴⁾ W. Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 11 (1851).

⁵⁾ A. Liversidge, Ch. N. **35**, 86 (1877).

⁶⁾ W. Hampe, Chem.-Ztg. Cöthen **9**, 1442 (1885) und **17**, 1693 (1893).

⁷⁾ H. Moissan, C. R. **141**, 855 (1905).

⁸⁾ W. Spring, Z. anorg. Chem. **1**, 241 (1892).

⁹⁾ E. Weinschenk, Z. Kryst. **17**, 492 (1890).

¹⁰⁾ W. Spring, l. c. — G. P. Baxter, Am. Journ. **22**, 351 (1899). — E. Leduc, **135**, 1332 (1902); **136**, 1254 (1903) u. a.

¹¹⁾ Fr. Wöhler, Pogg. Ann. **79**, 129 (1850). — Klüss, Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. **246**, 208 (1888). — W. Hittorf, Z. f. phys. Chem. **25**, 738 (1898).

¹²⁾ Z. B. F. Foerster u. O. Seidel, Z. anorg. Chem. **14**, 124 (1897) und vor allem E. Wohlwill, Z. f. Elektroch. **9**, 314 (1903).

¹³⁾ F. Osmond, C. R. **100**, 1228 (1885).

¹⁴⁾ E. Wohlwill, l. c.

Verschiedene Kupferarten, die wahrscheinlich nur unreines Cu sind, oder Cu-Verbindungen. Man hat noch andere Kupferarten beschrieben, die aber nicht reines Kupfer sein dürften und ihre von den Eigenschaften des gewöhnlichen, kristallisierten Kupfers abweichenden Eigenschaften eben diesen fremden Beimengungen verdanken dürften.

So hat P. Schützenberger¹⁾ aus einer schwach basischen Lösung von Kupferacetat in Wasser elektrolytisch ein Kupfer, ein allotropes Kupfer erhalten, das spröde ist, Dichte von 8,0 bis 8,2 besitzt; es ist nicht so tiefrot wie das kristallisierte gewöhnliche Kupfer; mit siedendem Wasser gewaschen färbt es sich an der Luft bald indigoblau.

Aber nach G. Wiedemann,²⁾ J. B. Mackintosh,³⁾ C. Benedicks⁴⁾ handelt es sich bei diesem und anderen als Acetatkupfer oder allotropes Kupfer bezeichneten Kupferarten um verunreinigtes Cu, das Sauerstoff und oft auch Stickstoff enthält. Nach dem Letztgenannten enthält das von P. Schützenberger dargestellte Kupfer Cu_2O .

Das sog. schwarze Kupfer, das von C. Ullmann⁵⁾ dargestellt wurde, ist nach Untersuchungen von F. Foerster und O. Seidel⁶⁾ wahrscheinlich eine Wasserstofflegierung des Kupfers. Man kann bei der Darstellung beobachten, daß, wo kein schwarzes Kupfer sich an der Kathode bildet, Wasserstoffbläschen erscheinen, nicht aber am schwarzen Kupfer selbst.

Darstellung von kolloidem Kupfer.

Kolloides Kupfer ist als Hydrosol zuerst von A. Lottermoser⁷⁾ dargestellt worden. Er erhielt es, indem er eine alkalische CuCl_2 -Lösung in der Hitze mit alkalischer Lösung von SnCl_2 im Überschusse versetzte. Es bildete sich eine weißliche Trübung, die rot und endlich schwarz wurde. Das erhaltene Produkt ist aber durch kolloide Zinnsäure verunreinigt. Auf elektrolytischem Wege hat es J. Billitzer⁸⁾ dadurch in reinem Zustande erhalten, daß er Kupfer, das auf Eisen zum Absatz gebracht worden war, gegenüber einer Eisenanode in Kupfersulfatlösung zerstäuben ließ. A. Gutbier⁹⁾ erhielt durch verdünnte Lösungen von unterphosphoriger Säure mit verdünnten Lösungen von Kupfersulfat bei Temperaturen zwischen 70 und 80° das flüssige Kupfersol in Form einer leicht zersetzbaren, im durchfallenden Lichte blauen, im auffallenden Lichte kupferbraunen Flüssigkeit. Es ist recht wenig beständig. A. Gutbier und G. Hofmeister¹⁰⁾ ließen unter Erhitzen eine Lösung von Hydrazinhydrat 1 : 2000 auf eine ammoniakalische Lösung 1 : 1000 von Kupfersulfat einwirken, wobei sich ein Hydrosol bildete, das bei längerem Erhitzen metallisches Kupfer abschied. Bei Gegenwart von Gummiarabikum (Schutz-

¹⁾ P. Schützenberger, C. R. **86**, 1240 und 1397, 1828; Bull. Soc. chim. **31**, 291 (1879).

²⁾ G. Wiedemann, Wied. Ann. **6**, 81 (1878).

³⁾ J. B. Mackintosh, Ch. N. **44**, 279 (1881).

⁴⁾ C. Benedicks, Metallurgie, Halle a. S. **4**, 5, 33 (1907).

⁵⁾ C. Ullmann, Verhandl. Deutscher Naturf. u. Ärzte 1896, II, 1, 118; Chem.-Ztg. Cöthen **20**, 868; Z. f. Elektroch. **3**, 516 (1897).

⁶⁾ F. Foerster u. O. Seidel, Z. anorg. Chem. **14**, 106 (1897).

⁷⁾ A. Lottermoser, Journ. prakt. Chem. **59**, 492 (1899).

⁸⁾ J. Billitzer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 1933 (1902).

⁹⁾ A. Gutbier, Z. anorg. Chem. **32**, 355 (1902).

¹⁰⁾ A. Gutbier u. G. Hofmeister, ebenda **44**, 227 (1905).

kolloid) kann man dieses Sol in besser haltbarem Zustande gewinnen. Das dialysierte Hydrosol war leicht oxydierbar, hielt sich aber unter Luftabschluß eine Zeitlang.

Wenn man eine sehr verdünnte Kupfervitriollösung, die ammoniakhaltig ist, mit einem Salz der hydroschwefligen Säure, etwa Natriumhydrosulfit, versetzt, so bildet sich nach J. Meyer¹⁾ in einiger Zeit, nötigenfalls durch gelindes Erwärmen unterstützt, eine prachtvoll rote Lösung von kolloidem Kupfer; bei längerem Stehen oder Zusatz eines Elektrolyten beginnt die Metallausscheidung in äußerst feiner Form.

Nach The Svedberg²⁾ bekommt man bei der kathodischen Zerstäubung granulierten Kupfers, in Isobutil- oder n-Propyläther oder auch Äther, schwarzes Äthylätersol, das geringe Haltbarkeit besitzt.

C. Paal und W. Leuze³⁾ und W. Leuze⁴⁾ stellten kolloides Kupfer von roter und von blauer Farbe dar. Das rote ließ sich auf nassem und auf trockenem Wege erhalten.

Darstellung des roten kolloiden Kupfers auf nassem Wege. 1 g einer Adsorptionsverbindung von kolloidem Kupferoxyd (s. S. 101) mit protalbinsaurem Natrium wurde in 100 g H₂O gelöst und etwas Ammoniak, und um wenig mehr als die zur Reduktion erforderliche Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Die Reduktion trat schon in der Kälte ein. Die Mischung wurde dann unter Umrühren erwärmt. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit graugelb, im durchfallenden Licht orangegelb, milchig trüb, was durch die intermediäre Bildung von kolloidem Kupferoxydul (s. S. 88) bewirkt wird. Bei weiterem Erhitzen wird die Lösung dunkler und erscheint im durchfallenden Licht feurig rot. Die Flüssigkeit wird nun in flachen Schalen unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat bis zum dünnen Sirup eingedampft und im Vakuum zur Trockne gebracht. Das Präparat bildet spröde, glänzende schwarze Lamellen mit purpurnem Oberflächenschimmer; es ist leicht löslich in Wasser und beim Stehen an der Luft tritt in der Lösung Oxydation zu kolloidem Oxyd ein. Vor Luftzutritt geschützt, hatte das Präparat durch ein Jahr seine Eigenschaften bewahrt. Durch Zusatz des drei- und mehrfachen Volumens NaCl-Lösung 10- und mehrprozentig tritt Ausfallen des Geles ein.

Wenn man 1%ige Lösung des kolloiden CuO in Wasser, die aus der Lösung des lysalbinsauren Natriums durch Fällung mit CuSO₄ und Auflösen des Niederschlags in Na(OH) erhalten wurde, mit Hydrazin in gleicher Weise wie oben behandelt, so erhält man ebenfalls kolloides Cu. Neutralsalze verwandeln das rote Hydrosol in das Gel der blauen Modifikation, siehe unten; ebenso wirken (NaCl, CuCl₂ usw.). Auch durch freie Lysalbinsäure wurde ein Hydrosol von C. Paal und W. Leuze erhalten.

Darstellung der roten Modifikation auf trockenem Wege. Über fein gepulvertes kolloides Kupferoxyd wurde in einem U-Rohre trockener Wasserstoff geleitet und das U-Rohr im Paraffinbade erhitzt. Bei 150—170° ergab die Substanz kolloides Kupferoxydul (s. S. 101). Bei 200° färbte sich die Substanz dunkelbraun und löste sich beim Erwärmen mit roter Farbe im Wasser, es hatte sich ein Kupferhydrosol gebildet. Das feste Produkt war

¹⁾ J. Meyer, Z. anorg. Chem. **34**, 49 (1903).

²⁾ The Svedberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3620 (1901) und **39**, 1705 (1906).

³⁾ C. Paal u. W. Leuze, ebenda **39**, 1550 (1906).

⁴⁾ W. Leuze, Zur Kenntnis kolloider Metalle und ihrer Verbindungen, Dissertation (Erlangen 1914).

eine braune glanzlose Masse, die sich in Wasser erst nach längerem Erwärmen löste. Die durch Fällung der Alkalisalze, der Protalbin- und Lysalbinsäure mit CuSO_4 erhaltenen Verbindungen lassen sich auf die gleiche Weise reduzieren und es ergeben sich dabei Adsorptionsverbindungen des roten Kupferhydrosols mit den freien Eiweißspaltungsprodukten.

Blaues kolloides Kupfer. Es ist C. Paal und W. Leuze gelungen, das blaue Hydrosol, das man in nicht haltbarem Zustande aus konzentrierter wäßriger Lösung von kolloidem CuO mit protalbin- und lysalbinsaurem Na durch Hyazinhydrat bei vorsichtigem Erwärmen erhält, in Kombination mit freier Protalbinsäure durch vorsichtige Fällung mit verdünnter H_2SO_4 in fester Form zu erhalten.

A. Bassenfosse¹⁾ löste trockenes CuSO_4 in konzentrierter Schwefelsäure und goß etwas Alkohol oder Essigsäure oder Aceton darüber, so daß sich eine Mischung einstellt; zwischen beiden Flüssigkeiten bildete sich zuerst eine violette Zone, die allmählich braun wird und eine Lösung von kolloidem Kupfer darstellt. Auch durch Auflösen von Phosphat in Phosphorsäure und Überschichten mit organischen Substanzen erhielt er ähnliche Sole.

M. Kimura²⁾ stellte kolloide Kupferlösung dadurch her, daß er das Metall auf Rotglut erhitzte (einerlei auf welchem Wege) oder auch noch höher und dann plötzlich in kaltes Wasser eintauchte. Unter dem Mikroskope kann man die Brownsche Molekularbewegung deutlich erkennen. Bei Kupfer stellte M. Kimura nur positiv wandernde Teilchen fest.

Die Koagulationsgeschwindigkeit durch ein- und zweiwertige Anionen untersuchte H. H. Paine.³⁾ Zuerst tritt eine Periode auf, bei der keine Fällung zu beobachten ist, dann geht die Fällung sehr rasch vor sich, wird dann immer langsamer. Der Einfluß der Konzentration des Kolloids auf die Geschwindigkeit kann als dem Massenwirkungsgesetz folgend gelten. Abweichend verhält sich NaCl . Nach H. H. Paine ist die Koagulation des kolloiden Kupfers ein definierter Zeitprozeß.

Nach C. Paal, W. Hartmann und G. Brünjes⁴⁾ kann gefälltes Kupferhydroxyd zur Gänze in rotes kolloides Kupfer übergeführt werden; als Zwischenprodukt bildet sich kolloides Kupferoxydul. Es gelang die Herstellung fester Präparate von kolloidem Cu mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid. Die Präparate sind sehr kupferreich.

F. Ehrenhaft⁵⁾ hat durch elektrische Zerstäubung ein oliv bis braungrünes Hydrosol, das einige Wochen lang haltbar ist, erzeugt. Er hat später⁶⁾ auch die optische Polarisierung am kolloiden Kupfer untersucht.

Technische Darstellung des Kupfers.

Die wichtigsten Methoden, die man zur technischen Darstellung von Kupfer anwendet, sind:

¹⁾ A. Bassenfosse, Bull. Acad. Belgique Cl. science. 1910, 738. Ref. Chem. ZB. 1911, I, 122.

²⁾ M. Kimura, Mem. Coll. science. Eng. Kyoto Imp. Univ. 5, 211 (1914); Chem. ZB. 1914, I, 98.

³⁾ H. H. Paine, Proc. Cambridge Phil. soc. 16, 430 (1912). Ref. Chem. ZB. 1912, II, 1609.

⁴⁾ C. Paal, W. Hartmann u. G. Brünjes, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 2202 (1914).

⁵⁾ F. Ehrenhaft, Anz. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien 39, 241 (1902).

⁶⁾ Derselbe, Sitzber. Wiener Ak. 112, 194 (1903).

Zur Gewinnung von Rohkupfer gibt es eine Reihe von Verfahren, die wenn man von alten Methoden, die heute nicht mehr angewendet werden, absieht, im deutschen Prozeß, amerikanischen, englischen Prozeß, dem Konverterprozeß bestehen, die auf trockenem Wege arbeiten; dann nasse Verfahren, der Zementationsprozeß und die elektrolytischen Fällungen und andere.

Die Reinigung des so gewonnenen Rohkupfers kann wiederum auf verschiedene Weise vorgenommen werden: Durch das Flammofenverfahren, durch oxydierendes Schmelzen, durch die elektrolytische Reinigung und andere.

Es kann hier nur eine ganz allgemeine Übersicht gegeben werden und es sei im Speziellen auf die Lehrbücher der Technologie und ganz besonders auf die Darstellung und die erschöpfenden Litteraturhinweise im Handbuche der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut usw. Bd. 5, 1 S. 597—619 hingewiesen, dem wir auch in der Anordnung des Stoffes gefolgt sind.

Rohkupfergewinnung.

Die **trockenen Verfahren** arbeiten zum Teil mit gewöhnlicher Erhitzung, zum Teil mit elektrothermischen Prozessen.

Einfache Erhitzung. Aus gediegenem Kupfer wird das Metall gewöhnlich durch Flammöfen raffiniert (siehe S. 69) und dann wie bei der Raffination des Rohkupfers vorgegangen.

Oxydische Erze werden nur, wenn sie kupferreich sind, besonders auf Rohkupfer verarbeitet, sonst aber den sulfidischen beigemischt und gemeinsam mit diesen behandelt. Oxydische, reiche Erze können im Schachtofen mit Kohlenstoff und verschlackenden Zuschlägen verarbeitet werden, wobei CO reduzierend wirkt.¹⁾ Über die Darstellung von Rohkupfer aus Silicaten siehe D.-R.-Patent 51892 (1889).

Häufiger ist die Verarbeitung sulfidischer Erze, bei der die Trennung des Cu von Fe und S die Hauptsache ist. Schwefelkies, der kupferhaltig ist, ist ja eines der wichtigsten Kupfererze (siehe diesen). Bei der — sehr häufig verwendeten — Verhüttung dieser Erze durch gewöhnliche Erhitzung wird der sogenannte Kupferstein zuerst erzeugt, indem das Material an Cu angereichert wird. Dies geschieht durch Rösten und Schmelzen mit Silicaten; dadurch wird Schwefel (eventuell Arsen und Antimon) zum Teil entfernt und andere Metalle gehen in die Silicatschlacke.

Nach dem deutschen Prozeß, bei dem das Brennmaterial zugleich Reduktionsmittel ist, stellt man Rohkupfer dar, indem man die Erze zu Rohstein (Kupferstein) verschmilzt, wobei sich eine eisenhaltige Bisilicatschlacke bildet. Als Zusatz werden vielfach Schlacken verwendet. Der Kupferstein enthält das Cu als Cu_2S und FeS mit wenig anderen Metallschwefelverbindungen. Die Schlacke enthält Erdalkalisilicate, Eisenoxydulsilicate aus dem FeS, während dessen S zum Teil an das Cu zur Bildung von Cu_2S abgegeben wurde, wenn dies nötig war. Die Schlacken sind aber nicht Cu-frei. Es bildet sich noch Speise, die aus Arseniden, Antimoniden und Sulfiden bestehen kann. (Eisensanen und Ofenbrüche.) Der deutsche Prozeß benötigt koksbares Kohle oder Holzkohle und wird vielfach bei armen Erzen (und diese sind ja sehr häufig) angewendet.

¹⁾ Siehe O. Boudouard; Bull. soc. chim. 25, 282 (1901).

Beim englischen Prozeß ist das Brennmaterial nicht das Reduktionsmittel, wie beim deutschen. An Stelle des Röstens kann auch Schmelzen mit oxydischen Zuschlägen treten, damit sich CuO bildet. Im gerösteten Erz wird durch Schmelzen in Flammöfen das Kupferoxyd durch Einwirkung des FeS in Cu_2S verwandelt. Die Schlacke, die sich dabei bildet kann gegen 5% Cu enthalten, das man aber daraus wieder gewinnen kann. Der Kupferstein, Bronzestein genannt, wird zur Oxydation des Eisens geröstet und man erhält unter Hinzufügen von eisenfreien oder sehr eisenarmen sulfidischen Kupfererzen und viel Quarz den sog. Konzentrationsstein, der nun nur mehr hauptsächlich aus Cu_2S besteht, dabei bildet sich Eisenoxydulsilicat und etwas Kupfer enthaltende Schlacke. Der Konzentrationsstein wird an der Luft zu breiiger Masse geschmolzen, erkalten gelassen, dann stark erhitzt und dies mehrmals wiederholt. Es bildet sich das Blasenkupfer (Blasenbildung durch das Entweichen von SO_2), das ziemlich viel Cu_2O enthält; die Schlacke enthält auch Cu-Silicat . Dieses Verfahren wird am besten bei reichen Erzen angewendet, die nicht zuviel Fe enthalten.

In neuerer Zeit hat man das Verfahren dahin modifiziert, daß man den Konzentrationsstein zu einem Drittel tot röstet und dann mit den anderen beiden Dritteln weiter verschmilzt. Dadurch werden größere Verluste vermieden.¹⁾

Der amerikanische Prozeß (Pyritschmelzverfahren) kann nur bei Erzen verwendet werden, die hohen S- und Fe-Gehalt besitzen. Es wird aus nicht gerösteten Erzen mit Silicatzuschlag und unter Zutreiben kalter Luftströme Rohstein erzeugt. Günstig ist dieser Prozeß bei arsenreichen Erzen. Siehe darüber: Sticl, ²⁾ T. A. Rickard ³⁾ und D. Peters. ⁴⁾ Über die Gewinnung eines sehr reinen (98,8%) Edelmetalle enthaltenden Rohkupfers G. Kroupa. ⁵⁾

Der Konverterprozeß dient jetzt gewöhnlich dazu, aus reichen Kupfersteinen — hergestellt nach irgendeinem der erwähnten Prozesse — Rohkupfer dadurch herzustellen, daß auf in Schachtöfen geschmolzenen Kupferstein in zylinder- oder birnenförmigen, mit Quarz ausgekleideten Gefäßen Preßluft fein verteilt einwirken gelassen wird. Man erhält so Material, das elektrolitisch gereinigt werden kann (s. S. 70). Zur Anreicherung von Cu in Kupferstein wird dieser Prozeß selten verwendet. Über dieses Verfahren siehe u. a. bei Manhès, ⁶⁾ Keates, ⁷⁾ E. Jannettaz, ⁸⁾ G. Kroupa, ⁹⁾ F. Mayr, ¹⁰⁾ David, ¹¹⁾ Hixon, ¹²⁾ Shipley ¹³⁾ usw.

¹⁾ Engl. Pat. 18898 (1890); siehe darüber G. Kroupa, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **47**, 241 (1899).

²⁾ Sticl, Über das Wesen des Pyritschmelzverfahrens, Halle 1906.

³⁾ T. A. Rickard, Pyrite Smelting, New York 1905.

⁴⁾ D. Peters, The Engin. a Mining Journ. New York **77**, 881 und **78**, 10 (1904).

⁵⁾ G. Kroupa, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **54**, 663 (1906).

⁶⁾ Manhès, Bull. Soc. Ind. Min. 1889, 1666.

⁷⁾ Keates, Bg.- u. hütt. Z. **42**, 552 (1883).

⁸⁾ E. Jannettaz, Les Convertisseurs p. l. Cuivre (Paris 1902).

⁹⁾ G. Kroupa, Österr. Ztg. f. Berg- u. Hüttenw. **51**, 695, 715 (1903).

¹⁰⁾ F. Mayr, D. Bessemern v. Kupfersteinen (Freiberg 1906).

¹¹⁾ David, Bg.- u. hütt. Z. **61**, 582 (1902).

¹²⁾ Hixon, The Engin. a Mining. Journ. N. York **82**, 197 (1906).

¹³⁾ Shipley, Electrochem. and Metallurg. Ind. N. York **5**, 474 (1907).

Auf elektrothermischem Wege. In einer elektrisch geheizten Kammer werden die Erze bei Überströmung von Luft reduziert, wobei wagrechte, durch Wasser gekühlte Elektroden angewendet werden. Die Schmelze kommt in eine Kammer, wo die fremden Bestandteile (durch Luft) oxydiert und unter Beigabe von SiO_2 und Kalk verschlackt werden.¹⁾

Nach Vattier²⁾ werden oxydische Kupfererze mit Kieselsäure im elektrischen Lichtbogen geschmolzen und dann weiter die Schmelze bis zur Trennung von Kupferstein und Schlacke auf elektrischem Wege erhitzt.

Andere elektrothermische Methoden rühren von Scott Anderson,³⁾ H. Schliephacke⁴⁾ u. a. her.

Elektrothermische Methoden finden dann Anwendung, wenn sie arm an Schwefel sind und nicht genügend Kohle zu bekommen ist.

Darstellung von Rohkupfer auf nassem Wege. Auf diese Weise behandelt man arme Erze und solche, die viel Gangart enthalten, vor allem aber solche Erze, die einen technisch verwertbaren Edelmetallgehalt besitzen.⁵⁾ Zuerst wird das Kupfer zu Lauge gelöst, dann die Lauge gereinigt und dann das Kupfer gefällt (Zementkupfer), oder durch Elektrolyse gewonnen.

Herstellung der Laugen. Aus Kupfersulfaten wird die Lauge durch einfaches Lösen in Wasser hergestellt. Oxydische Erze (einschließlich carbonatische, und Silicate) können durch Schwefelsäure, oder durch SO_2 , das man entweder auf feuchtes oder trockenes Erz einwirken läßt, verlaugt werden.⁶⁾ Durch Ferrochloridlaugerei werden besonders CuO und CuCO_3 zu FeCl_2 , CuCl_2 , CuCl , Fe_2O_3 umgesetzt.⁷⁾ Nach Wimmer⁸⁾ und Sterry T. Hunt und J. A. Douglas⁹⁾ kann man mit Vorteil der Lösung von FeCl_2 Natriumchlorid zusetzen. Auch durch Ammoniak kann gelaugt werden.¹⁰⁾

Nach W. Stahl¹¹⁾ schadet Mangangehalt. Man bildet ammoniakalische Laugen, indem geröstetes Erz mit ammoniakalischer Ammoniumsulfatlösung behandelt und die Lösung unter Einleiten von schwefeliger Säure erhitzt wird, dadurch fällt CuSO_3 und Cu_2SO_3 ; man löst nun in NH_3 und elektrolysiert mit geringer Spannung (D.R.P. 189643. 1905).

Sulfidische Erze werden in Oxyd oder Sulfat oder in Chloride übergeführt. Zur Oxydbildung wird nur das FeS_2 , aber nicht das Cu_2S geröstet und das letztere mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ausgelaugt.¹²⁾ Zur Sulfatbildung verwendet man Erze, die bis 3% Cu enthalten (besonders geeignet bei Cu_2S), die der Einwirkung von Luft und Wasser überlassen werden. Da bildet sich besonders

¹⁾ D.R.Pat. 171695 (1903).

²⁾ Vattier, Bull. Soc. Ingén. 1903, 19.

³⁾ Scott Anderson, The Engin. a. Mining. Journ. N. York **83**, 1231 (1907).

⁴⁾ Schliephacke, Dingl. Polytechn. Journ. Stuttgart **264**, 613 (1887).

⁵⁾ Nähere Beschreibung, sowie allgemeine Bemerkungen bei Bode, Dingl. Polytech. Journ. **231**, 254, 357, 428 (1879) und Eissler: Hydrometallurgy of Copper, incl. the manufacture of Copper Vitriol. London (1902).

⁶⁾ Gmehling, Österr. Ztg. f. Berg- u. Hüttenw. **54**, 69 (1906). — G. Kroupa, ebenda **50**, 387 (1902). — F. P. Dewey (aus Silicaten), Chemiker-Ztg. Cöthen **20** (1896).

⁷⁾ Schaffner, Unger, Meyer, Bg.- u. hütt. Z. **21**, 173 (1862).

⁸⁾ Wimmer, ebenda **31**, 430 (1872).

⁹⁾ Sterry T. Hunt u. J. A. Douglas, ebenda **32**, 362 (1872) und **35**, 257 (1876) und W. v. Siemens, Dingl. Polytechn. Journ. **211**, 184 (1874).

¹⁰⁾ Z. B. Mosher u. Ludlow, Electrochem. a. Metallurg. Industry **6**, 120 (1908).

¹¹⁾ W. Stahl, Bg.- u. hütt. Z. **50**, 13 (1891)

¹²⁾ Siemens u. Halske, D.R.P. 42243 (1886); 48959 (1889). Siehe auch De K. Thompson, Electrochem. Industry **2**, 225 (1904).

rasch bei Cu_2S Sulfat; aber man kann so auch CuS und CuFeS_2 auslaugen.¹⁾ Auch durch Rösten und nachheriges Verwitternlassen kann man Sulfat erhalten.²⁾

Das Chlorid kann auf nassem oder trockenem Wege aus sulfidischen Erzen erzeugt werden. Man kann durch FeCl_3 -Lösung auslaugen.³⁾ Überführung in Chlorid durch Röstung wird an kupferarmen Kiesabbränden vorgenommen. Sie werden mit NaCl oder Abraumsalzen geröstet; dabei entsteht Sulfat, das in Chlorid und Chlorür übergeht. Durch Auslaugen mit wäßriger HCl bleibt das Eisenoxyd zurück. Das Verfahren findet ziemlich ausgedehnte Anwendung; hauptsächlich damit beschäftigt haben sich: Longmaid,⁴⁾ Bechi und Haupt,⁵⁾ Schaffner,⁶⁾ Hendersen,⁷⁾ Riemann,⁸⁾ Deplace,⁹⁾ Fröhlich,¹⁰⁾ Baker und Burwell,¹¹⁾ Richard¹²⁾ und Tixier und Tortel,¹³⁾ vgl. auch das Buch von Truchot,¹⁴⁾ siehe auch E. Kothny.¹⁵⁾

Für Arsenate kommt besonders die Salzsäurelaugung in Betracht, die auch zur Auslaugung von kupferreichen Schlacken und anderen Rückständen Verwendung finden kann. Aus Halogenverbindungen können Laugen dadurch erhalten werden, daß ein Teil des Erzes bei ca. 230° mit Dampf behandelt wird; dabei bildet sich HCl und das Kupfer als Oxyd; auf den anderen Teil wird mit Salzsäure eingewirkt. Näheres siehe bei Argondona.¹⁶⁾

Reinigung der Laugen. Aus den Laugen, die geklärt und eventuell durch CaO neutralisiert [Graham, Engl. P. 17127 (1896)] sein müssen, werden nun die Substanzen, die bei der Abscheidung des Rohkupfers hinderlich sein würden, abgeschieden. Ferrisalze können durch Kalk gefällt werden; Chloridlaugen werden vor ihrer Entfernung durch SO_2 reduziert,¹⁷⁾ dabei bilden sich gleichzeitig Cuprosalze, wodurch bei Fällung durch Eisen weniger Fe verbraucht wird. Sulfatlösungen fällt man mit Carbonaten und das ausgefallene wird bei Rotglut kalziniert, wobei die Eisenverbindungen unlöslich gemacht werden; das CuCO_3 wird durch Rösten mit Schwefel wieder in Sulfat verwandelt.¹⁸⁾

¹⁾ Leithner, Bg.- u. hütt. Z. **33**, 20 (1874). — Ch. H. Jones, The Eng. a. Mining. Journ. **77**, 644 (1904). — Winchell, Mines and Minerals, Senanton, Pa. u. Denver **28**, 61 (1907).

²⁾ Vgl. Simons, Dingl. Polytechn. Journ. **256**, 228 (1885). — Wilkes, Ch. N. **31**, 168 (1875). — Perino, Bg.- u. hütt. Z. **47**, 177 (1888) und **48**, 47 (1889).

³⁾ Cumenge u. Wimmer, Dingl. Polytechn. Journ. **250**, 79, 123 (1883). — Jeler, ebenda **217**, 478 (1875). — Hauck, ebenda **224**, 230 (1877). — C. Hoepfner, Chem.-Ztg. Cöthen **18**, 1906 (1894). — O. Fröhlich, Metall, Halle **5**, 206 (1908).

⁴⁾ Longmaid, Österreich. Jahrb. d. Bergakad. 1852, 157.

⁵⁾ Bechi u. Haupt, Bg.- u. hütt. Z. **17**, 89 (1858).

⁶⁾ Schaffner, ebenda **21**, 175 und 181 (1862).

⁷⁾ Hendersen, Dingl. Polytechn. Journ. **204**, 288 (1871).

⁸⁾ Riemann, Bg.- u. hütt. Z. **36**, 153, 402 (1887).

⁹⁾ Deplace, Moniteur scient. **16**, 806 (1900).

¹⁰⁾ Fröhlich, Metallurgie, Halle **4**, 284 (1907).

¹¹⁾ Baker u. Burwell, Z. f. Elektroch. **13**, 654 (1907).

¹²⁾ Richard, Chemiker-Ztg. Cöthen **32**, 5 (1908).

¹³⁾ Tixier u. Tortel, ebenda **32** Rep. 132 (1908).

¹⁴⁾ Truchot, Les Pyrites (Paris 1907).

¹⁵⁾ E. Kothny, Metallurgie **8**, 389 (1911).

¹⁶⁾ Argondona, The Engin. a. Min. Journ. N. York **82**, 205 (1906).

¹⁷⁾ Heard, ebenda **44**, 111 (1888).

¹⁸⁾ Th. H. Cobley, Engl. P. 4755 (1878).

Über die Reinigung der Laugen siehe auch bei Milberg.¹⁾ Chloridlösungen können nach H. A. Cohn und Geisenberger (D.R.P. 128918, 1900) durch allmähliches Abkühlen auf Temperaturen bei -30° gereinigt werden.

Fällung aus den Laugen durch Zementation. Zur Fällung der Kupferlaugen wird gewöhnlich Eisen verwendet. Am besten fällt das Kupfer nach Essner²⁾ durch weißes Roheisen; das so erhaltene Kupfer ist kompakt. Sehr schnell wirkt Eisenschwamm, der aus den ausgelaugten Kiesabbränden selbst erhalten werden kann; dieser wird der Lösung zugesetzt und dann gerührt.³⁾ Nach der Theorie sind zur Ausfällung von 100 Cu aus Kupferoxydsalzlösungen 88,8 Teile Eisen notwendig; man braucht aber mehr. Damit der Verbrauch an Eisen nicht zu groß wird, müssen die Cu-Laugen fast neutral sein, wenn auch geringe Mengen von Salzsäure die Fällung beschleunigen, wie Riess⁴⁾ fand. Durch Einleiten von schwefeliger Säure wird die Bildung basischer Fe-Salze verhindert.⁵⁾

Über den Zementationsprozeß siehe auch bei Leithner,⁶⁾ De Launay,⁷⁾ Langer,⁸⁾ W. Stahl,⁹⁾ Sterry T. Hunt.¹⁰⁾ Es werden auch noch andere Metalle so, Ni, Co, Sn zur Fällung, allerdings nur selten, verwendet. Das Zementkupfer kann nach W. Stahl¹¹⁾ zur Entfernung basischer Ferrisalze, wenn nötig, durch Schlemmen gereinigt werden. Über die Reinigung des Zementkupfers siehe auch Kunzel¹²⁾ und Deligny.¹³⁾

Fällung des Rohkupfers durch Elektrolyse. Bei dieser Operation werden lösliche oder unlösliche Anoden benutzt und kann sonst in ähnlicher Weise, wie bei der später (S. 70) erwähnten elektrolytischen Kupferraffinerie vorgegangen werden.

Unlösliche Anode. Diese ist häufig Blei und kann bei Fe-haltigen Laugen, die die Anode brüchig machen würde, mit einem zelligen Gewebe (z. B. Barchent) zum Schutze umgeben sein. Bei diesem Prozesse können sehr arme Lösungen gut ausgewertet werden. Über die Ausführung dieses Prozesses siehe bei W. Staeger,¹⁴⁾ wo das praktische Verfahren an einem Beispiel anschaulich geschildert ist, E. Cohen und E. Lenz,¹⁵⁾ J. Egli,¹⁶⁾ Scholl,¹⁷⁾ Larison¹⁸⁾ und zahlreiche Patente.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens, bei dem sehr reines Kupfer dargestellt werden kann, ist es vor allem notwendig, die anodische Polarisation

¹⁾ Milberg, Chemiker-Ztg. Cöthen **30**, 511 (1906).

²⁾ Essner, Bull. soc. chim. **6**, 147 (1891).

³⁾ G. Lunge, Dingl. Polytechn. Journ. **219**, 325 (1876).

⁴⁾ Riess, Kaiserl. Gesundheitsamt **22**, 663 (1905).

⁵⁾ Zoppi, Bg.- u. hütt. Z. **35**, 363 (1876).

⁶⁾ Leithner, ebenda **33**, 20 (1874).

⁷⁾ Langner, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **28**, 640 (1880).

⁸⁾ De Launay, Bg.- u. hütt. Z. **49**, 229 (1890).

⁹⁾ W. Stahl, ebenda **51**, 443 (1892).

¹⁰⁾ Sterry T. Hunt, ebenda **41**, 315 (1882).

¹¹⁾ W. Stahl, l. c.

¹²⁾ Kunzel, Dingl. Polytechn. Journ. **213**, 170 (1874).

¹³⁾ Deligny, ebenda **260**, 380 (1886).

¹⁴⁾ W. Staeger, Österr. Zeitschr. f. Bg.- u. Hüttenw. **54**, 387 (1906).

¹⁵⁾ E. Cohen u. E. Lenz, Z. f. Elektroch. **2**, 25 (1895).

¹⁶⁾ J. Egli, Z. anorg. Chem. **30**, 58 (1902).

¹⁷⁾ Scholl, Electrochem. Industry **1**, 98 (1902).

¹⁸⁾ Larison, The Engin. a. Mining. Journ. New York **84**, 442 (1907).

herabzusetzen. Dies kann durch Gase, z. B. SO_2 , wie es Tossizza¹⁾ angibt im Verein mit Kühlung geschehen, oder man arbeitet mit Ferrosulfatdepolarisation, die bei der Elektrolytisierung von Laugen Verwendung findet, die durch die Laugerei mit schwefeliger Säure erhalten worden sind, nach einem Verfahren von Siemens und Halske.²⁾ Nach C. Hoepfner³⁾ dient auch Cuprochlorid zur Depolarisation, das bei Laugen verwendet wird, die durch Auslaugung von Sulfiden durch Chloridbildung auf nassem Wege dargestellt wurden. Über dieses Verfahren siehe auch bei J. H. L. Vogt,⁴⁾ W. Borchers,⁵⁾ F. Haber⁶⁾ und W. Koehler.⁷⁾

Lösliche Anode. Als Anode werden Erze oder Steine verwendet. Erze müssen gute Elektrizitätsleiter sein (Kupferkies und Kupferglanz vor allem). Siehe darüber M. Kiliani,⁸⁾ Rösing,⁹⁾ Anderson¹⁰⁾ u. a. Häufiger wird Kupferstein als Anode verwendet. Als Elektrolyt dient Schwefelsäure, Salzsäure. Auch Kohlenstoff kann nach J. Egli¹¹⁾ Anode sein. Mit diesem Prozesse beschäftigen sich vor allen: Holf und Pioche,¹²⁾ Zoppetti,¹³⁾ Maiss,¹⁴⁾ G. Badia,¹⁵⁾ E. Marchese,¹⁶⁾ W. Borchers,¹⁷⁾ E. Cohen,¹⁸⁾ G. Kroupa¹⁹⁾ u. a.

Reinigung des Rohkupfers. Das auf die vorhin kurz erwähnten Wege erhaltene Rohkupfer enthält, wie zahlreiche Analysen festgestellt haben, Schwefel, Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Wismut, Blei, Arsen, Antimon. Man bedient sich zur Reinigung wieder gleich der Darstellung von Rohkupfer trockener und nasser Verfahren.

Raffinierung auf trockenem Wege. Diese findet namentlich dann Anwendung, wenn das Rohmaterial keine Edelmetalle enthält, bzw. diese nicht gewonnen werden sollen. Diese Art der Reinigung beruht darauf, daß die zu entfernenden Elemente, die sich durchwegs leichter oxydieren lassen als das Kupfer, oxydiert werden und diese dann verflüchtigt werden, oder wenn dieses nicht angängig ist, verschlackt werden. Dabei bildet sich aber doch auch Cuprooxyd, das sogar erwünscht ist, das aber später durch reduzierendes Schmelzen wieder entfernt werden muß; das so erhaltene Kupfer wird als Handelsware raffiniertes Kupfer genannt.

¹⁾ Tossizza, Electric. World New York **40**, 578 (1902); vgl. auch Lamb, Electrochem. a. metallurg. Industry **5**, 415 (1907).

²⁾ Siemens u. Halske, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **40**, 91 (1892).

³⁾ C. Hoepfner, Dingl. Polytechn. Journ. **279**, 162 (1891).

⁴⁾ J. H. L. Vogt, Chem.-Ztg. Cöthen **18**, 351 (1894).

⁵⁾ W. Borchers, Z. f. Elektroch. **5**, 404 (1899).

⁶⁾ F. Haber, ebenda **9**, 392 (1903).

⁷⁾ W. Koehler, Electrochem. Industry **1**, 540 (1903).

⁸⁾ M. Kiliani, Bg.- u. hütt. Z. **42**, 237, 253 (1883).

⁹⁾ Rösing, ebenda, **42**, 179 (1883).

¹⁰⁾ Anderson, Electrochem. and metallurg. Industry **5**, 415 (1907).

¹¹⁾ J. Egli, Z. anorg. Chem. **30**, 27 (1902).

¹²⁾ Holf u. Pioche, Dingl. Polytechn. Journ. **192**, 473 (1869).

¹³⁾ Zoppetti, Rev. univ. Min. **19**, 197 (1886); **20**, 94 (1886) und Bg.- u. hütt. Z. **45**, 207, 221, 538 (1886).

¹⁴⁾ Maiss, Österreich. Ges. z. Förderung chem. Ind. 1885.

¹⁵⁾ G. Badia, Elektrotechn. Zeitschr. Berlin **6**, 109, 166 (1885).

¹⁶⁾ E. Marchese, Bg.- u. hütt. Z. **44**, 223 (1885).

¹⁷⁾ W. Borchers, ebenda **52** (1893).

¹⁸⁾ E. Cohen, Z. f. Elektroch. **1**, 50 (1894).

¹⁹⁾ G. Kroupa, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **54**, 73, 84 (1906).

Das oxydierende und das reduzierende Schmelzen kann in verschiedenen Öfen erfolgen. Das Rohkupfer kann in einem kleinen Schachtöfen, im Kupfergasherd oder im Gebläseofen oxydierend geschmolzen werden. Die oxydierten Verunreinigungen treten an die Oberfläche und geben Schlacken. Schwefel bildet SO_2 und entfernt sich unter Sprühen. Das so erhaltene Kupfer wird in Formen gegossen. Beim nunmehr anzuwendenden (um das Cu_2O zu entfernen) reduzierenden Schmelzen erzeugt man durch Einströmenlassen von Luft in die Kohlschicht, mit der das Cu bedeckt ist, CO, das auf Cu_2O reduzierend wirkt.

Das oxydierende und reduzierende Schmelzen im gleichen Ofen. Dieses Verfahren wird am häufigsten angewendet und kurzweg als Raffinieren bezeichnet. Man bedient sich dabei der sog. Flammofenarbeit, welcher Ofen meist aus Quarz besteht. Zuerst wird das Rohkupfer verblasen, d. h. in das geschmolzene Material wird Luft — je unreiner das Rohkupfer, um so mehr — eingeblasen, wodurch Pb, Fe, Zn, die leicht oxydierbaren fremden Metalle oxydiert werden und verschlacken und man kühlt dann unter weiterem Luftzutritt ab. Man kann auch Blei zufügen. Dadurch wird aber auch ein Teil des Kupfers zu Cu_2O oxydiert, das seinerseits dann bei weiterem starken Erhitzen, die anderen Fremdbestandteile wie As, Sb, S, Ni, Co oxydiert. Das SO_2 -Austreiben kann durch Dichtpolen, das durch Hineingeben von frischem Holz, das Gase entwickelt, die SO_2 austreiben, geschehen. Unter einer Kohlendecke wird dann das gebildete Cu_2O reduziert. Die Literatur zur Vervollkommnung dieses Verfahrens ist sehr groß.

Reinigen auf nassem Wege. Dieses geschieht durch die elektrolytische Kupferraffinierung. Dazu dient gewöhnlich Konverterkupfer als Anode in saurer Kupfersulfatlösung, bei der ein geringes Potential genügt, um die Anode in Lösung zu bringen. Die meisten Fremdmetalle sind elektropositiv stärker als Cu, so daß sie an der Kathode nicht zur Abscheidung gelangen, wenn die Lösung sauer genug bleibt. Die Metalle, die wiederum stärker elektropositiv sind als Kupfer, bleiben an der Anode.

Die Kathoden bestehen meist aus Elektrolytkupfer. Der Elektrolyt muß so viel Kupfer enthalten, daß er auch, wenn die Verunreinigungen — durch Abscheidung des Cu an der Kathode — größer werden, immer im Überschuß bleibt und muß sauer sein. Der Elektrolyt darf keine organischen Substanzen enthalten und er muß stets zirkulieren gelassen werden. Man macht dem Elektrolyten auch ab und zu Zusätze, so bewirkt Ammoniumnitrat, daß sich kein Schwarzkupfer bildet, während Chloridzusatz den Niederschlag glatter macht und die Ausfällung von Antimon begünstigt. Die Anordnung der Elektroden und Bäder erfolgt meistens nach dem Multipelsystem, indem die gleichnamigen Elektroden eines Bades einander parallel geschaltet sind, die Bäder hintereinander. Nähere Angaben siehe bei: De la Rive¹⁾ M. v. Leuchtenberg,²⁾ Millon u. Commaille,³⁾ M. Kiliani,⁴⁾ F. Fischer⁵⁾ G. Badia,⁶⁾

¹⁾ De la Rive, Ann. chim. phys. **28**, 190 (1825).

²⁾ M. v. Leuchtenberg, Dingl. Polytechn. Journ. **104**, 293 (1847); **106**, 35.

³⁾ Millon u. Commaille, C. R. **56**, 1249 (1863).

⁴⁾ M. Kiliani, Bg.- u. hütt. Z. **42**, 423 (1883) und **44**, 249, 261, 273 (1885).

⁵⁾ F. Fischer, Dingl. Polytechn. Journ. **251**, 28, 418 (1884) u. später Z. f. Elektroch. **10**, 421 (1904).

⁶⁾ G. Badia, Dingl. Polytechn. Journ. **258**, 38 (1885).

Hering,¹⁾ Löb und Kauffmann,²⁾ Zoppetti,³⁾ F. Foerster,⁴⁾ F. Foerster und O. Seidel,⁵⁾ T. Ulke,⁶⁾ J. S. Sand,⁷⁾ Johnson,⁸⁾ A. Brochet und C. L. Barrillet,⁹⁾ H. Daneel,¹⁰⁾ F. Haber¹¹⁾ G. Kroupa¹²⁾ L. Addicks,¹³⁾ E. Krause,¹⁴⁾ C. W. Bennett und C. O. Brown,¹⁵⁾ F. Altzéder¹⁶⁾ und viele andere.

Genesis und Vorkommen.

Das Kupfer scheint im allgemeinen in unsere Erdrinde nur in Form von Schwefelverbindungen gelangt zu sein. Bildungen gediegenen Kupfers sind also niemals primär im strengsten Sinne des Wortes, sondern sie setzen vorhergebildete Schwefelverbindungen voraus. Als wichtigstes primäres Kupfererz gilt heute ziemlich allgemein der Kupferkies. Über seine Bedeutung als primäres Mineral hat sich in neuerer Zeit u. a. P. Krusch geäußert, vgl. auch L. Demaret.¹⁷⁾ Das gediegene Kupfer tritt in der Zementationszone auf, zusammen mit Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz und anderen Sulfiden. Doch können jedenfalls eine Reihe anderer Kupfersulfide als primäre Erze angenommen werden. Das häufigste auf Kupfer verarbeitete Erz, der Pyrit, enthält das Kupfer meist als Kupferkies.

Die meisten Kupfererze, und darunter auch das gediegene Kupfer, sind durch Auslaugen dieser Mineralien und Wiederabsatz aus wäßrigen Lösungen entstanden, wobei verschiedene Faktoren mitgespielt haben.

Zuerst stellte man eine Theorie auf, wonach aus der Lösung von Kupfersulfat durch organische Substanz das Kupfer metallisch gefällt wurde. Diese Theorie sei nach dem Vorgehen F. Wibels organische Theorie genannt. Dann brachte man das Vorkommen von gediegenem Kupfer mit dem Zusammenvorkommen von Eisenerzen in Verbindung, daß nämlich metallisches Kupfer durch Eisenoxydul aus Sulfatlösungen gefällt worden sei. Diese Theorie vertraten u. a. A. Breithaupt und J. R. Blum. G. Sukow änderte diese Theorie dahin ab, daß Ferrobicarbonat das Kupferoxydul zu Kupfer reduziert, und daß es dabei selbst unter Freiwerden von Kohlensäure zu Eisenoxyd oxydiert worden sei. Diese Theorie stützt sich auf das Zusammenvorkommen von Siderit, Limonit, Kupfer und dessen Oxydationsstufen.

¹⁾ Hering, ebenda **260**, 319 (1886).

²⁾ Löb und Kauffmann, Z. f. Elektroch. **2**, 341 (1895).

³⁾ Zoppetti, Rev. univ. Min. **20**, 94 (1896).

⁴⁾ F. Foerster, Z. f. Elektroch. **3**, 497 (1897).

⁵⁾ F. Foerster u. O. Seidel, Z. anorg. Chem. **14**, 106 (1897).

⁶⁾ T. Ulke, Z. f. Elektroch. **4**, 309 (1898).

⁷⁾ J. S. Sand, C. R. **131**, 992 (1900); Z. f. phys. Chem. **35**, 641 (1900).

⁸⁾ Johnson, Electrochem. Industry **1**, 397 (1903).

⁹⁾ A. Brochet u. C. L. Barrillet, Bull. soc. chim. **29**, 73 (1903).

¹⁰⁾ H. Daneel, Z. f. Elektroch. **9**, 256 (1903).

¹¹⁾ F. Haber, ebenda **9**, 389 (1903).

¹²⁾ G. Kroupa, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **51**, 173 (1903).

¹³⁾ L. Addicks, Electrochem. Industry **2**, 180 (1904).

¹⁴⁾ E. Krause, Z. f. angew. Chem. **20**, 305 (1907).

¹⁵⁾ C. W. Bennett u. C. O. Brown, Journ. Phys. Chem. **17**, 685 (1914).

¹⁶⁾ F. Altzéder, Metall u. Erz **12**, 173 (1915).

¹⁷⁾ L. Demaret, Rev. univ. Mines **44**, 234; Z. prakt. geol. 1901, 61.

Dann stellte A. Knop¹⁾ eine Theorie auf, die man als Schwefelsäuretheorie bezeichnet hat und belegte ihre Gültigkeit teilweise durch Experimentaluntersuchungen (siehe unten bei Cuprit, S. 91). Er faßt seine Theorie folgendermaßen zusammen:

Kupferkies und Buntkupferkies bilden durch Oxydation unter dem Einfluß der Atmosphärien Kupfer- und Eisenvitriol, welche durch die Bicarbonate der Alkalien oder alkalischer Erden aus dem verwitternden Nebengestein umgesetzt werden zu Eisenoxydhydrat und Kupferoxydhydrat, welches letztere zu Rotkupfererz (Cuprit) konzentriert. Fernere Einwirkung freier Kohlensäure oder Schwefelsäure zerlegt das letztere dann in gediegen Kupfer und Kohlensäure oder schwefelsaure Salze.

Die A. Knopsche Theorie und die von G. Sukow setzt also die Bildung von Cu_2O voraus. Ähnliche Ansichten, auf die sich A. Knop zum Teil stützt, hat schon früher G. Bischof,²⁾ A. Reuss³⁾ und R. Ludwig⁴⁾ geäußert.

An Ausscheidung aus Lösungen durch elektrische Ströme dachten E. de Beaumont,⁵⁾ J. W. Foster und J. D. Whitney;⁶⁾ R. Ludwig⁷⁾ dachte an hydroelektrische Strömungen, die namentlich aus Kupferglanz und Covellin Cu und Cu_2O gebildet haben.

Eingehend hat sich F. Wibel mit der Frage nach der Entstehung von gediegenem Kupfer beschäftigt und er hat auf Grund der oben erwähnten Eisenoxydultheorie seine eigene Theorie aufgestellt.

Auf Grund seiner Experimentaluntersuchungen (vgl. S. 55 und auch bei Cuprit) schloß F. Wibel, daß das natürliche Kupfer aus den vitrioleszierten eisenhaltigen oder eisenfreien Schwefel-Kupfererzen durch direkte Reduktion unter Mitwirkung höherer Temperaturen (ca. 200°) höheren Druckes und des Nebengesteines (Carbonate, Silicate) in der Weise entstanden sei, daß das Eisenoxydul der Lösung oder des Nebengesteines dem Kupferoxyd den Sauerstoff entzog, Kupfer abschied und Eisenoxyd bildete, während gleichzeitig aus der Wechselwirkung zwischen Kupfer- und Eisensulfat, H_2SO_4 , Wasser und dem Nebengestein verschiedene andere Mineralien sich bildeten.

Bezüglich des Vorkommens von gediegenem Kupfer gibt F. Wibel⁸⁾ folgende Einteilung:

1. Auf Lagern, Stöcken und Gängen, begleitet von den verschiedensten Mineralien.
2. In eigentümlichen lokalen Absonderungen von geringem Umfange in Triasschichten, z. B. im braunen Schieferletten Helgolands.
3. In eruptiven Gesteinen.
4. In Pseudomorphosen.

¹⁾ A. Knop, N. JB. Min. etc. 1861, 513.

²⁾ G. Bischof, Lehrb. d. chem. Geologie 1865, II, 1339 und 2047.

³⁾ A. Reuss, N. JB. Min. etc. 1861, 181.

⁴⁾ R. Ludwig, Geogen. und geognost. Stud. auf e. Reise durch Rußland und Ural. Darmstadt 1862, 174.

⁵⁾ E. de Beaumont, In B. Cotta, Gangstudien I, 431.

⁶⁾ J. W. Foster u. J. D. Whitney, Rep. on the geol. of the Lake Superior land distrikt. Part. I (Washington 1851).

⁷⁾ R. Ludwig, l. c. 164. Vgl. auch K. v. Fritsch, Über die Mitwirkung elektr. Stromes bei d. Bildg. einiger Mineralien. Inaug.-Diss. Göttingen 1862, 35.

⁸⁾ F. Wibel, Das gediegene Kupfer u. d. Rotkupfererz, Hamburg 1864, 61.

5. Als Überzug in organischen Resten, z. B. in den an Versteinerungen reichen Kupferschiefen.
6. Im alten Mann der Bergwerke, z. B. des Rammelsberges.
7. An Grubenhölzern.

Für seine Theorie der Kupferbildung kommen nur 1—5 in Betracht.

F. Wibel erkennt neben seiner Theorie, der er indessen den größten Gültigkeitskreis einräumt, z. B. Lake Superior, auch die Knopsche Säuretheorie als eine solche an, die für manche Vorkommen von gediegenem Kupfer Anwendung finden kann. So sind nach ihm die unter 5—7 zusammengefaßten Vorkommen am besten durch die Knopsche Theorie erklärbar.

G. Bischof,¹⁾ der Neptunist, gesteht den Wibelschen Versuchen nur theoretisches Interesse zu und hält die Temperaturen von 200° und den Druck bei der Bildung des Kupfers für unwahrscheinlich. Heute denken wir ja anders darüber, wenn auch unbedingt zugestanden werden muß, daß es tatsächlich Kupfervorkommen gibt, bei denen diese Faktoren, wenigstens nicht in so weitem Maße als bei F. Wibel und denen, die auf seinen Versuchen weiter aufbauten, angenommen werden können.

G. Bischof denkt an Oxydation von Sulfiden zu Sulfaten und Umwandlung dieser durch Bicarbonate zu Hydroxyd, das in Oxyd übergeht und durch Einwirkung freier CO₂ zu Malachit und gediegenem Kupfer wird. Auch H₂SO₄ kann aus Cuprit das gediegene Kupfer ausscheiden (vgl. bei A. Knop S. 72).

G. Bischof weist auch auf die Kupferbildung aus Cu-Lösungen durch organische Substanzen hin, z. B. Grubenholz, und führt seine Beobachtung an, daß aus einer lange in hölzernem Gefäß aufbewahrten Vitriollösung sich metallisches Kupfer ausschied²⁾ (vgl. oben), ebenso wies er auf den Versuch Th. Böttger³⁾ mit Zuckerlösung (vgl. S. 91) hin.

Soweit standen die Ergebnisse der Erforschung der Cu-Genesis, als man bei den einzelnen, meist auf Experimentaluntersuchungen gestützten, Erklärungsversuchen mehr und mehr stets nur an eine bestimmte Lagerstätte dachte und deren Entstehung zu erklären versuchte. Es seien daher auch hier die weiteren Forschungsergebnisse, um den Text so kurz als möglich zu gestalten, mit der Anführung der wichtigsten Vorkommen und ihrer Beschreibung verbunden.

Die größte Lagerstätte gediegenen Kupfers ist die des Lake Superior in Nordamerika; die Lagerstätte selbst befindet sich in der sog. Keweenawformation, die zum Algonkian gehört; die Gesteine sind zum größten Teil Diabase und Melaphyre, Konglomerate, die aus Geröllen saurer Eruptivgesteine (Quarzporphyr, Felsitporphyr, Granitporphyr), dann Sandsteinen bestehen. Das Kupfer, das oft nur in kleinen Äderchen, oft aber in enormen kompakten Massen vorkommt, tritt in Hängen auf, die hauptsächlich Quarz, Calcit und Prehnit enthalten. Mit Kupfer verwachsen, tritt oft innig gemengt Silber auf. Dann kommt das gediegene Kupfer aber auch als Zement in den aus Porphyren bestehenden Konglomeraten vor und bildet auch Mandelraumsausfüllungen in den Diabasen und Melaphyren.

¹⁾ G. Bischof, Chem. Physik. Geologie 1866, III, 692.

²⁾ Derselbe, Pogg. Ann. **3**, 195 (1830).

³⁾ Th. Böttger, Chem. Pharm. **39**, 176.

Zuerst dachte L. Agassitz¹⁾ an eine plutonische Bildung des Kupfers dieser Lagerstätte, während D. Ruggles²⁾ die Wirkung des Wassers bei der Kupferausscheidung mit heranzog; W. Sartorius v. Waltershausen³⁾ hat sich für die wäßrige Bildung des Kupfers ausgesprochen und hat die ursprüngliche Anwesenheit von Chlorkupfer als Sublimationsprodukt für wahrscheinlich gehalten. J. W. Foster und J. D. Whitney⁴⁾ denken an eine elektrolytische Ausscheidung. A. Müller⁵⁾ hat sich dann für die Eisenoxydultheorie ausgesprochen, der sich F. Wibel⁶⁾ auf Grund seiner Experimentaluntersuchungen anschloß. Nach R. Pumpelly⁷⁾ hängt die Kupferbildung des Lake Superior mit der Zersetzung der Melaphyre und Diabase zusammen. Es haben nach ihm folgende Umwandlungen stattgefunden:

1. Hydratisierung des Olivins.
2. Umwandlung des Augits, Verlust von Kalk und teilweise Magnesia und Eisen.
3. Umwandlung des Feldspats zu Prehnit.
- 4a. Umwandlung des Prehnits zu Chlorit und
- 4b. „ „ „ zu Orthoklas.

In den Mandeln ist dementsprechend folgendes vor sich gegangen:

1. Ausfüllung der Hohlräume mit Prehnit oder anderen Mineralien.
2. Umwandlung des Prehnits in Chlorit oder Calcit und Grünerde oder Epidot und Calcit.
3. Eintritt von Quarz in die Zwischenräume, Verdrängung des Calcits.
4. Kupferbildung.

Gleichzeitig mit dem Kupfer bildete sich nach R. Pumpelly ein Chlorit-mineral. Die Kupferausscheidung nimmt auch er durch reduzierende Wirkung von Eisenoxydulverbindungen an. H. L. Smith⁸⁾ wandte sich gegen die Auslaugung des Diabases und Melaphyrs; er ist der Ansicht, daß das Metall in Lösung auf Spalten aufgedrungen sei. Mit dieser Aszensionstheorie stimmt auch das Auftreten von Datholit und Apophyllit überein.

Später hat dann U. S. Grant⁹⁾ sich wieder für die Lateralsekretion ausgesprochen.

Es konnte hier nur eine in gedrängtester Kürze gegebene Übersicht über die Literatur dieser interessanten Lagerstätte gebracht werden. Es sei auf die Monographie von Ihering¹⁰⁾ verwiesen. Auch in Stelzner-Bergeat, „Die Erzlagerstätten“, ist S. 857 eine schöne Übersicht gegeben.

¹⁾ L. Agassitz, Lake Superior Boston 1850; zitiert nach F. Wibel S. 94.

²⁾ D. Ruggles, Am. Journ. **49**, 64 (1845).

³⁾ W. Sartorius v. Waltershausen, Vulkanische Gesteine. Göttingen 1853, 351.

⁴⁾ J. W. Foster u. J. D. Whitney, Report on the geology of the Lake Superior land district. Washington 1851, 2 Bde. Eine eingehende Schilderung.

⁵⁾ A. Müller, Verhandl. der Naturf. Gesellschaft. Basel 1856, 411.

⁶⁾ F. Wibel, „Das gediegene Kupfer u. d. Rotkupfererz. Hamburg 1864, 92.

⁷⁾ R. Pumpelly, Am. Journ. **9**, 188 und **10**, 243; **11**, 347. Ref. N. JB. Min. etc. 1872, 538 und Proc. Am. Ac. **13**, 253 (1878). Ref. N. JB. Min. etc. 1878, 765.

⁸⁾ H. L. Smith, Science 1896, 251.

⁹⁾ U. S. Grant, Wisconsin geol. a. nat. Surv. Bull. **4**, 1901; ZB. Min. etc. 1902, 282. In dieser Arbeit eine umfassende Darlegung der Lagerstätte.

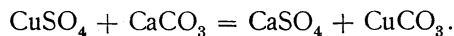
¹⁰⁾ Ihering, The copper-bearing rocks of Lake Sup. U. St. geol. Sur. Monogr. **5**, 1883. Das größte Werk über den Lake Superior.

Als Wahrscheinlichstes kann angenommen werden, daß das Kupfer des Lake Superior durch Einwirkung von Kupferlösungen auf Silicate unter Reduktion durch Ferrosalze ausgeschieden wurde, wie dies durch Experimente ja F. Wibel, H. C. Biddle, N. H. Stockes, G. Fernecke usw. (vgl. bei Synthese und oben bei Genesis) gezeigt und für natürliche Verhältnisse angenommen haben. Ob der Ursprung des Cu auf Lateralsekretion, oder Aszension zurückzuführen ist, muß unentschieden bleiben. Lateralsekretion allein halte ich für wenig wahrscheinlich. In die Eruptivgesteine dürfte das Kupfer wohl auf pneumatolytischem Wege gelangt sein; daß dann aszendierende Wässer (wohl in Verbindung mit den Tageswässern) die Anreicherung der Gänge mit Kupfer ausführten, erscheint mir am wahrscheinlichsten. Jedenfalls waren Diabas und Melaphyr die Erzbringer und es können pneumatolytische Prozesse oder hydrothermale gewesen sein, die den Kupfergehalt dieser Gesteine hervorbrachten, Prozesse, die ja vielfach ineinander übergehen.

G. Fernecke¹⁾ (vgl. Synthese des Kupfers, S. 57) gibt an, daß nach Lanes Mitteilungen in den Kupfergruben am Lake Superior Labradorit, Prehnit, Laumontit, Datolith, Analcim und Pektolit als neutralisierende Agentien gewirkt haben. Bei Anwendung von Wollastonit, Prehnit und Datolith fällte G. Fernecke auch tatsächlich aus Chloridlösungen das Cu. Bei den anderen von Lane angegebenen Mineralien gelang ihm dies nicht.

Eines der interessantesten und seiner Cu-Menge nach bedeutendsten Vorkommen ist das von Corocoro in Bolivia; hier tritt das gediegene Metall im Sandstein auf, den G. Steinmann Pucasandstein nennt und der Kreideformation zuweist.

Nach D. Forbes²⁾ ist das Kupfer des Pucasandsteins primär; er glaubt, daß es ursprünglich als Oxyd oder Carbonat vorhanden war, später durch schwefelige Säure oder Arsenverbindungen, deren Auftreten Begleiterscheinungen der Dioriteruptionen waren, reduziert wurde. E. Mossbach³⁾ glaubt, daß CuSO₄ enthaltende Wässer auf Kalkcarbonat einwirkten und dabei Gips und Cu sich bilden konnte. J. Domeyko⁴⁾ denkt an elektrolytische Ausscheidung aus CuSO₄-Lösungen. L. Sundt⁵⁾ spricht sich für Epigenese aus; nach ihm ist das Kupfer jünger als die Sedimente, zusammen mit Gips und Baryt entstanden; die Sandsteine sind durch Reduktion von Eisenoxyd entfärbt (worauf schon D. Forbes hinwies), da das Cu nie in rotem Sandstein vorkommt. Die Entstehung des Cu denkt sich L. Sundt aus chloritischen und sulfatischen Lösungen, die in die Sandsteine eindringen; Kalkcarbonat sei durch Cu verdrängt worden, wie die Pseudomorphosen von Cu nach Aragonit beweisen.



Die Reduktion des Carbonats sei durch die Einwirkung verwesender organischer Substanzen vor sich gegangen, und durch CO₂-Wirkung unterstützt worden. Diese Erklärungsweise ist unwahrscheinlich, und die Ansicht von E. Mossbach viel klarer.

¹⁾ G. Fernecke, *Econ. Geol.* **2**, 580 (1907). *N. JB. Min. etc.* 1909, II, 398.

²⁾ D. Forbes, *Quart. Journ. Geol. soc.* **17**, 38 (1861).

³⁾ E. Mossbach, *Berggeist* 1873, 69, 83, 95, 113, 133, 145, 159, 167, 185, 205, 221, 232, 257, 302, 325, 368, 408. Zitiert nach G. Steinmann.

⁴⁾ J. Domeyko, *Ann. d. Min.* **18**, 531 (1880).

⁵⁾ L. Sundt, *Bolet. Soc. Nac. Min.*, Santiago 1892. Zitiert nach G. Steinmann.

G. Steinmann¹⁾ weist auf das Fehlen von Gangmineralien (Quarz, Zeolithe usw.), auf die Fossilarmut des Sandsteins, welche letzteres die Theorie von L. Sundt sehr unwahrscheinlich macht, hin. Er wendet sich gegen die Annahme von Sulfat- oder Chloridlösungen und glaubt, daß gerade das Zurücktreten von Sauerstoff gegenüber dem Schwefel und Arsen die erzbringenden Lösungen ausgezeichnet haben muß. Er denkt an Lösungen, die selbst desoxydierend wirkten, die Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure (?) enthielten, vielleicht auch Kohlensäure. Aus ihnen sei das Kupfer durch oxydierende Substanzen ausgeschieden worden, und diese seien in den Pucasandsteinen in der Form von Eisenoxyd und -hydroxyd enthalten. Es wird also beim Eindringen solcher Lösungen in die roten Sandsteine die Sulfidlösung oxydiert auf Kosten des Sauerstoffs, der im Eisenoxyd enthalten war, und der Sandstein wird entfärbt werden. Der Schwefel wird sich mit dem Calcium zu Gips verbinden.

Diese Theorie läßt die Bildung solcher Lösungen, die SO_3 , H_2S und Cu enthielten, unerklärt; man müßte annehmen, daß wir es mit Lösungen zu tun haben, die vermöge eines H_2S -Gehaltes irgendwo ein Kupfererz gelöst hätten. Aus solchen Lösungen würden sich wohl stets nur Sulfide bilden. Die Ansicht von E. Mossbach hat viel mehr Wahrscheinlichkeit und steht auch mit den Untersuchungen von H. N. Stokes, C. L. Gieseke usw. (vgl. bei Darstellung) im vollen Einklange; E. Mossbachs Erklärungsweise bedeutet ja auch eine epigenetische Entstehung dieser Lagerstätte, an der nicht zu zweifeln ist.

Auf Grund seiner S. 57 geschilderten Versuche und chemisch-theoretischen Überlegungen tritt H. C. Biddle²⁾ für die Richtigkeit der Theorie von R. Pumpelly ein. Alle bei seinen (H. C. Biddles) Versuchen angenommenen Bedingungen erscheinen in der Natur verwirklicht.

Aus seinen S. 57 angeführten Versuchen schloß H. N. Stokes,³⁾ daß durch Einwirkung von Cuprisulfatlösungen auf Eisenverbindungen, verschiedenerlei Art, also aus Lösungen, die Ferri- oder Cuprisalze enthalten, nach ihrer Einwirkung auf manche Mineralien bei erhöhter Temperatur, dann nach erfolgter Abkühlung metallisches Kupfer abgeschieden werden kann. Infolge von Temperaturwechsel kann sich aus neutralen oder sauren Lösungen, die Ferro- oder Cuprisalze enthalten, das eine Mal Hämatit (bei höheren Temperaturen), das andere Mal gediegenes Kupfer (bei niedrigeren Temperaturen) bilden.

Nach J. F. Kemp⁴⁾ ist das gediegene Cu das letzte Reduktionsprodukt aller Kupfermineralien, also stets durch Reduktion entstanden.

J. V. Lewis,⁵⁾ der die Kupferlager in den Diabasen, Tonschiefern und Sandsteinen von New Jersey beschrieb, schreibt die Entstehung dieser Erze, die aus primärem Kupferkies im Diabas, in den Schiefern und Sandsteinen aus Kupferglanz und gediegenem Kupfer und deren Zersetzungsprodukten bestehen, den Diabasen zu, dessen Pyroxen Kupfer enthält. Heiße kupferhaltige Lösungen haben in den wärmeren, den intrusiven Diabasen mehr be-

¹⁾ G. Steinmann, Rosenbuschfestschrift. Stuttgart 1906, 335.

²⁾ H. C. Biddle, Journ. of Geology 9, 430 (1900); N. JB. Min. etc. 1902, II, 334.

³⁾ H. N. Stokes, Econ. Geol. 1, 644 (1906); N. JB. Min. etc. 1908, II, 8.

⁴⁾ J. F. Kemp, Econ. Geol. 1, 11 (1905).

⁵⁾ J. V. Lewis, Econ. Geol. 2, 242 (1907). Nach Ref. N. JB. Min. etc. 1909, II, 397.

nachbarten Zonen Kupferglanz, in den entfernteren bei niedrigerer Temperatur gediegenes Kupfer abgeschieden.

Häufig ist auf die gemeinsame Entstehung von gediegenem Kupfer mit Zeolithen hingewiesen worden. Derartige Vorkommen können, wenn auch in den selteneren Fällen, praktische Bedeutung besitzen, so spricht man von einer Zeolith-Kupferformation, die z. B. am Lake Superior auftritt. Diese Vorkommen sind fast ausschließlich an basische Eruptivgesteine (Melaphyr und Diabas) gebunden. F. Cornu¹⁾ beschrieb gediegenes Kupfer in den zeolithreichen Mandelräumen der Faröer und wies auf die Unwahrscheinlichkeit einer Reduktion hin.

Die Bildung dieses Cu dürfte gleichzeitig mit der der Zeolithe erfolgt sein; also verdankt es postvulkanischen Prozessen, wahrscheinlich hydrothermalen, seine Entstehung. Diese nimmt M. Lazarevič²⁾ für gediegenes Kupfer aus propylitisierendem Hornblendeandesit von Metovnica bei Zajčar in Serbien an. Da dort im Nebengestein feine Sulfidimprägnationen auftreten, denkt er an Reduktion aus Sulfiden.

Vorkommen von gediegenem Kupfer in den permischen Diabasen von São Paulo Brasilien beschrieb E. Hussak.³⁾ Im Diabas in der Nähe der Stadt Botucatu, Estr. Sorocabana, kommt in Hohlräumen, die mit einem schwarzen, H₂O-reichen Eisensilicat ausgekleidet sind, Kupfer in Form zahlreicher dünner, unregelmäßiger Blättchen vor; der Hohlraum selbst ist mit Chaledon ausgefüllt. Bei Guarapuava im Staate Paraná kommt das gediegene Cu in größeren Mengen in Quarz-Chalcedongeoden vor. Nach E. Hussak rührt das Cu von im Diabas fein verteilt gewesenem Kupferkies her.

E. Hussak³⁾ glaubt, daß derartig auftretendes Kupfer ein Reduktionsprodukt des im Diabas fein verteilten Kupfers sei, obwohl darin nicht einmal Spuren von Cu nachgewiesen werden konnten. Auch an magmatische Ausscheidung wurde für derartige Vorkommen gedacht.⁴⁾

Für das Auftreten von gediegenem Kupfer im Copper River Distrikt in Alaska nehmen F. C. Schrader und A. C. Spencer⁵⁾ an, daß das Kupfer aus dem Diabas der Umgebung stamme und durch zirkulierende Wässer abgesetzt worden sei.

Das Vorkommen von gediegenem Kupfer auf der Kupferinsel, der östlichen der beiden Kommandorinseln westlich von Kamtschatka hat J. Morozevicz⁶⁾ studiert. Er unterschied zwei paragenetisch verschiedene Arten des Vorkommens, denen aber das Zusammenvorkommen mit Zeolithen und Kalkspat zukommt. J. Morozevicz spricht sich für eine Abscheidung aus alkalischer Lösung aus und stützt sich dabei auf die Versuche von A. C. Biddle, H. N. Stokes, G. Fernecke und seine eigenen (siehe S. 58). Die Anreicherung des Cu in dieser Lagerstätte hat durch typische Lateralsekretion stattgefunden. Die Analyse eines Basaltganges ergab 0,04 CuO und die eines Tuffes 0,07 CuO. Es war im Magnetit in Form von fester Lösung enthalten.

¹⁾ F. Cornu, Z. prakt. Geol. **15**, 321 (1907).

²⁾ M. Lazarevič, Z. prakt. Geol. **18**, 81 (1910).

³⁾ E. Hussak, ZB. Min. etc. 1906, 333.

⁴⁾ W. H. Wied nach R. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten 1909, I, 344.

⁵⁾ F. C. Schrader u. A. C. Spencer, Bull. geol. Surv. U.S., Washington 1901; N. JB. Min. etc. 1904, II, 74.

⁶⁾ J. Morozevicz, Mém. d. comité géol. St. Pétersbourg **72**, 45 (1912); N. JB. Min. etc. 1914, I, 250.

Auch andere Gesteine der Umgebung, wie Basalte, Basalttuffe, Andesittuffe ergaben 0,02—0,10% CuO.

F. W. Voit¹⁾ beschrieb gediegenes Kupfer von Propawschtschaja Guba auf Nowaja Semlja, das im Diabasporphyrit oder Augit-Porphyrit auftritt, und das nach F. W. Voit den einfachsten und reinsten Typus einer epigenetischen Lagerstätte von gediegenem Kupfer darstellt, bei der Metasomatose und Hohlraumausfüllungen aufsteigender Metallsolutionen und Dämpfe das Metall an den Ort seines heutigen Auftretens gebracht haben.

F. Katzer²⁾ beschrieb das Vorkommen von gediegenem Kupfer von Sinjako in Bosnien, das dort in verschiedenartiger Erscheinungsform auftritt; es kommt dort gewöhnlich auf zersetzter Lagerstätte vor. Für seine Bildung ist nach F. Katzer auf Grund seiner Erscheinungsform nur Ausscheidung aus Lösungen anzunehmen; als Reduktionsmittel glaubt er die im Ton-schiefer vorhandenen gewesenen organischen Substanzen, zum Teil die aus der sideritischen Lagerstätte stammenden Eisenoxydulverbindungen annehmen zu können.

Bei der Besprechung der Genesis von gediegenem Kupfer in der Natur soll auch eines Faktors gedacht werden, der für das Auftreten der Kupfererze überhaupt von großer Bedeutung sein dürfte. Dieser Faktor ist die Adsorption. Es ist das Verdienst E. Kohlers,³⁾ bei der Erklärung der Genesis der Kupferschiefer zuerst an Adsorptionsprozesse gedacht zu haben und auch experimentell die Möglichkeit, ja die große Wahrscheinlichkeit, einer derartigen Entstehung überprüft zu haben. E. Kohler stützte sich bei seinen Untersuchungen auf die Arbeiten von F. Weppen,⁴⁾ Lagergren,⁵⁾ J. M. van Bemmelen,⁶⁾ W. Spring,⁷⁾ C. Ochsenius⁸⁾ u. a.

E. Kohler machte folgende Versuche: Wenn man den Hals eines Glas-trichters mit einem Filterpapierstopfen verschließt und darüber 20—30 g Kaolin schichtet, das Pulver an die Wände des Trichters anpreßt, und wenn man nun 20 ccm einer einprozentigen, wäßrigen Lösung von Kupfersulfat darauf schichtet, so wird nach einigen Stunden eine Flüssigkeit durchdringen, die nur noch überaus wenig Kupfer enthält. Wenn man an Stelle des Sulfats Kupfer-ammoniumsulfatlösung, ca. 5% ig nimmt, so passiert eine vollkommen farblose Lösung durch. Ich habe diese Versuche nachgemacht und gefunden, daß durch eine ca. 1 cm dicke Kaolinschicht eine ca. 2% ige Kupferammonium-sulfatlösung in sehr kurzer Zeit anfangs völlig farblos durchläuft, so daß sich dieser Versuch auch beim Unterricht zur raschen Demonstration eignet.

Der bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschene Kaolin enthält deutlich nachweisbare Cu-Mengen. Das farblose Filtrat ist eine Lösung von Ammoniumsulfat. Es ist also das Kupfer als Oxyd vom Kaolin festgehalten worden.

Ich habe nachgewiesen, daß diese Erscheinung im Mineralreich auch noch bei anderen Gelen vorkommt. Das weiße Phosphat Planerit wurde analog

¹⁾ F. W. Voit, Z. prakt. Geol. **21**, 42 (1913).

²⁾ F. Katzer, Jahrb. k. k. mont. Hochsch. **4**, 285 (1908); Z. Kryst. **50**, 86 (1912).

³⁾ E. Kohler, Z. prakt. Geol. **11**, 49 (1903).

⁴⁾ F. Weppen, Ann. d. Chem. u. Pharm. (Liebig) **55**, 241 (1845) und **59**, 354 (1846).

⁵⁾ Lagergren, Bihang. Svenska Vet. Ak. Handlingar 1899, 24.

⁶⁾ J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. **23**, 338 (1900).

⁷⁾ W. Spring, Bull. Acad. R. Belg. 1900, 483.

⁸⁾ C. Ochsenius, Nova Acta Car. Leop. Ac. Halle 1878, 148.

dem Kaolin ins Filter gebracht¹⁾ und eine 2%ige Lösung von Kupferammoniumsulfat durchsickern gelassen. Das Pulver nahm zuerst eine grüne Färbung an, die nach etwa 12 Stunden ins Blaue überging. Es wurde durch 5 g Phosphat so lange eine 3%ige Lösung des Kupfersalzes durchsickern gelassen, bis die Lösung längere Zeit gefärbt durchdrang. Analytisch wurden 5,8% CuO in der Filterschicht nachgewiesen.

Diese Eigenschaft, Adsorptionsfilter zu bilden, kommt aber sicher nicht nur den sog. kolloiden Körpern zu, sondern sie wird wie die meisten Kolloideigenschaften mit dem Dispersitätsgrad des betreffenden Körpers zusammenhängen, sie wird also in der Natur im Bereich der Tone (Tone nicht als chemische Bezeichnung) häufig auftreten können. Und so denkt E. Kohler auch, daß auf diese Weise Erzanreicherung stattgefunden habe, indem aus dem adsorbierten Kupferoxyd durch spätere, oder nahezu gleichzeitige Einflüsse anderer Art verschiedene Kupfererze gebildet sein können. Durch Reduktion kann also auf diese Weise auch ganz leicht gediegenes Kupfer gebildet worden sein. Auch kann das ursprünglich hochdisperse Material der Filterschicht später zerstört worden sein, oder auch zu weniger disperseren Körpern (Gesteinen, Bildung von Schiefen aus tonigen Sedimenten) umgewandelt worden sein.

Diese Art der Erzanreicherung hat weitgreifendere Bedeutung für die Lagerstättenlehre, als man angenommen hat.

Die Kohlerschen Versuche hat E. C. Sullivan²⁾ weitergeführt. Er arbeitete mit Kaolin, Ton, Orthoklas, Albit, Mikroklin, Pyrit, Biotit in feingeschlammten Zustände. Diese Substanzen wurden als Filterschichten verwendet und mit Kupfersulfatlösung behandelt. Es war nun ebensoviel Kupfer aus der Lösung verschwunden, als Alkali aus der Filtermasse aufgenommen wurde. Nach E. C. Sullivan handelt es sich also um eine Zerlegung der beiden aufeinander wirkenden Körper. Je feiner das Pulver war, um so mehr Kupfer wurde aufgenommen. Biotit fällte das Kupfer in mehreren Fällen ganz aus. Feldspat nahm mehr Kupfer auf als Kaolin. Letzteres wirkt befremdend, da man das Kolloid als reaktionsfähiger, als das Kristalloid annehmen würde. Es handelt sich also nach E. C. Sullivan nicht um eine Adsorptionserscheinung, die nur mit der Zerlegung eines Bestandteiles verbunden ist, sondern es handelt sich um einen gegenseitigen Austausch.

Derartigen Prozessen dürfte auch eine oxydische, carbonatische, Cu-Erze und gediegenes Metall führende Lagerstätte, die Coper Queen-Lagerstätte in der Südostecke von Arizona ihre Entstehung verdanken, da ein Teil der Erze in Ton lagert. J. Douglas³⁾ sucht die Entstehung auf chemische Verdrängung, ein Pyrit durch Ton, zurückzuführen, während A. Schmidt im Referat von J. Douglas' Arbeit, die Tone als Rückstände von Kalken hält, aus denen die Kiese stammten, was wohl weit wahrscheinlicher ist.

Bezüglich der Genesis von haarförmigem Kupfer- und gediegenem Kupfer überhaupt denkt W. Spring⁴⁾ an Analogie mit seiner Darstellung solcher Gebilde (siehe S. 60), nämlich durch Reduktion von Chloriden bei bestimmten Temperaturen.

¹⁾ H. Leitmeier, Z. Kryst. **55**, 369 (1916).

²⁾ E. C. Sullivan, Econ. Geol. **1**, 67 (1905).

³⁾ J. Douglas, Trans. Am. Inst. 1899. Ref. Z. prakt. Geol. **8**, 117 (1900) (Referent A. Schmidt).

⁴⁾ W. Spring, Z. anorg. Chem. **1**, 241 (1892).

In der Kawan Mine an der Küste von Neuseeland drang in eine aufgelassene Kupfergrube Meerwasser ein und konnte 35 Jahre auf die dort anstehenden Kiese einwirken. Auf Grubenhölzern hatte sich massenweise gediegenes Kupfer abgeschieden, bildete baumförmige, schalige Massen, strahlige bis 30 cm lange Auswüchse von Metallklumpen. Es war nahezu chemisch reines Cu. Nach C. Ochsenius¹⁾ war es das im Meerwasser enthaltene Steinsalz, das die Reduktion bewirkt hat und er stützt sich bei seinen Ausführungen auf das Experiment L. J. Spencers (siehe S. 58). Er verwirft die Ansicht H. Bakers, der nach C. Ochsenius zur Erklärung dieser Bildung Elektrolyse annimmt, indem das in der Grube in Form von Nägeln und Gerätschaften vorhanden gewesene Eisen nicht zur Fällung des im Seewasser gelösten Kupfers ausreichte, sondern daß Kupfermetall die positive, die Gangmasse die negative Elektrode dargestellt habe.

C. Ochsenius glaubt, daß auch das gediegene Kupfer des Lake Superior auf diese Weise entstanden sei, gleich wie auch die gleichzeitig entstandenen Zeolithe dieser Lagerstätte ähnlich wie Zeolithbildungen aus Dampferschlacken entstanden seien.

Kupfer in den Staßfurter Kalisalzlagern. Aus Vorkommen von Cu in Fucusarten schlossen F. Malaguti, A. Durocher und Sarzeau²⁾ auf das Vorhandensein von Cu im Meerwasser. O. W. Forchhammer³⁾ fand in einer Korallenart 0,0003% Cu. L. Dieulafait⁴⁾ untersuchte durch Verdunstung von Meerwasser entstandene Sümpfe und fand in 1 Liter 0,0012 bis 0,00010 mg Cu. In Meeresschlamm und anderen rezenten Ablagerungen konnte mehrfach Kupfer nachgewiesen werden.

W. Biltz und E. Markus⁵⁾ haben in den Staßfurter Lagern Kupfer nachgewiesen. Nach gewichtsanalytischen Vorversuchen, die die Anwesenheit von Cu in Proben, die aus löslichen Salzen, Anhydrit und Ton bestanden, ergaben — in 4000 g konnte 2,0 mg Cu gefunden werden — wurde kolorimetrisch vorgegangen (durch Überführung in Kupferferrocyanid).

In 200 g wurden gefunden:

Fundort in Metern, nach F. Rinne.	m	mg Cu
1. Älteres Steinsalz ohne Anhydritschnüre	1	0,10
2. Anhydritschnüre	—	0,15
3. Älteres Steinsalz ohne die Schnüre	2	< 0,10
4. " " " " "	30	0,11
5. Besonders breite Anhydritschnüre	—	0,17
6. Dichter roter Carnallit	142	0,12
7. Carnallit dicht am Salzton	186	0,15
8. Salzton im Kontakt	ca. 186–187	1,29
9. Harter Salzton	ca. 186–187	0,34
10. Schieferiger Salzton	ca. 187	0,60
11. Weicher lehmiger Salzton	ca. 190	1,00
12. Harter Salzton dicht am Anhydrit	ca. 192	0,88
13. Anhydrit	ca. 195	0,90

¹⁾ C. Ochsenius, Z. prakt. Geol. **9**, 367 (1901).

²⁾ F. Malaguti, A. Durocher u. Sarzeau, Journ. prakt. Chem. **49**, 421 (1850).

³⁾ O. W. Forchhammer, Phil. Trans. R. Soc. London **155**, 203 (1865).

⁴⁾ L. Dieulafait, Ann. chim. phys. **18**, 159 (1879).

⁵⁾ W. Biltz u. E. Markus, Z. anorg. Chem. **64**, 236 (1909).

	Fundort in Metern, nach F. Rinne.	m	mg Cu
14.	Anhydrit typisch	ca. 207	0,22
15.	Grauer Salzton aus Salzmünde bei Halle .	ca. 855	2,70
16.	Dolomit aus dem Hauptanhydrit, Volhenroda bei Menterode, Thüringen; bituminös . .	—	0,50
17.	Mergel aus dem unteren Zechstein, Saline Heinrichshall	158	5,46
18.	Unterer Zechstein, Mittelberg bei Koburg	476	35,0

Bezüglich des Cu-Gehaltes der Salztone und Mergel denken W. Biltz und E. Markus an Adsorptionserscheinungen im Sinne von E. Kohler (vgl. S. 78).

Dahin angestellte Untersuchungen mit dem lehmigen Salzton Nr. 10 ergaben ein positives Resultat.

Es scheint somit aller Wahrscheinlichkeit nach das gediegene Kupfer meistens das Produkt einer Art Auslaugung zu sein, indem zuerst auf eruptivem Wege das Cu durch Gesteinsruptionen in die Erdrinde kam; Kupfergehalt basischer Gesteine, in deren Nähe sich keine Cu-Lagerstätte befindet sind, ja bekannt. So beschrieb R. Brauns¹⁾ gediegenes Kupfer und Kupferkies aus niederrheinischen Basalten; die exogene Natur derartiger Einschlüsse ist durchaus nicht festgestellt. Aus den Eruptivgesteinen wurde dann das Cu ausgelaut und aufs neue zum Absatz gebracht. Diese Vorgänge nimmt auch J. H. L. Vogt²⁾ in seinen ausgedehnten theoretischen Studien über die Konkretion des Metallgehaltes zu Erzlagerstätten für den Lake Superior an. Über die Natur dieser Wässer wird wenig gesagt. Ich denke in erster Linie an Thermalwässer, so daß also zwischen primärer Erzbringung in die Gesteine und Auslaugung dieser Erzpartikel oder Metallpartikel insofern ein Zusammenhang besteht, als das Auftreten der Thermalwässer eben auch eine Nachwirkung der Gesteinsruptionen ist. Ein derartiger Prozeß kann sich auch öfter abgespielt haben, es kann zu einem mehrmaligen Transport der Erzbestandteile gekommen sein, und die Art der Erze kann dadurch jedesmal eine verschiedene gewesen sein, so kann beispielweise aus Carbonat Sulfid oder aus Sulfid das reine Element gebildet worden sein. Die Lösungen sind Säurelösungen gewesen; sie können Schwefel-, Salz-, Kohlensäure enthalten haben, oder auch Schwefelwasserstoff. Sulfatische Lösungen werden wohl die häufigsten gewesen sein.

C. Ochsensus schrieb auch dem Meerwasser derartig lösende Wirkungen zu.

Der Prozeß der Ausscheidung des Kupfers aus der Lösung wird von den meisten Autoren durch Reduktion der Lösung vermittelt Eisenoxydulmineralien, vielfach bei Gegenwart von Silicaten angenommen. Diese Ansichten befinden sich in Übereinstimmung mit Experimentaluntersuchungen verschiedener Autoren. Gewöhnlich werden als Begründer dieser Theorie R. Pumpelly, H. N. Stokes, H. C. Biddley u. a. angegeben. Deren Erörterungen und Experimentaluntersuchungen haben allerdings zur Klärung dieser Prozesse manches beigetragen; die Begründer dieser Theorie sind aber G. Sukow, A. Müller und allen voran F. Wibel, dessen Versuche grundlegend waren und der als erster klar diese Theorie für die Kupferbildungen im Lake Superior-Gebiete aufgestellt hatte. Leider haben dies sehr viele Autoren, namentlich Lagerstättenforscher, übersehen.

¹⁾ R. Brauns, ZB. Min. etc. 1908, 705.

²⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 7, 12 (1899).

Cuprit (Kupferoxydul Cu_2O).

Synonyma: Rotkupfererz, Chalkotrichit, Kupferblüte, Ziegelerz, Kupferlebererz, Ruberit, Kupferoxydul, Kupferrot, Kupferbraun.
Kristallisiert: regulär.

Chemische Zusammensetzung und Analysen.

Es sind mir nur ganz alte Analysen von Cuprit, der nicht mit fremder Substanz vermenget war, bekannt geworden.

Man hat früher im Cuprit auf Grund schlechter Analysen einen Gehalt an Kohlensäure vermutet, dessen Nichtvorhandensein aber später Vauquelin feststellte. Er fand nämlich, daß reine Kristalle aus Sibirien in Salzsäure ohne jede Spur von Aufbrausen, also ohne Entweichen von Kohlensäure löslich sind.

Es können folgende Cupritanalysen als die einzigen gelten.

	1.	2.	3.	4.	5.
Cu	88,5	91	84,75	88,78	86,12
O	11,5	9	15,25	11,22	10,88
Cu beigemengt	—	—	—	—	3,00
	100,0	100	100,00	100,00	100,00

1. Von Cornwall; anal. Chenevix, Phil. Trans. 1801, 227.
2. Blättriger Cuprit von Sibirien; anal. M. Klaproth, Beiträge 4, 31 (1807).
3. Von ebenda; anal. J. L. Proust, Journ. phys. 1807, 80.
4. Von Capanne Vecchie in Toscana; anal. E. Bechi, Am. Journ. 14, 61 nach A. Kennigott, Min. Forschung 1852, 82.
5. Von Elba; anal. wie oben.

Außer diesen Analysen gibt es einige, die an Gemengen oder an umgewandeltem Mineral angestellt worden sind.

So beschreibt derartige Vorkommen E. Stöhr¹⁾ von Landu in der Provinz Singhbhum an der Südwestgrenze von Bengalen. Dort ist der Cuprit häufig mit Kupferglanz vermenget und verschiedene Analysen, die E. Stöhr erwähnt, aber nicht mitteilt, ergaben oft bis zu 8% Schwefel an ausgesuchtem, scheinbar reinem Cupritmaterial. Auch Eisenoxyd ist beigemengt, dessen Menge in Cupritanalysen nach E. Stöhrs Angaben zwischen $\frac{1}{4}$ und 18% und auch mehr schwankt.

Das Erz dieser Fundstelle ist auch stets mit Tenorit gemengt. Nach Untersuchungen von Wislicenus²⁾ ist das Mengeverhältnis von Oxydul und Oxyd ein verschiedenes, so daß keine chemische Verbindung der beiden Oxydationsstufen vorliegt; das Oxydul ist also, verschieden je nach den verschiedenen Fundorten, mehr oder weniger in Oxyd umgewandelt worden.

¹⁾ E. Stöhr, N. JB. Min. etc. 1864, 147.

²⁾ Wislicenus, Vierteljahrsschr. Züricher nat. Ges. 7, 17 (1869). Die Angaben aus dieser Arbeit sind nach E. Stöhr zitiert.

Eine Analyse ergab

δ	5,623
Cu ₂ O	63,72
MgO	0,10
CaO	0,64
CuO	33,60
Al ₂ O ₃ }	0,75
Fe ₂ O ₃ }	0,75
SiO ₂	1,02
	99,83

Andere Analysen ergaben auch Spuren von Mn und Bi.

Ein Gemenge von Cuprit mit Calciumcarbonat hielt G. Raimondi¹⁾ für ein Doppelcarbonat von Calciumoxyd und Kupferoxyd und gab ihm den Namen Cuprocalcit. A. Damour²⁾ aber stellte fest, daß G. Raimondi ein Gemenge vorlag. Die Analyse hatte ergeben:

δ	3,90
MgO	0,97
CaO	20,16
Cu ₂ O	50,45
Al ₂ O ₃	0,20
Fe ₂ O ₃	0,60
SiO ₂	0,30
CO ₂	24,00
H ₂ O	3,20
	99,88

Sog. Cuprocalcit von den Kupfergruben Tingue und Conza der Provinz Ica in Peru; anal. G. Raimondi, l. c.

Formel Cu₂O.

Dieser entsprechen die Werte

Cu	88,80
O	11,20
	100,00

Selengehalt. C. Kersten³⁾ und T. J. Bergmann⁴⁾ glaubten im Cuprit (Chalkotrichit) von Rheinbreitenbach Selen gefunden zu haben und auch Bödecker⁵⁾ glaubte einen sehr geringen Gehalt an Selen gefunden zu haben. F. v. Kobell und C. F. Rammelsberg⁶⁾ überprüften diese Angaben, aber Chalkotrichit von Rheinbreitenbach ergab nach ihren Untersuchungen, mit

¹⁾ G. Raimondi, *Minéraux du Pérou*, traduit de l'espagnol par H. Mortinet (Paris 1878). Nach *Z. Kryst.* **6**, 627 (1882).

²⁾ A. Damour, *Bull. Soc. min.* **1**, 180 (1878).

³⁾ C. Kersten, *Pogg. Ann.* **46**, 280 (1839) *Schweigg. Journ. Chem.* **47**, 294 (1826).

⁴⁾ T. J. Bergmann, *Schweigg. Journ. Chem.* **54**, 319.

⁵⁾ Bödecker, zitiert nach A. Kennigotts Übers. der min. Forschung 1855, 91.

⁶⁾ F. v. Kobell u. C. F. Rammelsberg in C. F. Rammelsberg, *Min.-Chem.* 1875, 126.

Wasserstoff reduziert, genau den Kupfergehalt von Cu_2O . Wahrscheinlich haben sich die drei ersten Forscher geirrt.

Jodgehalt. Nachdem W. Autenrieth zuerst einen Malachit fand,¹⁾ der Jod enthielt, gelang es ihm²⁾ in Cupriten und Malachiten verschiedener Fundorte in Neu-Südwesten, die er von A. Dieseldorff³⁾ erhalten hatte, verschiedene Jodgehalte festzustellen. Malachit war stets jodreicher als der Cuprit. Die durch eirte von W. Autenrieth speziell ausgearbeitete Methode bestimmten Jodgehalte waren (die des Malachits siehe Bd. I, S. 461):

Cuprit von Neu-Südwesten enthielt	0,0166 ^o / _o Jod
„ von der British Hill-Grube in Neu-Südwesten enthielt	0,0134 „
„ aus Cobar in Neu-Südwesten enthielt	0,006 „
„ von Brocken Hill mit sehr wenig Malachit enthielt	0,02 „
„ von ebenda mit der gleichen Menge Carbonat gemengt enthielt	0,07 „

Die Zahlen können als genau angenommen werden, da stets größere Mengen (10—20 g) untersucht wurden.

Die Erze enthielten das Jod nicht als Jodsilber, da sie sich als vollkommen silberfrei erwiesen.

Durch verschiedene chemische Reaktionen (der Jodgehalt konnte nicht durch Säuren ausgezogen werden) kam W. Autenrieth zur Überzeugung, daß das Jod als Kupferjodür (Cu_2J_2) im Mineral enthalten sei. Das Kupferjodür (siehe das Mineral Marshit) findet sich auch im freien Zustande in der Proprietary Mine in Brocken Hill.

A. Dieseldorff⁴⁾ analysierte auch einige Kupfererze, untersuchte aber niemals Cuprit allein, sondern nur Gemenge mit Malachit und auch mit Chrysokoll. Er fand in solchen Gemengen von 0,01—0,13^o/_o Jod. Ein derber Cuprit mit wenig Malachit von Cobar ergab nur 0,017^o/_o Jod. Untersuchungen von O. Bai ergaben nach A. Dieseldorff in allen Proben im Gegensatz zu den Untersuchungen von W. Autenrieth einen, wenn auch sehr geringen, Silbergehalt, so daß A. Dieseldorff der Meinung ist, daß ein Teil des Jods als Silberjodid in den Cupriten und Malachiten enthalten ist.

C. Ochsenuis⁵⁾ glaubt, daß das Jod von konzentrierten Mutterlaugenresten stammt, die durch Hebung der Salzflöze abströmten und auf ihrem Wege in die Erzsapalten drangen.

Chemische und physikalische Eigenschaften.

Der Cuprit kommt sehr oft in Kristallen von meist oktaedrischem, seltener kubischem oder dodekaedrischem Habitus vor. Auch derbe Massen treten auf. Oft sind die Kriställchen haarförmig entwickelt und stellen so in die Länge gezogene Würfel dar, die einen vollkommen prismatischen Habitus ergeben. Derartige Vorkommen wurden Chalkotrichit genannt und ursprünglich für rhombisch gehalten, so daß Cu_2O für dimorph gehalten wurde. Erst später stellte sich die Identität von Cuprit mit Chalkotrichit heraus.

¹⁾ W. Autenrieth, Z. f. physiol. Chem. **22**, 508 (1896).

²⁾ W. Autenrieth, Chem.-Ztg. Cöthen **23**, 626 (1899).

³⁾ A. Dieseldorff, Z. prakt. Geol. **7**, 322 (1899).

⁴⁾ A. Dieseldorff, l. c.

⁵⁾ C. Ochsenuis, Chem.-Ztg. Cöthen **23**, 669 (1899).

Die Farbe ist lichterot, häufig rubinrot, dunkelrot bis fast schwärzlich. Der Glanz ist demantartig.

Die Härte ist zwischen 3 und 4, aber näher bei 4 gelegen.

Das spezifische Gewicht beträgt 5,7—6,2 (siehe auch bei den Analysen. Brechungsquotient. Dieser ist nach H. Becquerel 2,8490. An künstlichem elektrolytisch erhaltenem Cuprit bestimmte W. Wernicke¹⁾

für B	C	D	E	F
$N = 2,534$	2,558	2,705	2,816	2,963

Spezifische Wärme. Nach F. E. Neumann²⁾ beträgt die mittlere spezifische Wärme, bestimmt durch fünf Versuche, nach der Mischungsmethode zwischen 100° und Zimmertemperatur im Mittel 0,1073.

H. Kopp³⁾ fand 0,111 zwischen 19 und 41° als Mittelwert von vier Versuchen, die er nach der Mischungsmethode ausführte.

Ausdehnung durch die Wärme. Der lineare Ausdehnungskoeffizient, gemessen an Kristallen von Chessy (im Dép. Rhône), beträgt nach H. Fizeau⁴⁾ $\alpha = 0,00000093$. Bei Temperaturerniedrigung nimmt die Ausdehnung ziemlich schnell ab. Das Dichtemaximum liegt bei $-9,3^\circ$, welchen Wert W. C. Röntgen⁵⁾ im allgemeinen bestätigen konnte.

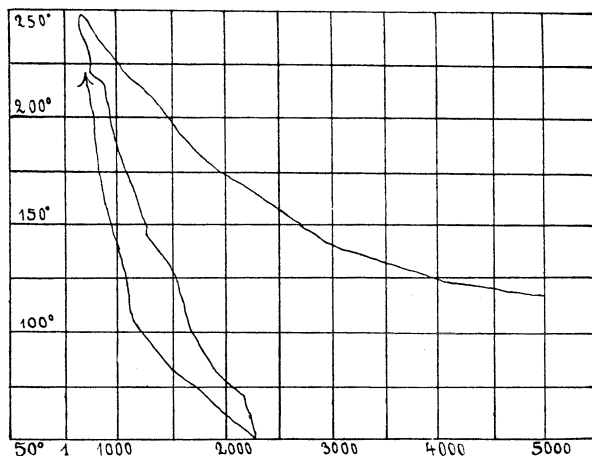


Fig. 18. Leitfähigkeit des Cuprits nach F. Beijerinck.

Leitungsfähigkeit der Elektrizität. Während E. Wartmann⁶⁾ und F. v. Kobell⁷⁾ den Cuprit für einen Nichtleiter hielten, stellten P. Pelletier⁸⁾ und J. F. L. Hausmann und F. C. Henrici⁹⁾ eine geringe Leitfähigkeit fest.

¹⁾ W. Wernicke, C. R. **84**, 211 (1877).

²⁾ F. E. Neumann, Pogg. Ann. **23**, 1 (1831). (Ges. Werke II, 1, Leipzig 1906).

³⁾ H. Kopp, Liebigs Ann. 3. Suppl.-Bd. 1864 und 1865.

⁴⁾ H. Fizeau, C. R. **62**, 1133 (1866).

⁵⁾ W. C. Röntgen, Sitzber. Bayr. Ak. 1912, 381.

⁶⁾ E. Wartmann, Mém. d. l. Soc. d'hist. nat. d. Genève **12**, 1 (1853).

⁷⁾ F. v. Kobell, Münch. gel. Anzeiger 1850, 89—190.

⁸⁾ P. Pelletier, Sur la valeur d. caract. phys. d. min. 1812.

⁹⁾ J.F.L. Hausmann u. F.C. Henrici, Stud. d. Götting. Ver. Bergm. Freunde **4** (1834).

F. Beijerinck¹⁾ untersuchte die Leitfähigkeit in neuerer Zeit und erhielt die nebenstehende Kurve.

Nach ihm ist der Cuprit kein sehr guter Leiter, doch ist die Abnahme des Widerstandes bei steigender Temperatur sehr stark. Bei ununterbrochenem Strom tritt dann eine dauernde Abnahme des Widerstandes auf, die F. Beijerinck dadurch erklärt, daß Cuprit elektrolytisiert wird und Spaltung in Cuprioxyd und Kupfer (vgl. S. 105) eintritt.

K. Bädeker²⁾ fand, gleich wie beim CuO an künstlichem Cuprit, starke Zunahme der Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhung; er fand folgende Widerstände:

bei	21,8 ⁰	1,0034 × 10 ⁸ Ohm
"	37,1	0,6574 "
"	55,1	0,417 "
"	76,7	0,260 "
"	105,5	0,1543 "

Verhalten gegen Temperaturerhöhung. Beim Erhitzen wird das Mineral dunkel und undurchsichtig, beim Abkühlen aber wieder durchsichtig. Bei Erhitzung bis in die Nähe des Schmelzpunktes kann aber der frühere Zustand nicht mehr hergestellt werden, wie F. Beijerinck³⁾ feststellte. Dieser glaubt, daß das Dunkel- und wieder Lichtwerden des Cuprits auf thermische Dissoziation in Cuprioxyd (Tenorit) und Kupfer nach der Gleichung:

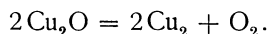


beruhe. Diese Reaktion müßte dann nach ihm bis zu einer gewissen Temperatur umkehrbar sein (siehe die Reaktion beim Behandeln mit Säuren). Ähnliche Verhältnisse hat F. Beijerinck auch bei Realgar und Auripigment festgestellt.

W. Stahl⁴⁾ hat die thermische Dissoziationsspannung von Cu₂O untersucht:

bei	500 ⁰	absol.	0,0 ₂₈ 6487	Atmosphären
"	1000	"	0,0 ₉ 1565	"
"	1500	"	0,0 ₃ 2847	"
"	1800	"	0,03775	"
"	1900	"	0,1381	"
"	2000	"	0,4457	"
"	2100	"	1,2919	"
"	2200	"	3,4125	"
"	2300	"	8,3124	"
"	2400	"	18,8601	"
"	2500	"	40,1942	"

Das Gleichgewicht zwischen dem O-Druck und dem part. atmosphärischen Gegendruck tritt bei 1935⁰ ein für die Reaktion:



R. E. Slade und F. D. Jarrow⁵⁾ geben als **Schmelzpunkt** des reinen Cu₂O

¹⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 453, 427, 425 (1896).

²⁾ K. Bädeker, Ann. d. Phys. **22**, 763 (1907).

³⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 427 (1896).

⁴⁾ W. Stahl, Metallurgie **4**, 686 (1907). Zitiert nach Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **1**, I, 730 (1909).

⁵⁾ R. E. Slade u. F. D. Jarrow, Proc. R. Soc. London **87** (1913).

ca. 1210° an. R. Cusak¹⁾ gibt 1162° an. Sie konstruierten auch das Zustandsdiagramm des Systems Cu₂O—Cu.

W. Truthe,²⁾ der das System Cu₂O—Cu₂Cl₂ untersuchte, bestimmte den Schmelzpunkt mit 1230°, glaubt aber, daß diese Bestimmung zu niedrig ausgefallen sei.

Im System Cu₂O—Cu₂Cl₂ kommt stets Cu₂O zur Ausscheidung, dieser folgt dann erst die Kristallisation von Cu₂Cl₂ bei 423°.

In der Angabe des Schmelzpunktes herrscht somit keine Übereinstimmung.

Löslichkeit. Cuprit ist in Ammoniak vollständig löslich nach J. L. Proust.³⁾ Neuere Bestimmungen rühren von F. G. Donnon und J. S. Thomas⁴⁾ her. Löslich ist Cuprit auch in Seignettesalzlösung und in überschüssiger Alkalilauge.

In wäßriger Schwefelsäure, in Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorsäure ist Cu₂O löslich. Salpetersäure wirkt schon in verdünntem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur. 10% ige HNO₃ zersetzt Cu₂O in ein Gemenge von Cu und CuO nach P. Schützenberger.⁵⁾ Auch verdünnte H₂SO₄ hat dieselbe Wirkung. Durch Bromwasser wird er zu Bromkupfer und CuO zerlegt.

In geschmolzenem Kupfer ist das Cu₂O löslich. Das Eutektikum mit ca. 5% Cu₂O erstarrt bei 1065° nach E. Dejean.⁶⁾ Cu₂O färbt Glas rot (Bestandteil des Aventuringlases).

Vor dem Lötrohr schmelzbar, färbt die Flamme grün; gibt auf Kohle Kupferkorn.

Über die verschiedenen Reaktionen und Umsetzungen des Cu₂O siehe bei Kraut-Gmelin (l. c.).

Amorphes Kupferoxydul.

Schon E. A. Mitscherlich⁷⁾ gab an, daß das von ihm erhaltene Cu₂O keine Spur von Kristallisation zeige. In neuerer Zeit gibt M. Gröger⁸⁾ an, amorphes Cu₂O dargestellt zu haben. Eine Lösung von 10 g Kupferchlorür und 50 g Natriumchlorid in 250 g Wasser werden in eine Lösung von 10 g Natriumhydroxyd und 10 g Seignettesalz in 150 g Wasser topfenweise unter Umrühren gebracht, und Wasser bis auf 600 ccm aufgefüllt, luftdicht verschlossen und längere Zeit auf der Schüttelmaschine behandelt. Der orangefarbene Niederschlag, der sich bildet, wird öfters unter Luftabschluß und Dekantieren mit Seignettesalzlösung und dann mit Wasser gewaschen, filtriert und auf Ton getrocknet. 3 Analysen des so behandelten Niederschlages ergaben:

	1.	2.	3.
Cu	85,05	86,95	87,46
O (aus der Differenz)	12,41	11,67	11,59
H ₂ O	2,54	1,38	0,95
	100,00	100,00	100,00

¹⁾ R. Cusak, N. JB. Min. etc. 1899, I, 196.

²⁾ W. Truthe, Z. anorg. Chem. **76**, 171 (1912).

³⁾ J. L. Proust, Journ. d. phys. Paris **51**, 183 (1800).

⁴⁾ F. G. Donnon u. J. S. Thomas, Journ. Chem. Soc. London **99**, 1788 (1911).

⁵⁾ P. Schützenberger, C. R. **86**, 1397 (1878).

⁶⁾ E. Dejean, Bull. soc. d'encourag. p. indust. nation. (Paris) **3**, 149 (1906).

⁷⁾ E. A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **19**, 450.

⁸⁾ M. Gröger, Z. anorg. Chem. **31**, 326 (1902).

Die Atomverhältnisse Cu : O waren:

bei 1.	2:1,26
„ 2.	2:1,07
„ 3.	2:1,05

Die erhaltene Verbindung war somit kein Hydrat, sondern Cu_2O .

Die geringe Wassermenge führt M. Gröger auf eine kleine Menge von Kupferoxydhydrat zurück, das bereits in dem ganz schwach oxydierten Niederschlag enthalten ist.

Unter dem Mikroskop zeigte der Niederschlag keine Spur von Kristallisation. Durch seine gelbe Farbe unterscheidet sich das amorphe Oxydul äußerlich vom roten kristallisierten. Das amorphe Oxydul geht unter Einwirkung von verdünnter Natronlauge und Luft weit rascher in Kupferoxydhydrat über, als das kristallisierte.

Über die Darstellung eines kolloiden Cu_2O bei der Gewinnung von rotem Cu-Hydrosol siehe auch bei C. Paal und W. Leuze¹⁾ bei Kupfer (S. 62). L. Moser²⁾ erhielt bei seinen Versuchen zur Klärung der Frage, ob ein Kupfer-Quadrantoxyd existiere, ebenfalls amorphes Cu_2O .

Pseudomorphosen nach Cuprit und Umwandlungen des Cuprites.

Sehr bekannt und leicht erklärlich ist die Umwandlung in die Kupfercarbonate Malachit und Azurit. Namentlich die erstere Art ist sehr verbreitet, denn es genügt zu dieser Carbonatbildung der Kohlensäuregehalt der Luft. Bekannt sind ja die größeren Cupritkristalle der Sammlungen, die oberflächlich mit einer Malachitschicht bedeckt sind, oder ganz in Malachit umgewandelt sind.

Durch Reduktion kann aus Cuprit auch gediegenes Kupfer entstehen und solche Pseudomorphosen sind öfter beschrieben worden.

Häufig sind diese Pseudomorphosen mit Eisenoxydhydrat in irgendeiner Form überzogen und R. Blum³⁾ spricht die Vermutung aus, daß das Eisenoxydul reduzierend auf das Kupferoxyd gewirkt habe. Die Beobachtung, daß die Umwandlung meist von Innen nach außen vor sich gehe, veranlaßt F. Wibel,⁴⁾ daraus einen Beleg seiner Theorie der Kupfergenesis aus Oxydul durch reduzierende Einwirkung von Eisenoxydul, und einen Grund gegen die Verallgemeinerung von A. Knops Säuretheorie aufzustellen (vgl. S. 72). Danach können sich Umwandlungen in gediegen Cu — dies gibt auch F. Wibel zu — durch Einwirkung von Schwefelsäure bilden. Auch auf die Einwirkung von Kupfersulfat, wie sie experimentell festgestellt wurde, hat F. Wibel hingewiesen. Oxydul mit Wollastonit und etwas H_2O viel FeSO_4 ergab (vgl. S. 55) gediegen Kupfer.

Auch Pseudomorphosen von Brauneisenstein und Stilpnosiderit nach Cuprit wurden beschrieben.⁵⁾ Das Eisenoxydhydrat umschließt entweder noch das

¹⁾ C. Paal u. W. Leuze, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1553 (1906).

²⁾ L. Moser, Z. anorg. Chem. **64**, 214 (1909).

³⁾ R. Blum, Pseudomorphosen 30.

⁴⁾ F. Wibel, l. c. 139.

⁵⁾ Vgl. z. B.: J. R. Blum, Die Pseudomorphosen 297 und I. Nachtrag 115. — G. Bischof, Lehrbuch der chem. Geologie **2**, 1339 (1865).

ursprüngliche Oxydul, oder es ist in Kupfer umgewandelt, oder es ist auch hohl. Auch diese Umwandlungen wurden von F. Wibel für die Richtigkeit seiner Theorie der Kupfergenese herangezogen.

A. Knop¹⁾ wandelte Cuprit auf folgende Weise in gediegenes Kupfer um. Wenn man einen Cupritkristall mit verdünnter Schwefelsäure übergießt, so beginnt sich sogleich gediegenes Kupfer abzuscheiden. Um diesen Abscheidungsprozeß zu verlangsamen zum Zwecke der Züchtung guter Kristalle umgab er ein Aggregat von Cupritkristallen mit einer Kugel von im Wasser angerührtem Gips und ließ diese Kugel verdünnte Schwefelsäure langsam aufsaugen. Schon nach einigen Tagen hatten sich die Cupritkristalle ganz in Kupfer umgewandelt und glichen vollkommen den natürlichen Pseudomorphosen, z. B. von der Matchless Mine im Damaraland (Südwestafrika).

Künstliche Darstellung.

Die Gewinnung des Cu_2O aus Cu und CuO geht nach Plinius (Naturgeschichte 33. Kap. 23) schon auf das Altertum zurück.

Wenn man nach Chenevix $1\frac{1}{4}$ Teil CuO und 1 Teil gefälltes Cu in einem abgeschlossenen Gefäß schwach glüht, so bildet sich Cu_2O .

Aus Cu_2O -Niederschlag erhält man nach A. Phillips²⁾ durch Glühen in einem eisernen Tiegel abwechselnde Schichten von Cu und oktaedrischem und würfeligem Cuprit. Hier liegt wohl ein Fall von sog. Sammelkristallisation (Verringerung des Dispersitätsgrades) vor.

Nach R. F. Marchand³⁾ erhält man schwärzlichen kristallisierten Cuprit, wenn man Kupferdrähte von ziemlicher Stärke in der Muffel ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf Weißglut und dann längere Zeit auf dunkle Rotglut erhitzt. Das Oxydul, das ein purpurrotes Pulver gibt, scheidet sich rings um den verbleibenden Metallkern ab.

H. Debray und A. Joannis⁴⁾ erhielten Kupferoxydul durch Erhitzen von Kupfer im Luftstrom.

F. Emich⁵⁾ leitete über eine glühende Spirale aus Kupferdraht NO und erhielt so Cu-Oxydul; ähnlich gingen B. T. Sabatier und J. B. Senderens⁶⁾ vor.

M. Mayer⁷⁾ erhielt Kupferoxydul in Form einer festen roten Schicht mit Stich ins Violette durch Erhitzen von Kupfer auf Kirschrotglut, Abkühlen auf Schwarzglut und dann Abschrecken in einer verdünnten (12 g im Liter) Lösung von Eisenchlorid.

Über die Bildung von Cu_2O an der Anode bei Elektrolyse siehe: D. Tommasi,⁸⁾ P. Schoop;⁹⁾ durch Elektrolyse Fehlingscher Lösung siehe R. Luther¹⁰⁾ J. Meyer,¹¹⁾ O. Dony-Hénault.¹²⁾

¹⁾ A. Knop, N. JB. Min. etc. 1861, 547.

²⁾ A. Phillips, Annal. of Philos. **17**, 150 (1821).

³⁾ R. F. Marchand, Journ. prakt. Chem. **20**, 505 (1840).

⁴⁾ H. Debray u. A. Joannis, C. R. **99**, 688 (1884).

⁵⁾ F. Emich, Sitzber. Wiener Ak. **101**, 88 (1892).

⁶⁾ B. T. Sabatier u. J. B. Senderens, C. R. **114**, 1429 (1892) und **120**.

⁷⁾ M. Mayer, D.R.P. 152586 (1903).

⁸⁾ D. Tommasi, Traité d'Electrochim.

⁹⁾ P. Schoop, Z. f. Electroch. **1**, 247 (1894).

¹⁰⁾ R. Luther, Z. f. Electroch. **8**, 647 (1902).

¹¹⁾ J. Meyer, Z. f. Electroch. **15**, 73 (1910).

¹²⁾ O. Dony-Hénault, Bull. soc. chim. Belgique **24**, 56 (1910).

E. Abel¹⁾ hat bei seinen Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles auch Cu_2O dargestellt. Da Kupferoxydulhydrat bzw. Kupferoxydul ein verhältnismäßig sehr schwer löslicher Körper ist, so genügt ein geringer Grad von Hydrolyse, um es zu fällen. In schwach saurer Lösung beobachtet man daher zuerst eine Gewichtsabnahme des Kupfers so lange, als das Löslichkeitsprodukt des CuOH nicht erreicht ist; dann aber erfolgt eine Gewichtszunahme infolge der Ausscheidung des Cu_2O , das sich als glänzendes dunkles Pulver an das Kupfer niederschlägt.

Aus Kupferhydroxyd erhielten durch Hydrazinsulfat de Girard und de Saporta²⁾ Cu_2O , eine Reaktion, die nach Rimini³⁾ bis zum metallischen Kupfer weiter geht.

Aus $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wurde Cu_2O durch Hydroxylaminchlorhydrat von E. Péchard⁴⁾ erhalten, der es auch aus kochender neutraler Lösung von Kupfersulfat erhielt.

Durch Erhitzen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit einer Zuckerlösung, die Kaliumhydroxyd in geringen Mengen enthielt bekam, Hunton⁵⁾ Cu_2O .

In einer Chromisalzlösung $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von Alkali, in der Nähe des Siedepunktes behandelt, ergibt nach Prud'homme⁶⁾ Cu_2O , während K_2CrO_4 in Lösung bleibt.

Durch Erhitzen von CuO mit Äther und wenig Wasser im eingeschmolzenen Rohr erhielt Guerout⁷⁾ das Oxydul; an Stelle des CuO kann man auch das Carbonat verwenden.

Durch Glühen von CuO mit verschiedenen organischen Substanzen, die aschefrei sind, erhielt Grünhut⁸⁾ Cu_2O .

Große durchsichtige Cupritkristalle erhielt L. Ouvrard,⁹⁾ als er Kupferphosphat $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_8$ mit Kupferoxyd (CuO) zusammenschmolz, auf der Oberfläche der Schmelze und an den Tiegelwänden.

Pearson¹⁰⁾ erhielt Cuprit durch Einwirkung von NaCl -Lösung auf eine Legierung von Cu und Zn .

F. Malaguti¹¹⁾ erhitze 20 Minuten lang ein Gemenge von 100 Teilen Kupfersulfat und 40 Teilen Natriumcarbonat zur Verjagung des Kristallwassers, pulverte dieses Produkt fein, und erhitze es weiter mit 25 Teilen Kupferspänen zur Weißglut. Nach Auswaschen der abgekühlten Masse mit Wasser erhielt er Cupritkriställchen.

Durch Glühen einer Mischung von 24 Teilen wasserfreiem Kupfersulfat mit 20 Teilen Kupferfeilspänen in einem fest verschlossenem Tiegel erhielt C. Ullgren¹²⁾ nach dem Erkalten Cuprit in rotbraunen, körnigen und kristallinischen Massen; das Produkt enthält kein gediegenes Cu und keinen S .

¹⁾ E. Abel, Z. anorg. Chem. **26**, 399 (1901).

²⁾ A. E. de Saporta, Bull. soc. chim. **31**, 905 (1904).

³⁾ Rimini, R. Acc. d. Linc. **14**, I, 386 (1905).

⁴⁾ E. Péchard, C. R. **136**, 504 (1903).

⁵⁾ Hunton, Phil. Mag. Journ. **11**, 154 (1837).

⁶⁾ Prud'homme, Bull. soc. chim. **17**, 253 (1872).

⁷⁾ Guerout, C. R. **79**, 221 (1874).

⁸⁾ Grünhut, Chem.-Ztg. **18**, 447 (1894).

⁹⁾ L. Ouvrard, C. R. **111**, 179 (1890).

¹⁰⁾ Pearson, Journ. Soc. chem. Ind. **22**, 150 (1821).

¹¹⁾ F. Malaguti, Ann. chim. phys. **54**, 216 (1833) und Journ. prakt. Chem. **2**, 167 (1834).

¹²⁾ C. Ullgren, Pogg. Ann. **55**, 527 (1842).

E. A. Mitscherlich¹⁾ erwärmte eine Lösung von gleichen Teilen Kupfersulfat und Zucker, in die er so viel Natronlauge brachte, daß sich eine blaue, klare Flüssigkeit bildet, ein wenig, wobei sich mikrokristallinischer Cuprit bildete.

Th. Böttger²⁾ erhielt Cuprit durch Erhitzen von 1 Teil CuSO_4 und $1\frac{1}{2}$ Teilen Seignettesalz, 2 Teilen Rohrzucker in 12 Teilen Wasser unter Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Teilen Natronlauge in der Dauer von einer Stunde. Auch aus Kupferhydroxyd erhält man³⁾ durch Einwirkung von Dextrose-, Lävulose-, Invertzucker-, Rohrzucker-, Milchzuckerlösungen in der Hitze das Kupferoxydul. Bariumhydroxyd beschleunigt die Bildung.

Durch Gallussäure fällte H. Wackenroder⁴⁾ aus CuSO_4 und $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ einen braunroten Niederschlag und fällte weiter aus der Lösung dieses Niederschlages Cuprit.

A. Knop⁵⁾ stellte durch Einwirken von Alkalicarbonat auf Lösungen von Eisenvitriol und Kupfervitriol ein Gemenge von Eisenoxyd- und Kupferoxydulhydrat dar, das er als künstliches Kupferpecherz bezeichnet; dann löste er dieses Gemenge in einer „möglichst wenigsten verdünnten Schwefelsäure“⁶⁾ und versetzte die Lösung mit groben Stücken von Kalkspat (Doppelspat von Auerbach an der Bergstraße). Nach 14 Tagen bis 3 Wochen hatten sich an den Stellen, wo die Kalkspatstücke am Glas gerieben hatten, feine zinnoberröte Krusten von oktaedrischem Cuprit gebildet. Die Kristallbildung aus dieser Lösung ging noch lange Zeit fort, indem die Kriställchen allmählich anwuchsen. F. Wibel⁷⁾ erhielt durchsichtige, lebhaft rot gefärbte Cupritkristalle von oktaedrischem Habitus durch allmähliche Einwirkung von Ammoniak auf die Lösungen von Eisen- und Kupfersulfatlösungen. Nach folgender Angabe F. Wibels⁸⁾ kann man Cuprit aus Kupfernitrat erhalten. Wenn man vorsichtig über eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd beiläufig die gleiche Menge Wasser schichtet, ein Kupferblech in das Gefäß bringt, so bildet sich metallisches Kupfer in Kristallen und Cupritkristallen. Verdünnt man aber die Kupferlösung sehr, so erhält man nur die Cupritkristalle. An Stelle des Nitrats kann man auch Acetat verwenden, nur geht die Neubildung dann langsamer vor sich.

E. Weinschenk⁹⁾ fügte zu einer Lösung von Kupfersulfat so viel Ammoniak hinzu, daß nicht ganz zwei Moleküle Ammoniak auf ein CuSO_4 -Molekül kommen, und gab Eisendraht in geringerer Menge hinzu, als zur völligen Reduktion des Kupfers notwendig ist, und erhielt so neben metallischem Kupfer zierliche, scharf begrenzte, Oktaeder, Würfel und Rhombendodekaeder von Cuprit. Auf diese Weise kann man Pseudomorphosen von Cuprit nach Eisendraht darstellen. Daneben bildet sich auch Magnetit.

Auf folgende Weise führte P. Jannasch¹⁰⁾ die künstliche Darstellung des Cu_2O durch: Eine Kupfervitriollösung wird mit überschüssiger Natronlauge

¹⁾ E. A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **19**, 450 (1840).

²⁾ Th. Böttger, Journ. prakt. Chem. **90**, 163 (1863).

³⁾ Anz. Wiener Ak. 1881, 13.

⁴⁾ H. Wackenroder, Journ. prakt. Chem. **23**, 209; **24**, 33 (1841).

⁵⁾ A. Knop, N. JB. Min. etc. 1861, 438.

⁶⁾ F. Wibel, der diesen Versuch nachgemacht hat, spricht nur von verdünnter Schwefelsäure, ohne Bemerkung über diese sehr unklare Angabe A. Knops.

⁷⁾ F. Wibel, Das gediegene Kupfer und Rotkupfererz (Hamburg 1864), 15. Reduktion von Kupferoxydsalzen durch Eisenoxydulsalze usw. (Hamburg 1864), 3.

⁸⁾ F. Wibel, N. JB. Min. etc. 1865, 408.

⁹⁾ E. Weinschenk, Z. Kryst. **17**, 492 (1890).

¹⁰⁾ P. Jannasch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2330 (1893).

gefällt, so viel Weinsäure hinzugefügt, daß der ganze Niederschlag gelöst wird und dann mit H_2O_2 so lange versetzt, bis reichlich Kupferhyperoxydhydrat sich gebildet hat. Nun wird rasch erwärmt, dadurch tritt unter Aufschäumen völliges Verschwinden des Niederschlages ein, dann scheidet sich aus der Lösung reichlich gelbrotes Kupferoxydul beim Erkalten ab.

Aus einem Gemisch von 2 ccm 10% iger Kupfersulfatlösung, 3 ccm 10% iger Weinsäurelösung, 4 ccm 20% iger Na(OH)-Lösung und 15 ccm 2% igem Wasserstoffsperoxyd erhielt P. Jannasch nach raschem momentanen Aufkochen beim Erkalten reichliche Ausscheidung von hochrotem, körnigem Cuprit.

In eine konzentrierte Lösung von Kupfersulfat und Natriumchlorid, in die bis zur Sättigung SO_2 eingeleitet wurde (der Überschuß kann durch Erwärmen entfernt werden), wird in der Hitze Natriumcarbonat in festem Zustand gegeben, wodurch, besonders wenn schnell gearbeitet wird, sich nach A. Russel¹⁾ Cuprit bildet. Ähnlich, aber mit Fällung durch Natronlauge, arbeiteten M. Guntz und H. Bassett.²⁾

Wenn man metallisches Kupfer in konzentrierte Kupfersulfatlösung gebracht hat, so bilden sich nach mehreren Monaten, wie F. Foerster³⁾ feststellte, lebhaft glänzende Cupritkriställchen, wenn die Lösung neutral war.

Nach D. Tommassi⁴⁾ fällt granuliertes Zink aus einer Kupfersulfatlösung, die man mit etwas $KClO_3$ vermischt hat, das Oxydul aus.

Besonders schöne Kristalle erhielt A. Chassy⁵⁾ durch Elektrolyse einer konzentrierten, fast neutralen Lösung von Kupfersulfat; die Kristalle waren oktaedrisch und würfelförmig. Ähnlich gingen mit $CuSO_4$ -Lösungen vor: P. Wohlwill,⁶⁾ F. Oettel,⁷⁾ Q. Majorana.⁸⁾

Namentlich Q. Majorana bestätigte, daß sich bei der technischen Kupferelektrolyse bei sehr niederen Stromdichten an der Kathode auch schon bei gewöhnlicher Temperatur aus neutraler Lösung Cupritkristalle bilden, wenn die Lösung keine freie Schwefelsäure enthält, daß aber, wenn nur sehr kleine Mengen dieser freien Säure vorhanden sind, sich schon metallisches Kupfer bei den niedersten Stromdichten bildet.

C. A. Becquerel⁹⁾ erhielt Cu_2O , indem er Kupfernitratlösung auf CuO in ein Gefäß goß, eine blanke Cu-Scheibe hineinstellte und luftdicht verschlossen mehrere Monate stehen ließ. Dadurch bildet sich ein basisches Salz; dabei wird die Lösung weniger konzentriert und es entsteht ein Strom und es bildete sich auf dem nicht mit CuO in Berührung befindlichen Teil der Cu-Scheibe Cu_2O . Wenn zu wenig CuO vorhanden ist, löst sich das Cu_2O wieder auf. Cupritkristalle bildeten sich auch, als er¹⁰⁾ einen Kupferstreifen mit $HgCl$ umgab, das mit Wasser befeuchtet wird.

Wenn man¹¹⁾ salpetersaure Kupferlösung mit Natronlauge in starken

1) A. Russel, Ch. N. **68**, 308 (1893).

2) M. Guntz u. H. Bassett, Bull. soc. chim. **35**, 203 (1906).

3) F. Foerster, Z. f. Elektroch. **3**, 481 (1897).

4) D. Tommassi, C. R. **135**, 1005 (1903).

5) A. Chassy, C. R. **119**, 271 (1894).

6) P. Wohlwill, Z. f. Elektroch. **9**, 317 (1903).

7) F. Oettel, Chem.-Ztg. **17**, 543 (1893).

8) Q. Majorana, Atti d. Linc. **4**, 371 (1895).

9) C. A. Becquerel, C. R. **44**, 938 (1857).

10) C. A. Becquerel, C. R. **75**, 1729 (1872).

11) Löwe, Z. f. anal. Chem. **22**, 495 (1883).

Überschuß versetzt und Glycerin zugießt, erhält man, wenn man mit Traubenzucker mischt, nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Oxydul.

L. Wöhler und J. v. Liebig¹⁾ schmolzen ein Gemenge von 5 Teilen Kupferchlorür und 3 Teilen Natriumcarbonat und erhielten nach dem Auswaschen dichte Massen von Cu_2O . Ähnlich ging später W. Hampe²⁾ vor.

Aus Fehlingscher Lösung mit Alkohol im geschlossenen Rohr bei Temperaturen über 100° erhielt Gaud³⁾ Cuprit in Oktaedern und Würfeln von violetter Farbe.

Nach F. Cornu⁴⁾ schied sich aus Fehlingscher Lösung, die mindestens zehn Jahre in einer Flasche bei Zimmertemperatur gestanden hatte, an den Wänden Cuprit in durchsichtigen, rubinroten, oktaedrischen Kriställchen ab, während sich auf dem Boden der Flasche ein braunroter Schlamm bildete, der ebenfalls aus Cupritkristallen von größeren Dimensionen bestand, die außer 111 auch noch 001 zeigten.

Durch Reduktion von Fehlingscher Lösung erhielten bei Anwendung verschiedener organischer Reduktionsmittel Cuprit: H. Hlasiwetz,⁵⁾ H. Hlasiwetz und C. Barth,⁶⁾ A. Renard,⁷⁾ G. W. Patterson⁸⁾ u. a.

Wenn man eine 5%ige Lösung von Kupferformiat 70—100 Stunden lang auf 175° in zugeschmolzenen Röhren luftfrei erhitzt, so bilden sich nach J. Riban⁹⁾ oktaedrische und kubooktaedrische Cupritkristalle. Sie bilden sich auch in einer stark essigsäuren Lösung aus schwarzem Kupferoxyd. Wenn man die Wärme noch länger, als oben angegeben, einwirken läßt, so bildet sich metallisches Kupfer.

A. Vogel¹⁰⁾ erhielt durch Kochen von Cupriacetatlösung, versetzt mit wäßrigem SO_2 im Überschuß, Cu_2O als braunes Pulver.

J. M. Eder¹¹⁾ reduzierte Cupriacetat in der Hitze mit Kaliumferrooxalat und erhielt so Cu_2O .

Beim Erhitzen von Cupriacetat mit Wasser auf 200° erhält man nach P. Cazeneuve¹²⁾ Cupritkristalle.

E. Ehrmann¹³⁾ kochte Schweinfurtergrün durch längere Zeit mit Natronlauge und Kalilauge. Dabei bildet sich zuerst Kupferhydroxyd, das zu CuO und schließlich Cu_2O reduziert wird.

W. Ipatjew und W. Werchowsky¹⁴⁾ fanden, daß sich aus $[\text{CH}_3(\text{COO})]_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ bei $80\text{—}90^\circ$ und einem Druck von 112—137 Atmosphären karminroter Cuprit bildet, der nach W. Isküll¹⁵⁾ in mikroskopisch kleinen Kriställchen, die sehr kompliziert gebaut sind, besteht.

¹⁾ L. Wöhler u. J. v. Liebig, Pogg. Ann. **21**, 581 (1831).

²⁾ W. Hampe, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen i. d. preuß. Staate, Berlin, **21**, 225 (1873).

³⁾ Gaud, C. R. **119**, 863 (1894).

⁴⁾ F. Cornu, Tsch. min. Mit. **26**, 342 (1907).

⁵⁾ H. Hlasiwetz, Sitzber. Wiener Ak. **17**, 382 (1856).

⁶⁾ H. Hlasiwetz u. C. Barth, ebenda **49**, 203 (1864).

⁷⁾ A. Renard, C. R. **91**, 175 (1880).

⁸⁾ G. W. Patterson, Ch. N. **25**, 149 (1872).

⁹⁾ J. Riban, C. R. **93**, 1023 (1881).

¹⁰⁾ A. Vogel, Journ. prakt. Chem. **29**, 280 (1823).

¹¹⁾ J. M. Eder, Sitzber. Wiener Ak. **81**, 169 (1880).

¹²⁾ P. Cazeneuve, C. R. **89**, 525 (1879).

¹³⁾ E. Ehrmann, Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. **12**, 92 (1834).

¹⁴⁾ W. Ipatjew u. W. Werchowsky, Journ. russ. soc. phys. chem. **41**, 769 (1909).

¹⁵⁾ W. Isküll, Referat. Z. Kryst. **51**, 290 (1911).

Genesis und Vorkommen.

Während wir das kristallisierte Kupferoxyd, den Tenorit, als vulkanische Bildung antreffen, fehlt dort das Oxydul. Dies stimmt mit den Beobachtungen von J. Beijerinck überein, der, wie S. 86 ausgeführt wurde, fand, daß sich Cuprit bei Erhitzen bis nahe an seinen Schmelzpunkt in Tenorit umwandelt. Dennoch scheidet sich, wie verschiedene Schlackenvorkommen zeigen, das Oxydul aus einer Reihe von Schmelzflüssen ab.

In der Natur scheint sich indessen der Cuprit stets auf wäßrigem Wege gebildet zu haben und die große Anzahl gelungener Synthesen zeigen den Weg, dessen die Natur sich hierbei bedient haben kann. Auf den sulfidischen Kupferlagerstätten zirkulieren Wässer, die Lösungen darstellen, in denen Kupfer und Schwefelsäure enthalten ist; aus diesen kann sich durch Reduktionsprozesse der Cuprit bilden, wie die Synthesen gezeigt haben. Namentlich kommen hier die Versuche von A. Knop und F. Wibel in Betracht.

Letzterer¹⁾ unterscheidet zwei Arten der Bildung:

1. Cuprit durch Reduktion von Kupferoxydsalzen mittels Eisenoxydul bei niederen oder höheren Temperaturen gebildet; in letzterem Falle ist aber zuvor metallisches Kupfer abgeschieden worden.

2. Bildung durch direkte Wechselwirkung zwischen dem bereits gefällten Kupfer und der noch unreduzierten Kupfervitriollösung bei höheren Temperaturen.

Durch diese Bildungserklärung stellt sich der innige genetische Zusammenhang zwischen der Bildung von gediegenem Kupfer und Cuprit her.

Auch die Versuche von E. Weinschenk (siehe S. 91) geben die Möglichkeit natürlicher Cupritbildung.

In der Natur dürften auch organische Reduktionsmittel eine Rolle gespielt haben.

Der Cuprit gehört nach J. H. L. Vogt immer zu den ältesten Ausscheidungen des Magmas. Manchmal erscheint er gleichzeitig mit Magnetit gebildet, ist aber immer älter als die begleitenden Silicatminerale.

Juvenile Bildung von Cuprit. Cuprit entsteht nicht selten als Neubildung auf Kupfer- und Bronzegegenständen, die vor der Zersetzung nicht geschützt sind. Bei einem solchen Prozesse bildet sich bei niederen Temperaturen stets das Cuprooxyd, während das Cuprioxyd (Tenorit, siehe diesen) sich meist nur bei höheren Temperaturen zu bilden vermag (vgl. S. 104).

Die älteste Literatur über diese Bedingungen finden sich bei Romé de L'Isle²⁾ und sei hier darauf verwiesen. Er selbst führt ein in Lyon 6 Jahre vorher ausgegrabenes Bronzebein einer Pferdestatue aus alter Zeit an, das durch Zersetzung im Laufe der Jahre zellig geworden war. In den so entstandenen Hohlräumen hatte sich neben den beiden Carbonaten Malachit und Azurit Cuprit in Form würfeligter Kristalle gebildet; sie sind lebhaft glänzend und durchsichtig.

Auf einem antiken Helm, der bei Corfu aus dem Meere gezogen worden war, hatte J. Davy³⁾ Cupritkristalle in Form von Oktaedern gefunden.

J. Nöggerath⁴⁾ fand Cupritkristalle an einem Kupferstücke aus alten römischen Bauten und Cuprit als Überzug auf einem Kupfergefäß in Wichels-

¹⁾ F. Wibel, l. c.

²⁾ Romé de L'Isle, *Cristallogr.* 3, 332 (1873).

³⁾ J. Davy, *Ann. Phil.* Dezember 1825, 465.

⁴⁾ J. Nöggerath, *Schweiggers Journ. Chem. Phys.* 43, 132 (1825).

dorf bei Bonn, das gleichen Ursprungs war. Diese Rinde war mit einer Kruste von Malachit bedeckt.

Bei dem Aufdecken eines Grabes aus der Heidenzeit auf der Grabstätte bei Dimitrow im Kreise Felsch des Gouvernements Kowno traf C. Grewingk¹⁾ einen roten eisenschüssigen Halsschmuck aus Drahtstricken unter einem Schädelfragment. An der mit Eisenoxydhydrat bedeckten Oberfläche des Drahtstrickes befanden sich in kleinen Höhlungen rubinrote Oktaeder, Würfel und Rhombendodekaeder von Cuprit. Nach C. Grewingk hatte eine kohlenensäurehaltige eisenreiche Lösung so auf das durch Zusammenkommen von verwesenden menschlichen Resten und Bronze gebildete Kupferoxydammoniak eingewirkt, daß sich das Cuprooxyd in Kristallen bilden konnte.

Bei Grundaushubungen in der Perlasse in Prag fand man in Konglomeraten, die aus Stücken von Eisen, Kupfer und Holzkohle bestanden, neben Malachit, Azurit und Chrysokoll Cuprit z. T. in Oktaedern.²⁾

A. Lacroix³⁾ beschreibt Cupritkristalle auf alten Römermünzen in Algier, die in Form glänzender Kristalle sich unter dem Einfluß der Feuchtigkeit durch Oxydation auf dem Kupfer gebildet hatten. Auch in seiner Mineralogie Frankreichs erwähnt A. Lacroix⁴⁾ derartige Vorkommen.

W. G. Brown⁵⁾ erwähnt die Bildung von Cupritkristallen auf einem Löffel aus sog. „German silver“, einer kupferhaltigen Legierung, die man unter den metallischen Überresten eines Feldlagers aus dem Kriege von 1863 zu Moris Island, in Süd-Carolina fand. Die Bildung der Kristalle hatte also nur einen Zeitraum von 23 Jahren in Anspruch genommen.

L. Fletcher⁶⁾ beschrieb Cupritkristalle (Würfel und Kombinationen von Würfel und Oktaeder) bis zu 1 mm Dicke aus römischen Münzen von Chester aus den Jahren 244 und 337 n. Chr. zusammen mit den Kupfercarbonaten.

Interessant ist eine Beobachtung von E. Chuard,⁷⁾ der verschiedene Bronzewaffen, die in Pfahlbauten auf dem Seegrund gefunden waren, untersuchte. Direkt auf der Bronze hatten sich Cupritkristalle gebildet, darüber die Kupfercarbonate und dann Calciumcarbonat ausgeschieden. Wo aber die Waffen im Schlamm gelegen hatten, war ein metallisch glänzender Beschlag gebildet worden, der nach einer quantitativen Analyse aus einem Zinn enthaltenden Kupferkies bestand.

Nach A. F. Rogers⁸⁾ hatten sich auf Kupfermünzen, die 5000 an der Zahl in einem Topf in Kukiang in China gefunden wurden, neben Malachit, Azurit und gediegenem Kupfer Cupritkristalle in der Form des Würfels, Oktaeders, Dodekaeders, Tetrakishehexaeders und Ikositetraeders gebildet. Auch hier war die Altersfolge der Neubildungen: Cuprit–Malachit–Azurit.

Eingehend hat sich mit den Überzügen auf Bronze und ihrer Entstehung F. Wibel⁹⁾ beschäftigt und vor allem der Bildung von Cuprooxyd besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Nach ihm erleiden die Bronzen im wesentlichen

¹⁾ C. Grewingk, Über heidnische Gräber Russisch-Litauens etc. 18; nach N. JB. Min. etc. 1871, 76.

²⁾ Nach V. v. Zepharovich, Min. Lexikon 2, 104 (1858–1872); Lotos. 1867, 91.

³⁾ A. Lacroix, Bull. Soc. min. 6, 176 (1883).

⁴⁾ A. Lacroix, Min. de France 3, 309 (1901).

⁵⁾ W. G. Brown, Am. Journ. 32, 377 (1886).

⁶⁾ L. Fletcher, Min. Mag. 7, 187 (1887).

⁷⁾ E. Chuard, C. R. 113, 194 (1891).

⁸⁾ A. F. Rogers, Amer. Geologist 31, 43 (1903). Ref. Z. Kryst. 41, 197 (1906).

⁹⁾ F. Wibel, N. JB. Min. etc. 1865, 400.

zwei Veränderungen: eine zu Kupferoxydul und eine zu Carbonaten; erstere Substanz steht dort, wo beide Prozesse stattgefunden haben, in unmittelbarer Berührung mit dem Metalle, während die letzteren die äußere Hülle bilden, ähnlich dem Vorkommen auf Kupferlagerstätten: Kupfer-Cuprit-Malachit, wo immer das Carbonat die äußere Hülle, das Kupfer das primäre Mineral darstellt. Jedoch geht nach F. Wibel die Oxydulbildung unabhängig von der Carbonatbildung vor sich, da einmal sehr häufig Carbonat auf Bronzen ohne Zwischenlagerung von Oxydul angetroffen wird. Dann trifft man, wie es E. v. Fellenberg¹⁾ aus Gräbern von Sitten im Wallis beschrieben hat, im selben Grabe Bronzen, die ganz in Oxydul umgewandelt sind, und andere, die ganz frei von demselben sind. Zwei von F. Wibel untersuchte Bronzen aus demselben Grabe von Bordesholm in Holstein hatten folgende Zusammensetzung:

	A	B
Unveränderte Bronzemasse	77,35	87,25
Kupferoxydul	20,38	10,70
Malachit	2,27	2,05
	100,00	100,00

Aus der Verschiedenheit im Oxydulgehalt und der Gleichheit im Carbonatgehalt schloß F. Wibel, daß zur Bildung des Cuprits ganz andere Bedingungen erforderlich waren, als zu der der Carbonate. F. Wibel glaubt, daß der Cuprit in den Bronzen nicht durch Oxydation des Metalles, sondern durch Reduktion zuvor gebildeter Oxydsalze entstanden sei. Auf die Bronze wirken die mit Sauerstoff, CO₂ und mit einem größeren oder geringeren Gehalt an Salzen beladenen Gewässer ein; je nach den Verhältnissen überziehen sich die Gegenstände mit unlöslichem Carbonat und Kupferoxyd. Durch Capillarkwirkung dringen obige Wässer ins Innere, greifen das Metall weiter an und bilden eine Schicht löslicher Cuprisalze, die durch Diffusion zum größeren Teile nach außen dringen. In der nun einerseits vom Metalle, andererseits von der äußeren schwerlöslichen Hülle begrenzten Flüssigkeit wird sich ein verschiedener Konzentrationsgrad herstellen, aus dem sich nun bei höherer Konzentration metallisches Kupfer (dies erklärt die neugebildeten Kupferkristalle in den Bronzen, die vielfach beobachtet wurden) oder bei geringerer Konzentration, was häufiger der Fall sein dürfte, Kupferoxydul ausscheidet. Aus Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd kann man ja wie S. 91 ausgeführt, je nach der Konzentration, Cu oder Cu₂O erhalten.

Eine Reduktion der Cuprisalze wäre wohl durch organische Zersetzungsprodukte zu erklären.

Cuprit als Hüttenprodukt.

E. A. Mitscherlich²⁾ fand Cuprit in oktaedrischen Kristallen in einer Harzer Garschlacke, in der später J. F. L. Hausmann³⁾ Würfel von Cuprit fand. C. Kersten⁴⁾ fand metallglänzende, dunkelrote bis bleigraue Partien auf einem Kupferstein von der Verschmelzung armer Erze in der Antonshütte, die aus

¹⁾ E. v. Fellenberg, zitiert nach F. Wibel, l. c.

²⁾ E. A. Mitscherlich, Abhandl. kgl. Akad. d. Wiss. Berlin 1822—1823, 34.

³⁾ J. F. L. Hausmann, Abhandl. Ges. Wiss. Göttingen 4, 237 (1850); Journ. prakt. Chem. 19, 118 (1840).

⁴⁾ A. Erdmann u. R. F. Marchand, Journ. f. prakt. Chem. 19, 118; N. JB. Min. etc. 1841, 116.

Cuprit bestanden. Auf einer alten Schlackenhalde von Junge hohe Birke bei Freiberg wurde nach C. F. Plattner¹⁾ kristallisierter Cuprit gefunden.

A. Arzruni²⁾ untersuchte Cupritkristalle mit Kantenlänge bis zu 3 mm, die sich beim Abbruch eines zum Rösten von kupferhaltigem Bleistein verwendeten Ofen der Zinkhütte zu Münsterbusch-Stolberg im Rheinland in der Sohle des Ofens gefunden hatten. Die Kristalle zeigen den Würfel herrschend, dann stumpfe Tetrakishehexaeder, daneben treten aber auch andere Flächen auf.

J. L. Jarman und J. F. Mc Caleb³⁾ untersuchten Schlacken von dunkelscharlachroter Farbe aus den Canton-Kupferwerken zu Baltimore, die folgende Zusammensetzung hatten:

δ	3,486
K_2O	0,55
Na_2O	5,92
Cu_2O	47,49
MgO	0,40
CaO	2,53
FeO	2,83
Al_2O_3	2,00
SiO_2	38,04
	99,76

Im Dünnschliff wurden zahlreiche, winzige, durchsichtige, rote Cupritkristalle festgestellt; die Menge des vorhandenen Cuprits wurde zu 43,49% bestimmt. Nach der Behandlung mit Salpetersäure ergab die Analyse des Rückstandes 6,65% Cu_2O .

J. H. L. Vogt⁴⁾ hat Cu_2O mit verschiedenen Augitschlacken zusammengeschmolzen. Bei schneller Abkühlung bildet sich ein Cu_2O -Glas, durchsichtig bis halbdurchsichtig, stark fluoreszierend, das nur hier und da einige winzige Schnüre von ausgeschiedenem Cuprit zeigt. Wird die Schmelze aber durch ein paar Stunden langsam abgekühlt, so findet man das Kupferoxydul als Cuprit ausgeschieden. Nur ein ganz geringer Teil des Cu_2O kann vom Silicat aufgenommen werden. Im Schmelzfluß existiert Cu_2O in Silicatverbindung oder -auflösung, bei langsamer Abkühlung dagegen trennt es sich und kristallisiert für sich als Cuprit. J. H. L. Vogt untersuchte eine alte, parallelstengelig entwickelte Saigerschlacke von Wellersdorf bei Mittersill (in Deutschland), die viel Cu_2O neben ZnO , PbO und SiO_2 enthielt. Dort hatte sich als erste Ausscheidung Cuprit gebildet, also das selbständige Oxyd; das Zink war als Willemit, also mit der Kieselsäure zu Silicat verbunden, das Bleioxyd dagegen blieb im Glase stecken.

Zufällige Bildung von Cuprit bei Bränden. Nach C. v. Leonhard⁵⁾ war beim Brand von Hamburg aus geschmolzenem Kupfer Cuprit gebildet worden. St. Meunier⁶⁾ fand auf ähnliche Weise aus Kupfergegenständen beim Tuilerien-Brand in Paris vom Jahre 1871 Cuprit als Neubildung.

¹⁾ C. F. Plattner bei A. Kenngott, Min. Forsch. 1852, 83.

²⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. 18, 58 (1891).

³⁾ J. L. Jarman u. J. F. Mc Caleb, Am. Journ. 11, 30 (1889).

⁴⁾ J. H. L. Vogt, Beiträge zur Kenntnis der Gesetze der Mineralbildung in Schmelzmassen etc. 1892, 233.

⁵⁾ C. v. Leonhard, Hüttenerzeugnisse 1858, 365.

⁶⁾ St. Meunier, Méth. synth. min. 1871, 74.

Kupferoxyd.

Das Kupferoxyd ist polymorph und kommt in der Natur in zwei kristallisierten Mineralien, triklin als Tenorit (Melakonit) und tetragonal als Paramelakonit vor. Letzterer ist nur an einer einzigen Fundstelle und zwar nur einmal sicher gefunden worden.

Tenorit (Kupferoxyd, CuO).

Synonyma: Schwarzkupfer(erz), Kupferschwärze, Melakonit.
Kristallisiert: triklin.

$a:b:c = 1,4902:1:1,3604$; $\beta = 99^\circ 32'$ nach St. Maskelyne.¹⁾

Chemische Zusammensetzung und Analysen.

Es sind sehr wenige analytische Untersuchungen an diesem Mineral ausgeführt worden. Häufig ist es reines CuO, wie z. B. die Untersuchungen von A. H. Church²⁾ am Tenorit von Lostwithiel, Cornwall ergaben, der keine Fremdbestandteile feststellen konnte.

	1.	2.
CaO	—	0,23
CuO	99,45	—
Fe ₂ O ₃	—	1,19
SiO ₂	—	3,38
	99,45	—

Beide an derben Massen von Copper Harbor, Keweenaw Point am Lake Superior; anal. Ch. Joy bei C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **80**, 286 (1850).

Die theoretische Zusammensetzung des Tenorits entspricht den folgenden Zahlenwerten:

Cu	79,89
O	20,11

In Arkansas kommt ein zum Teil zu Tenorit oxydiertes Kupfersulfid vor, das, zuerst für eine Chlorverbindung (Marrylith) gehalten, folgende Zusammensetzung zeigt:

δ	4,3
CaO	0,88
Cu	63,47
Fe	1,82
O	8,00
S	17,22
Cl	Spuren
H ₂ O	9,00
	100,39

Von der Südseite des Red River bei den Wachita Mts. in Arkansas; anal. Tyler, Am. Journ. **41**, 211 (1866).

¹⁾ St. Maskelyne, Rep. Brit. Ass. 1865.

²⁾ A. H. Church, Ch. N. **11**, 122 (1865).

Im Tenorit von Landu, Distrikt Singhbhun in Bengalen fand E. Stöhr¹⁾ 2,33% Fe₂O₃.

Physikalische und chemische Eigenschaften.

Der Tenorit kommt nur in kleinen, blättchenförmigen, schuppigen Kriställchen, tafelförmig nach (100) vor, wobei sich ein pseudohexagonaler Umriß ergibt. Häufiger sind derbe Massen, feinschuppige oder erdige Aggregate.

Die Farbe ist grau bis schwarz (Kupferschwärze) und nur in ganz dünnen Blättchen, die durchscheinend sind, braungelb.

Die Härte liegt zwischen 3 und 4.

Dichte. Es gibt einige voneinander stark abweichende Angaben:

1. 5,141, Kristalle von Keweenaw Point (Lake superior) nach Hayes und E. F. Teschemacher,²⁾
2. 5,386, derbe Massen von ebenda, von denselben untersucht.
3. 5,825, von Lostwithiel in Cornwall nach A. H. Church,³⁾
4. 5,952, von Keweenaw Point, wie oben nach Ch. Joy und C. F. Rammelsberg.⁴⁾

Die 3. Bestimmung erfolgte an Material, welches nach A. H. Church aus reinem CuO bestand, die Bestimmung 4 an dem von Ch. Joy analysierten Material der Analyse 1, S. 98.

Brechungsquotienten von A. Kundt⁵⁾ an künstlichem Kupferoxyd bestimmt, ergaben die Werte von

$$\begin{aligned} N_m &= 2,63 \text{ für Rot,} \\ N_m &= 2,84 \text{ für Weiß,} \\ N_m &= 3,18 \text{ für Blau.} \end{aligned}$$

Der Schmelzpunkt des CuO liegt nach L. Wöhler und A. Foss⁶⁾ bei 1064°.

Die spezifische Wärme. Nach V. Regnault⁷⁾ beträgt die mittlere spezifische Wärme für künstliches CuO 0,14201 zwischen 98 und 12°; nach H. Kopp⁸⁾ an frisch geglühtem künstlichen Material 0,128 zwischen 19 und 51°; nach A. S. Russel⁹⁾ 0,1306 zwischen 41,6 und 2,1°. Letzterer Wert dürfte der genaueste sein.

In der Oxydationsflamme ist Tenorit vor dem Lötrohre unschmelzbar.

Löslichkeit. Nach J. Lemberg¹⁰⁾ ist der Tenorit in siedender Cyankaliumlösung löslich.

In Säuren ist der Tenorit leicht löslich.

¹⁾ E. Stöhr, N. JB. Min. etc. 1864, 147.

²⁾ Hayes u. E. F. Teschemacher, zitiert nach C. Hintze, Handb. d. Min. I, 1929.

³⁾ A. H. Church, Ch. N. 11, 122 (1865).

⁴⁾ Ch. Joy u. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. 89, 286 (1850).

⁵⁾ A. Kundt, Sitzber. Berliner Ak. 1888, 255, 1387.

⁶⁾ L. Wöhler u. A. Foss, Z. f. Elektroch. 12, 783 (1906).

⁷⁾ V. Regnault, Ann. chim. phys. 1841, 129; Pogg. Ann. 53, 243 (1841).

⁸⁾ H. Kopp, Lieb. Ann. 3. Suppl.-Bd. 1864—1865.

⁹⁾ A. S. Russel, Z. Dtsch. geol. Ges. 52, 491 (1900).

¹⁰⁾ J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. 52, 491 (1900).

Nach Löw¹⁾ ist Cuprioxyd in NaOH löslich und zwar vermag 70% Lösung 1 Teil Cu auf 30 Teile Na zu lösen. Nach De Coninck²⁾ ist es in großen Mengen KOH-Lösung etwas löslich.

In Ammoniak ist Kupferoxyd löslich. Nähere Untersuchungen siehe bei Merrmann.³⁾

Cuprioxyd ist auch teilweise löslich in Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat (nach J. L. Proust,⁴⁾ C. Schnabel.)⁵⁾

Über die Löslichkeit in Aminen siehe u. a. bei Dessaigues⁶⁾ und R. Piria.⁷⁾

Über die Löslichkeit in Alkalisilicaten und Bleidoppelsilicaten hat H. Hecht⁸⁾ berichtet.

Das künstlich dargestellte CuO adsorbiert Wasserdampf.⁹⁾ 3,389 g nahmen in 5 Tagen 5 mg Wasser aus ganz feuchter Luft auf, von denen sie nur 3 $\frac{1}{2}$ über Schwefelsäure verloren; die restlichen entwichen erst beim, allerdings schon gelinden, Erwärmen.

Leitfähigkeit. F. Streintz,¹⁰⁾ der die Leitfähigkeit gepreßter Pulver untersuchte, fand Kupferoxyd als Nichtleiter. In der Gebläseflamme zu einer Perle geschmolzenes CuO zeigte, in einen Stromkreis von 70 Volt gebracht, gute Leitung. Das daraus zerstoßene Pulver zeigte aber wieder Nichtleitung, die erst bei Rotglut eintrat. F. Streintz spricht zur Erklärung dieser Tatsache von der Möglichkeit einer Umwandlung einer nichtleitenden Modifikation in eine leitende bei höherer Temperatur, die infolge der Hysteresis beim Erkalten eine Zeitlang bestehen bleibt. Durch den gewaltsamen Eingriff des Pulvers kann dann dieser hysteretische Zustand beendet werden.

Die elektrische Leitungsfähigkeit bestimmte F. Horton¹¹⁾:

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit
12 ⁰	645100	$3,38 \times 10^{-7}$
66	74560	$2,92 \times 10^{-6}$
134	12360	$1,76 \times 10^{-5}$
157	5930	$3,67 \times 10^{-5}$
268	556,5	$3,91 \times 10^{-4}$
358	96,2	$2,26 \times 10^{-3}$
487	27,8	0,00784
618	5,87	0,03711
733	1,455	0,1497
944	0,196	1,111
1038	0,021	10,37

¹⁾ Löw, Z. f. anal. Chem. **9**, 463 (1870).

²⁾ De Coninck, Bull. Assoc. belg. chim. **18**, 89 (1904); zitiert nach Chem. ZB. 1904, II, 65.

³⁾ Merrmann, Österr. Chem.-Ztg. **3**, 272 (1904).

⁴⁾ J. L. Proust, Journ. d. Phys. Paris **59**, 395 (1804).

⁵⁾ C. Schnabel, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen i. d. preuß. Staate **28**, 282 (1880).

⁶⁾ Dessaigues, Ann. chim. phys. **34**, 146 (1852).

⁷⁾ R. Piria, ebenda **22**, 160 (1848).

⁸⁾ H. Hecht, Ton-I.-Z. **19**, 453 (1895).

⁹⁾ W. Müller-Erbach, Ann. d. Phys. **25**, 365 (1885).

¹⁰⁾ F. Streintz, Ann. d. Phys. **9**, 864 (1902).

¹¹⁾ F. Horton, Phil. Mag. **11**, 521 (1906).

Die Messungen wurden an durch Schmelzen erzeugten Stäbchen, die 2,179 mm dick waren und die Dimensionen $1,006 \times 0,994$ cm besaßen, ausgeführt.

K. Bädeker¹⁾ fand F. Hortons Resultat bestätigt, indem auch er enorme Leitfähigkeitszunahme bei Temperaturerhöhung fand. Der Widerstand betrug:

bei 19,5 ⁰	$2,231 \times 10^6$ Ohm
„ 36,6	$1,555 \times 10^6$ „
„ 65,3	$0,9054 \times 10^6$ „
„ 98,0	$0,5724 \times 10^6$ „

Die **thermische Dissoziationsspannung** bestimmte W. Stahl.²⁾ Er fand für die Reaktion $4 \text{CuO} = 2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ die Zahlen unter I, für $2 \text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ die Zahlen unter II.

	I	II
bei 500 ⁰ abs. Atm.	0,0 ₂₃ 7738	Atm. 0,0 ₂₅ 9955
„ 1000 „ „	0,0 ₇ 5404	„ 0,0 ₈ 6129
„ 1500 „ „	0,01402	„ 0,0 ₂ 3284
„ 1600 „ „	0,06822	„ 0,01750
„ 1700 „ „	0,2774	„ 0,07710
„ 1800 „ „	0,9708	„ 0,2897
„ 1900 „ „	2,9929	„ 0,9518
„ 2000 „ „	8,2825	„ 2,7894
„ 2100 „ „	20,8900	„ 7,4096
„ 2200 „ „	48,6224	„ 18,0783
„ 2300 „ „	105,5198	„ 40,9577
„ 2400 „ „	215,3609	„ 86,9548
„ 2500 „ „	416,3709	„ 174,3260

Kolloides Cuprioxyd.

Durch mehrfache Methoden gelingt die Darstellung von kolloidem Cuprioxyd, über die hier einige Angaben gemacht werden sollen.

Th. Svedberg³⁾ stellte ein kolloides CuO dar, indem er eine Funkenstrecke, die sich in Isobutylalkohol befand, mit gewöhnlichem CuO speiste.

H. Ley⁴⁾ fand, daß wäßrige Kupfersuccinimidlösung besonders beim Erhitzen auf 70⁰ sich dunkelbraun färbt und KCl eine Ausflockung von kolloidem Oxyd bewirkt (vgl. auch H. Ley und E. Werner.)⁵⁾

Aus protalbinsaurem Natrium stellten C. Paal und W. Leuze⁶⁾ durch Fällen mit Kupfersulfat ein kolloides Oxyd her. Dieses bildet sich aus lysalbinsaurem Natrium und Kupfersulfat, für welche Darstellung C. Paal und W. Leuze eine Reihe von Methoden ausgearbeitet haben. 1,6 g protalbinsaures Natrium wurden in 100 g H₂O gelöst, mit der dem Na-Gehalte äquivalenten Menge CuSO₄ · 5H₂O (0,98 g) bei 40⁰ gefällt, der abfiltrierte gewaschene Niederschlag wurde in Na(OH) gelöst. Die tiefblaue Lösung wurde dialysiert.

¹⁾ K. Bädeker, Ann. d. Phys. **22**, 763 (1907).

²⁾ W. Stahl, Metallurgie, Halle **4**, 686 (1907); zitiert nach Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. V/1, 741.

³⁾ Th. Svedberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1714 (1906).

⁴⁾ H. Ley, ebenda **38**, 1201 (1905).

⁵⁾ H. Ley u. E. Werner, ebenda **39**, 2178 (1906).

⁶⁾ C. Paal u. W. Leuze, ebenda **39**, 1547 (1906).

Das Produkt ist schwarz, in Wasser leicht löslich. Diese Darstellungsart wurde in mehrfacher Weise variiert und ähnliche Produkte erhalten. Auch durch lysalbinsaures Natrium wurde kolloides CuO erhalten. 2 g desselben wurden in 50 g H₂O gelöst, mit äquivalentem Cu enthaltendem CuSO₄ · 5 H₂O (1,15 g) gefällt und weiter behandelt wie beim Arbeiten mit protalbinsaurem Natrium. Das feste Produkt ist ebenfalls schwarz und in H₂O löslich.

Künstliche Darstellung.

Diese gelingt meist bei erhöhten Temperaturen aus Cu oder Cu₂O oder aus Kupfersalzen verschiedener Art. Doch sind auch Methoden angegeben, um auf wäßrigem Wege Tenorit bzw. Kupferoxyd zu erhalten.

Durch Glühen an der Luft in der Muffel hat Standford¹⁾ ein Gemenge von CuO und Cu erhalten, ähnlich W. Müller.²⁾

Eingehend haben die Oxydation des Cu und die Bildung von CuO beim Erhitzen E. Jordis und W. Rosenhaupt³⁾ untersucht.

Die Einwirkung von feuchtem O₂ wird erst oberhalb von 60° merkbar; unter 200° wirkt er träge, darüber lebhaft; bei 300° wird Cu viermal so rasch von feuchtem O₂ oxydiert, als von trockenem; dieser Unterschied nimmt bei steigender Temperatur noch zu. Die Ursache dieser Differenz zwischen trockenem O₂ und feuchtem wird in der Gegenwart von Stickoxyden bzw. H₂O₂ erblickt.

Durch Behandlung von Kupferfeilspänen mit Ätzkali erhielt J. C. Richardson⁴⁾ CuO.

Aus Cuprit, dem Cu₂O, erhielt Hefelmann⁵⁾ durch Erhitzen im Luftstrom CuO: Die Oxydation geht dann vollständig vor sich, wenn das Cu₂O sehr fein verteilt wird.

Aus Kupferhydroxyd stellten C. Reischauer und A. Vogel⁶⁾ durch anhaltendes Glühen des frisch dargestellten Niederschlags das Oxyd dar; ähnlich ging E. Erlenmeyer⁷⁾ vor.

Die Lösung von Cu(OH)₂ mit Natriumhydroxyd gibt bei der Elektrolyse nach den Untersuchungen von E. Müller und Spitzer⁸⁾ — CuO.

Wenn man gefälltes CuO mit Kaliumhydroxyd bis zum leichten Glühen erhitzt, bekommt man makrokristallines Oxyd — also das Mineral Tenorit nach A. C. Becquerel.⁹⁾

Durch Erhitzen von CuSO₄ bis zur Hellrotglut bekam T. Klobb¹⁰⁾ Tenorit.

Aus künstlichem Brochantit (CuSO₄, 3Cu(OH)₂) bekommt man nach G. Rousseau und Tite,¹¹⁾ wenn man ihn durch 150 Stunden mit Wasser und Magnesit auf ca. 240° erhitzt, im zugeschmolzenen Rohr künstlichen Tenorit.

¹⁾ Standford, Ch. N. 7, 81 (1863).

²⁾ W. Müller, Pogg. Ann. 141, 95 (1870).

³⁾ E. Jordis u. W. Rosenhaupt, Z. f. angew. Chem. 21, 54 (1908).

⁴⁾ J. C. Richardson, Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 932 (1893).

⁵⁾ Hefelmann, Pharmaz. Zentralhalle 36, 637 (1895).

⁶⁾ C. Reischauer u. A. Vogel, Dingl. Polytechn. Journ. 153, 197 (1859).

⁷⁾ E. Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1863, 157.

⁸⁾ E. Müller u. Spitzer, Z. f. Elektroch. 13, 25 (1907).

⁹⁾ A. C. Becquerel, Ann. chim. phys. 51, 122 (1832).

¹⁰⁾ T. Klobb, C. R. 115, 232 (1892).

¹¹⁾ G. Rousseau u. Tite, C. R. 113, 192 (1891).

Durch Glühen des Kupfernitrats erhielten das Oxyd: H. Erdmann und R. F. Marchand,¹⁾ E. Frankland und W. R. Armstrong,²⁾ W. Hampe,³⁾ Thudichum und C. T. Kingzett,⁴⁾ T. W. Richards,⁵⁾ T. W. Richards und E. F. Rogers,⁶⁾ T. W. Richards und G. P. Baxter⁷⁾ u. a.

G. Rousseau und Tite⁸⁾ erhielten durch Erhitzen der Verbindung $4\text{CuO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ im Wasser im ungeschmolzenen Rohr das Oxyd.

Durch Glühen von gefällttem CuS mit Ammoniumnitrat bekam J. Morrell⁹⁾ das CuO.

Durch Glühen von Kupfercarbonat erhielt T. W. Richards¹⁰⁾ CuO.

Durch Erhitzung organischer Kupfersalzlösungen kann man CuO erhalten; z. B. nach E. Lieben u. M. Rossi¹¹⁾ und K. Seubert u. G. Rauter.¹²⁾

Nach Prudhomme¹³⁾ bilden sich beim Stehenlassen von Cuprichromatlösung, aus der sich zuerst alles Cr als Cr_2O_3 abscheidet, schwärzliche, tafelige Kristalle von CuO.

Nach V. Kohlschütter und Th. Goldschmidt¹⁴⁾ setzt sich CuO in Kristallen am Rand einer Glimmstromkathode aus Kupfer in Sauerstoff ab.

Durch Elektrolyse kann CuO erhalten werden: Aus Borax (95%) und Chlornatrium (5%) in wäßriger Lösung durch Kupferelektroden nach W. Borchers,¹⁵⁾ aus Borax und Natriumsulfat nach G. Kroupa;¹⁶⁾ aus KClO_3 -Lösung bei 95% nach W. D. Bancroft¹⁷⁾ und H. Burrows;¹⁸⁾ ähnlich arbeitet A. Brochet.¹⁹⁾

Tenorit als Hochofenbildung. Viel seltener als der Cuprit wurde in Hochofen der Tenorit gefunden, eine Erscheinung, die um so auffallender ist, als gerade die Bildungsweise des Tenorits, die ja teilweise eine vulkanisch-fumarolare ist, ein häufigeres Vorkommen bei künstlich eingeleiteten Schmelzprozessen erwarten ließe. Dafür spräche auch der Umstand, daß ziemlich allgemein angenommen wird (vgl. S. 86), Cuprit wandle sich bei höheren Temperaturen — nahe bei seinem Schmelzpunkt — in Tenorit um. Es scheint aber gerade dieser Umstand sehr dafür zu sprechen, daß die Tenoritbildung auf Vulkanen stets in ähnlicher Weise vor sich geht, wie F. Zambonini es (s. S. 104) dargelegt hat, ein Prozeß, der sich in Kupferschmelzöfen nicht oft abspielen kann.

¹⁾ H. Erdmann u. R. F. Marchand, Journ. prakt. Chem. **31**, 385 (1844).

²⁾ E. Frankland u. W. R. Armstrong, Journ. chem. Soc. **21**, 89 (1868).

³⁾ W. Hampe, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen d. preuß. Staates **21**, 266 (1873).

⁴⁾ Thudichum u. C. T. Kingzett, Journ. chem. soc. **30**, 363 (1876).

⁵⁾ T. W. Richards, Z. anorg. Chem. **1**, 150, 196 (1892).

⁶⁾ T. W. Richards u. E. F. Rogers, Am. Journ. Chem. Soc. **14**, 567 (1893).

⁷⁾ T. W. Richards u. G. P. Baxter, Z. anorg. Chem. **23**, 251 (1900).

⁸⁾ G. Rousseau u. Tite, C. R. **113**, 192 (1891).

⁹⁾ J. Morrell, Am. Journ. Chem. Soc. **2**, 146 (1881).

¹⁰⁾ T. W. Richards, Z. anorg. Chem. **1**, 187 (1892).

¹¹⁾ E. Lieben u. M. Rossi, Ann. d. Chem. u. Pharm. **159**, 58 (1871).

¹²⁾ K. Seubert u. G. Rauter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 2823 (1892).

¹³⁾ Prudhomme Bull. Soc. Mulhouse **59**, 607 (1889).

¹⁴⁾ V. Kohlschütter u. Th. Goldschmidt, Z. Elektroch. **14**, 229 (1908).

¹⁵⁾ W. Borchers, Z. f. Elektroch. **3**, 484 (1892).

¹⁶⁾ G. Kroupa, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **53**, 611 (1905).

¹⁷⁾ W. D. Bancroft, Trans. Am. Elektrochem. Soc. **1**, 65 (1902).

¹⁸⁾ H. Burrows, Journ. Phys. Chem. **6**, 417 (1902).

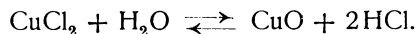
¹⁹⁾ A. Brochet, Bull. soc. chim. **29**, 156 (1903) und C. R. **136**, 155 (1903); auch Z. f. Elektroch. **9**, 161 (1903).

G. Jenzsch¹⁾ beschrieb eisenschwarze Kristalle in Hohlräumen kristalliner Massen der Herdsohle, die beim Umbau eines Röstofens für NaCl-haltige Rückstände von entsilbertem Kupferstein der Muldener Hütten im sächsischen Freiberg gefunden wurden. Die kristallographische Übereinstimmung mit dem Tenoritmineral konnte erst später festgestellt werden.

Genesis und Vorkommen.

Der Tenorit ist viel seltener, als der Cuprit.

Am häufigsten bildet er sich als Sublimationsprodukt in Fumarolen und Laven. Das Vorkommen am Vesuv hat unter anderen G. vom Rath²⁾ eingehender untersucht. An den Laven von 1872 stellte er fest, daß der Tenorit im Krater nach Beendigung der Eruption und auch auf der eben erstarrten Lava gefunden wurde. Im Krater war er anderen durch Sublimation entstandenen Mineralien vergesellschaftet. Nach ihm wandelt er sich auch wieder in Kupferchlorid um (Atakamit, Atelin). Die Bildung des CuO am Vesuv ist ähnlich erfolgt wie die des Hämatits nach der Gleichung:



Diese Gleichung ist gleich wie beim Hämatit umkehrbar, indem sich bei höheren Temperaturen Tenorit aus Chlorid und Wasserdampf, bei niedrigeren durch Einwirkung von Salzsäuredampf auf Tenorit das Chlorid bildet.³⁾

Derartige Bildungen beobachtete auch A. Lacroix⁴⁾ an im Jahre 1906 erumpiertem Material. Es hatten sich zahlreiche kleine Schüppchen in den Hohlräumen der Schlacken gebildet, die zum Teil mit Atelinkriställchen überzogen waren.

Auf Kupfererzlagern hat sich Tenorit, allerdings als ziemliche Seltenheit, teils durch Oxydation aus Cuprit, teils aus Sulfiden gebildet und bildet einen Überzug über das Muttermineral. So beschrieb P. von Jerémejew⁵⁾ Vorkommen aus der Mjednorudjanskischen Grube im Ural, oktaedrische Pseudomorphosen nach Cuprit. Er unterschied dortselbst drei aufeinanderfolgende chemische Vorgänge:

- 1, Zuerst die Oxydation des Cuprits zu Tenorit.
2. Entstehung des Tenorits und Bildung feinsten Chalkotrichitkriställchen.
3. Die Auflösung des Tenorits und neuerliche Bildung von Magnetkies.

Auf diese Weise werden Pseudomorphosen von Magnetkies nach Cuprit erklärt und die von Tenorit nach Chalkotrichit. Von Nagolnij Krjasch im Donetz-Becken beschrieb J. Samojloff⁶⁾ die Bildung von schwarzem, pulverigem Tenorit als Zersetzungsprodukt des Bournonits.

In Pseudomorphosen nach Kupferglanz z. B. von W. Haidinger⁷⁾ aus Oravicza beschrieben.

Öfter bildet er sich aus Fahlerz und Kupferkies.

¹⁾ G. Jenzsch, Pogg. Ann. **107**, 647 (1859).

²⁾ G. vom Rath, Verh. nat. Ver. d. preuß. Rheinlande u. Westfalen **34**, 148 (1877).

³⁾ F. Zambonini, Atti Acc. dei linc. Rendic. **15**, II, 235 (1906).

⁴⁾ A. Lacroix, Bull. Soc. min. **30**, 226 (1906).

⁵⁾ P. v. Jerémejew, Verh. k. k. russ. min. Ges. **31**, 398 (1894). Ref. Z. Kryst. **26**, 334 (1896).

⁶⁾ J. Samojloff, Mater. zur Min. Rußlands **23**, 1 (1906). Ref. Z. Kryst. **46**, 290 (1909).

⁷⁾ W. Haidinger, Pogg. Ann. **11**, 106 (1827).

Nach den Versuchen F. Beijerincks geht beim Erhitzen des Cuprits unterhalb des Schmelzpunktes dieser in Tenorit über (siehe S. 86). Bei sehr hohen Temperaturen scheint also das CuO allein beständig zu sein. Doch bildet sich das CuO in der Natur auch bei niedrigen Temperaturen, wie die Vorkommen auf den Kupfererzlagerstätten beweisen.

Paramelakonit.

Kristallisiert: tetragonal. $c = 1,6643$.

Analysen.

	1.	2.
CuO	100,68	87,66
Cu ₂ O	—	11,70
Fe ₂ O ₃	0,64	0,64
	101,32	100,00

1. Paramelakonit von der Copper-Queen-Grube zu Bisbee in Arizona; anal. G. A. Koenig, Z. Kryst. **19**, 597 (1891) und Proc. Acad. Philadelphia 1891, 284.
2. Die umgerechnete Analyse.

Das Cu wurde als Cu₂S bestimmt und danach die 100,68 CuO errechnet. Der Überschuß in 1 ist Sauerstoff; dieser, auf Cu₂O berechnet, gibt 11,70 und daraus ergeben sich die unter 2 angeführten Zahlen.

Es ist also dem Paramelakonit, wie auch makroskopisch kenntlich, Cuprit beigemischt.

Die **Formel** des Paramelakonits ist sonach die des Tenorits (Melakonits) CuO.

Eigenschaften. CuO kommt also in der Natur dimorph vor und Paramelakonit ist die tetragonale Modifikation. Die Kristalle ähneln sehr denen von Anatas, ohne daß man aber nach G. A. Koenig deshalb von einer Isomorphie sprechen könnte.

Die Farbe ist violett-schwarz, schwarz, am Bruche tiefschwarz mit diamantartigem Metallglanz auf den Flächen.

Die Härte ist 5. Bruch uneben bis muschelrig, an den Bruchflächen Pechglanz. Das Mineral ist undurchsichtig.

Die Dichte (an nur 0,8487 g pyknometrisch bestimmt) ist bei 20° 5,833. Doch bezieht sich dieser Wert auf das Material mit einer Beimengung von 11,70 (siehe Analyse 2) Cu₂O.

Vor dem Lötrohr an der Oxydationsflamme gerade an den Kanten noch schmelzbar, ist es dagegen in der Reduktionsflamme leicht schmelzbar und gibt ein Kupferkorn. In starker Salzsäure leicht zu gelber, in Salpetersäure zu blauer Flüssigkeit löslich.

Vorkommen. Zusammen mit Footeit auf einer Masse, die im wesentlichen aus einem innigen Gemenge von Limonit und Cuprit besteht, die Kristalle von gediegen Kupfer beherbergt.

Footeit (Kupferchloroxydhydrat).

Kristallisiert: monoklin.

Analyse.

CuO	63,7
CuCl ₂	13,5
H ₂ O	22,8
	100,0

Von der Copper-Queen-Grube zu Bisbee in Arizona; anal. G. A. Koenig, Z. Kryst. **19**, 597 (1891) und Proc. Acad. Philadelphia 1891, 284.

Für dieses Mineral gibt G. A. Koenig die Formel an



Das Mineral ist somit dem Thallingit verwandt.

Eigenschaften. Die prismatischen Kristalle sind indigblau gefärbt.

Im Röhrchen werden die Kristalle schwarz und zeigen nach dem Glühen lebhaften Glanz. In der Flamme erscheint die Kupferchloridreaktion. Auf der Kohle Kupferkorn. In Säuren ist das Mineral leicht löslich.

Vorkommen. Footeit kommt zusammen mit Paramelakonit auf einem innigen Gemenge von Cuprit mit Limönit vor, das Kristalle von gediegen Kupfer umschließt.

In neuester Zeit wurde von Bisbee Connelit¹⁾ (ein Cu-Sulfatochlorid unsicherer Zusammensetzung) beschrieben und analysiert und angenommen, daß die Analyse G. A. Koenigs falsch sei. Doch dürfte diese Identifizierung noch nicht ganz sicher, wenn auch immerhin möglich sein.

Rubidium.

Von **Richard Pribram** (Wien).

Vorkommen. Rubidium wurde von R. Bunsen und G. Kirchhoff²⁾ bei Gelegenheit der spektralanalytischen Untersuchung der Mutterlauge des Dürkheimer Mineralwassers und eines sächsischen Lepidoliths entdeckt und nach den beiden charakteristischen roten Linien, die es im Spektrum zeigt, benannt (rubidus = dunkelrot). Aus den Rückständen von der Bereitung des Lithiums aus Lepidolith, gelang es R. Bunsen,³⁾ 19,75% Rubidiumchlorid abzuscheiden. Später zeigte es sich, daß dieses Element, allerdings meist nur in sehr kleinen Mengen, neben Kalium, Natrium, Cäsium und Lithium vorkommend, doch sehr verbreitet ist. In relativ großen Mengen fand R. Bunsen⁴⁾ Rubidium in Triphyllin und im Lepidolith von Rozena bei Hradisko in Mähren (0,24%). Nach A. Schrötter⁵⁾ enthält dieser Lepidolith 0,49% Rubidium (den sehr geringen Cäsiumgehalt mit eingerechnet). Nordamerikanischer Lepidolith von Hebron im Staate Maine, welcher dem von Penig in Sachsen ähnlich ist und wie dieser mit Amblygonit vorkommt, ergab nach O. D. Allen⁶⁾ 0,24% Rb₂O neben 0,409 Cs₂O. M. L. Grandeau⁷⁾ hat Rubidium in einem Lepidolith aus Böhmen, ferner im Petalit von Uto, sowie im finnländischen Triphyllin nachgewiesen. C. W. Blake⁸⁾ fand im Triphyllin 0,18% RbCl. A. Schrötter⁹⁾ im Lithionglimmer von Zinnwald 0,69% Rb. Im Lithion-

¹⁾ W. E. Ford u. W. M. Bradley, Am. Journ. **31**, 670 (1915).

²⁾ R. Bunsen u. G. Kirchhoff, Ann. d. Chem. **122**, 347.

³⁾ R. Bunsen, Ann. d. Chem. **122**, 347.

⁴⁾ R. Bunsen, Pogg. Ann. **113**, 333; Journ. prakt. Chem. **85**, 125.

⁵⁾ A. Schrötter, Sitzber. Wiener Ak. **50**, 268; Journ. prakt. Chem. **93**, 275.

⁶⁾ O. D. Allen, Am. Journ. 1862; Journ. prakt. Chem. **87**, 480.

⁷⁾ M. L. Grandeau, C. R. **53**, 1100.

⁸⁾ C. W. Blake, Am. Journ. [2] **33**, 274; Journ. prakt. Chem. **88**, 192.

⁹⁾ A. Schrötter, Sitzber. Wiener Ak. **44**, 218; **50**, 268.

glimmer aus Maine hat F. W. Clarke,¹⁾ im Eisenlithionglimmer vom Cap Ann (Massachusetts), W. Miersch²⁾ Rubidium nachgewiesen. Letzterer gibt einen Gehalt von 3,73% an Rb und 0,72% an Cs an.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Rubidiums dient vielfach das Vorkommen im Carnallit. Untersucht wurden u. a. Carnallit von Staßfurt (O. L. Erdmann,³⁾ Lecoq de Boisbaudran,⁴⁾ Fr. Hammerbacher.⁵⁾ Carnallite von Aschersleben, die auch fabrikatorisch verarbeitet werden, enthalten nach E. Wilke-Dörfurt⁶⁾ auf 100 Teile Carnallitmineral in der Kieseritregion 0,036% RbCl, in der Carnallitregion 0,024—0,035%. Im Carnallit von Kalusz in Galizien konnte J. Schramm⁷⁾ nur Rubidium, aber kein Cäsium nachweisen. Von anderen rubidiumhaltigen Mineralien seien erwähnt: körniger Melaphyr (richtiger Gabbro oder Porphyrit), den H. Laspeyres⁸⁾ einem schmalen Lager entnahm, das der Tunnel der Rhein-Naheisenbahn kurz vor dem Dorfe Norheim oberhalb Kreuznach durchschneidet. Er enthielt 0,3 mg Rubidiumoxyd (neben 0,38 mg Cäsiumoxyd), ferner Basalt von Annerod bei Gießen (Th. Engelbach),⁹⁾ Leucit vom Vesuv, von Andernach, Borghetta und Frascati (L. Smith),¹⁰⁾ Orthoklas von Karlsbad (O. L. Erdmann),¹¹⁾ und von Mursinka, Schajtanska, Ilmenberge; Lepidolith von Mursinka, Lipowka, Schajtanska; Zinnwaldit, Eisenzinnwaldit von Altenberg, grüner Turmalin aus Lipowka, Obsidian vom Ararat, Pechstein von Thorbitz, Beryll von Tsilaisiaka, Muskowit, Biotit, Phlogopit, Lepidomelan (W. Vernadski¹²⁾ in Gemeinschaft mit E. Re-wutskaja und A. Twaltschretidze). In Eisenmineralien und Meteoriten haben E. G. J. Hartley und H. Ramage¹³⁾ Rubidium nachgewiesen. Abgesehen von dem auf Elba nur in geringen Mengen sich vorfindenden Pollux, ist nach A. Cossa¹⁴⁾ der Alaun von Voleano das ausgiebigste Material für die Abscheidung von Rubidium und Cäsium. A. Cossa¹⁴⁾ ist der Ansicht, daß in den über den Alaunlagern anstehenden Felsarten, das Rubidium wie auch das Cäsium als Silicate enthalten sind, aus welchen sich der Alaun durch Einwirkung saurer Dämpfe erst allmählich bilde. Auch eine auf dem Boden des Kraters sich ansammelnde rötliche, poröse, kristallinische Masse enthielt Spuren von Rubidium neben reichlichen Mengen von Cäsium. Beide Elemente wurden von A. W. Hofmann¹⁵⁾ auch in Borsäurefumarolen nachgewiesen. Häufig wurde Rubidium (neben Cäsium) in Solquellen gefunden, so von R. Bunsen¹⁶⁾ in der Sole und deren Mutterlauge der Saline Dürkheim in der Rheinpfalz; erstere enthält im Liter 0,21 mg RbCl neben 0,17 mg CsCl, ferner in den Quellen von Theodorshall an der Nahe (Bad Kreuznach), Ungemach-

1) F. W. Clarke, Am. Journ. [3] 32, 353.

2) W. Miersch, Am. Journ. [3] 32, 353.

3) O. L. Erdmann, Journ. prakt. Chem. 86, 377 (1862).

4) Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. [2] 17, 551.

5) Fr. Hammerbacher, Ann. d. Chem. 176, 82.

6) E. Wilke-Dörfurt, Z. anorg. Chem. 75, 132.

7) J. Schramm, Ann. d. Chem. 219, 376.

8) H. Laspeyres, Ann. d. Chem. 134, 349 und 138, 126.

9) Th. Engelbach, Ann. d. Chem. 135, 123.

10) L. Smith, Am. Journ. [2] 49, 335.

11) O. L. Erdmann, Journ. prakt. Chem. 86, 377 (1862).

12) W. Vernadski, Bull. Acad. St. Petersburg 1909, 821; 1910, 1129; 1911, 1001.

13) E. G. J. Hartley u. H. Ramage, Journ. Chem. Soc. 71, 553.

14) A. Cossa, R. Acc. d. Linc. Ser. III, 2; Gazz. chim. it. 1878, 235.

15) A. W. Hofmann, Techn. J. B. 1863, 354.

16) R. Bunsen, Pogg. Ann. 113, 353; 119, 1.

quelle von Baden-Baden (1,3 mg RbCl im Liter), Quellwasser des Kochbrunnens von Wiesbaden, Thermalwasser der Murquelle in Baden-Baden. A. Schrötter¹⁾ fand Rb in der Sole von Aussee, J. Redtenbacher²⁾ in jener von Ebensee in Oberösterreich, L. Barth³⁾ in der von Hall in Tirol, R. Böttger⁴⁾ in der Sole und der Mutterlauge der Saline Nauheim in der Wetterau. Das Mineralwasser von Bourbonne les Bains (Haute-Marne) enthält nach M. L. Grandeau⁵⁾ im Liter 18,7 mg RbCl und 32,5 mg CsCl, das Eisenwasser von Stolypin (Rußland) im Liter 0,485 mg Rubidiumsulfat (C. Schmidt).⁶⁾ Die meisten der übrigen zahlreichen Quellen, welche zur Untersuchung gelangten, enthalten nur geringe Mengen Rubidium.⁷⁾

Noch sei erwähnt, daß O. L. Erdmann⁸⁾ und M. L. Grandeau⁹⁾ Rubidium in verschiedenen Sorten Pottasche (ungarischer, illyrischer, deutscher und russischer) fanden, daß es von W. Vernadski, B. Lindener und R. Rewutskaja¹⁰⁾ im Kalisalpeter aus Kislowodsk aufgefunden wurde, daß es aus den Mineralien in verschiedene Pflanzen übergeht und von N. Lockyer¹¹⁾ auch im Sonnenspektrum nachgewiesen werden konnte.

Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung. Der qualitative Nachweis des Rubidiums wird am besten auf spektroskopischem Wege geführt. Da dieses Element in der Natur meist mit den anderen Alkalien gemeinsam vorkommt, so wird mit dem Nachweis auch eine Trennung von diesen verknüpft sein. Man kann dieselbe durch fraktionierte Kristallisation der Platinchloriddoppelsalze¹²⁾ erreichen. Das Flammenspektrum des Rubidiums ist von dem Kaliumspektrum leicht zu unterscheiden, da es zwei intensive Linien im Rot zeigt. Bei Benutzung von RbCl oder RbF können schon in der Bunsenflamme, besser noch in der Gebläseflamme zahlreiche Glieder der Nebenserien beobachtet werden.

Die wesentlichsten in der Flamme auftretenden Linien sind:

$$\lambda \text{ 7591 — 7800 — 6297 — 4215 — 4202.}$$

W. Schuler¹³⁾ gibt für die verschiedenen Salze folgende, auf gleiche Gewichtsmengen Metall bezogene Zahlen für die Empfindlichkeit an:

$$\begin{aligned} \text{RbCl } \frac{1}{10000} \text{ mg, RbBr } \frac{1}{8000} \text{ mg, RbJ } \frac{1}{6000} \text{ mg, RbNO}_3 \frac{1}{5000} \text{ mg,} \\ \text{Rb}_2\text{SO}_4 \frac{1}{3000} \text{ mg.} \end{aligned}$$

¹⁾ A. Schrötter, Sitzber. Wiener Ak. **44**, 218.

²⁾ J. Redtenbacher, Sitzber. Wiener Ak. **44**, 153.

³⁾ L. Barth, Sitzber. Wiener Ak. [2] **53**, 67.

⁴⁾ R. Böttger, Journ. prakt. Chem. **91**, 126.

⁵⁾ M. L. Grandeau, Ann. chim. phys. [3] **67**, 155 (1863).

⁶⁾ C. Schmidt, Bull. Acad. Pétersbourg **9**, 315; **12**, 1.

⁷⁾ Eine Zusammenstellung findet sich in Gmelin-Krauts Handbuch der anorg. Chemie **2**, Abt. 1, 188 (Heidelberg 1906).

⁸⁾ O. L. Erdmann, Journ. prakt. Chem. **86**, 254.

⁹⁾ M. L. Grandeau, C. R. **54**, 450.

¹⁰⁾ W. Vernadski, B. Lindener u. R. Rewutskaja, Bull. Acad. Pétersbourg **1911**, 1007.

¹¹⁾ N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **27**, 279; C. R. **86**, 317.

¹²⁾ Über die Löslichkeitsverhältnisse derselben siehe R. Bunsen, Ann. d. Chem. **113**, 373 (1861).

¹³⁾ W. Schuler, Diss. Bonn 1901; Ann. d. Phys. [4] **5**, 633.

F. Exner und E. Haschek¹⁾ haben die Bogen- und Funkenspektren von Rubidium gemessen und im Bogen 19, im Funken 61 Linien festgestellt. Hier mögen nur die kräftigsten angeführt werden:

Bogenspektrum:

Wellenlänge	Intensität ²⁾
4202,00	500 \bar{u}
4215,75	200 \bar{u}
6206,70	10 + <i>br. r.</i>
6298,80	20 + <i>br. r.</i>

Funkenspektrum:

Wellenlänge	Intensität ²⁾
3940,62	20
4201,97	30 \bar{u}
4215,73	10 \bar{u}
4244,50	30

Zum mikrochemischen Nachweis von Rubidium verwendet A. C. Huyse³⁾ eine Lösung von Natrium-Wismutthiosulfat in möglichst wenig Salzsäure. Fügt man Wasser hinzu, so erhält man ein Reagens, welches in Rubidiumsulfatlösung die Entstehung von gelbgrünen, oft zu Bündeln gruppierten Nadelchen veranlaßt.

Allerdings ist zu bemerken, daß Kalium- und Cäsiumsalzlösungen ganz ähnliche Fällungen geben. Die Fällungsreaktionen sind im allgemeinen wenig charakteristisch. H_2PtCl_6 fällt gelbes kristallinisches Rb_2PtCl_6 , das schwerer löslich als das Kaliumsalz, leichter löslich als das Cäsiumsalz ist.

100 T. Wasser lösen bei 0° 0,134 T. Rubidiumsalz
 bei 100° 0,634 „

Man kann diese Schwerlöslichkeit zwar nicht zur quantitativen Trennung vom Kalium, wohl aber zur Anreicherung von Rubidium und Cäsium im Niederschlage benutzen. R. Bunsen (l. c.) und W. Heintz⁴⁾ haben in dieser Hinsicht Verfahrensweisen angegeben. Eine brauchbare Methode ist folgende: Man fällt die siedende, nicht zu konzentrierte Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure. Der nach dem Erkalten gebildete Niederschlag, welcher fast das ganze Rubidium und Cäsium mit sehr wenig Kalium enthält, wird nach dem Trocknen durch schwaches Glühen reduziert, worauf man die Chloralkalien durch Kochen des Rückstandes mit Wasser auswäscht. Die so erhaltene Lösung wird verdünnt, neuerlich, wie vorher, mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt, heiß im Wasserbadtrichter filtriert und der Kristallbrei mit heißem Wasser gewaschen. Wird die Reduktion und Fällung in gleicher Weise nochmals wiederholt, so erhält man ein Gemenge von CsCl und RbCl, welches das Kaliumspektrum nicht mehr zeigt.

Leichter gelingt die Trennung mittels der Alaune, deren Löslichkeit J. Redtenbacher⁵⁾ folgendermaßen angibt:

¹⁾ F. Exner u. E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck, Leipzig und Wien, F. Deuticke 2, 207; 3, 189.

²⁾ Die Intensitäten wachsen mit der Zahl. \bar{u} =umgekehrt, *r*=verwaschen nach Rot.

³⁾ A. C. Huyse, Z. f. anal. Chem. 39, 9 (1899).

⁴⁾ W. Heintz, Journ. prakt. Chem. 134, 129.

⁵⁾ J. Redtenbacher, Pogg. Ann. 113, 373 (1861). — Auch Lecoq de Boisbaudran, Bull. soc. chim. [2] 17, 557 hat diese Trennungsmethode geeignet gefunden.

100 g Wasser lösen von:

Kalialaun	Rubidiumalaun	Cäsiumalaun
13,5 g	2,27 g	0,619 g

O. L. Erdmann¹⁾ hat für die Reindarstellung von Rubidium den Weg über den Rubidiumsalaun als besonders bequem empfohlen. Auch die Doppelchloride mit Zinnchlorid (S. P. Sharpless²⁾ und J. Stolba³⁾ sowie mit Antimontrichlorid W. Muthmann⁴⁾ sind vorgeschlagen worden. O. D. Allen⁵⁾ benutzte mit gutem Erfolge die verschiedene Löslichkeit der Hydrotartrate zur Trennung. Die nachstehende Tabelle zeigt die Unterschiede in der Löslichkeit:

100 Teile Wasser lösen bei

100°	25°
9,8	9,7 Cäsiumhydrotartrat,
11,8	1,18 Rubidiumhydrotartrat,
6,6	1,12 Kaliumhydrotartrat.

Nach F. Debray⁶⁾ soll Phosphormolybdänsäure ein empfindliches Reagens für Rubidium sein. Es ist aber zu bemerken, daß durch dasselbe allerdings Natrium und Lithium nicht, wohl aber Kalium, Cäsium und Thallium mitgefällt werden.

Für die quantitative Bestimmung von Rb und Cs haben C. Montemartini und G. Mattuci⁷⁾ eine Modifikation der von R. Gilbert⁸⁾ für Kaliumbestimmung angegebenen Methode der Fällung mit Natriumkobaltreaktiv in Anwendung gebracht.

Die Anwendbarkeit der Gilbertschen Methode beruht nicht nur darauf, daß Kalium und ebenso Rubidium und Cäsium durch das erwähnte Reaktiv quantitativ niedergeschlagen werden, sondern vor allem auch darauf, daß die Perchlorate im allgemeinen in absolutem Alkohol löslich, die Perchlorate von Kalium, Rubidium und Cäsium darin unlöslich sind. Man verwandelt die Perchlorate in Chloride und bestimmt, wenn ein Gemenge von RbCl mit CsCl oder mit KCl vorliegt, die Metalle auf indirektem Wege durch Bestimmung des Chlors oder nach Umwandlung in Sulfate durch Bestimmung der Schwefelsäure.⁹⁾ Philip E. Browning¹⁰⁾ bestimmt das Rubidium als Hydrosulfat.

Eine Methode der quantitativen Bestimmung von Rb und Cs mittels des Spektralapparats ist von F. A. Gooch und J. H. Phinney¹¹⁾ angegeben worden. Das Prinzip ist Verdünnung der Rubidiumlösung, bis die Helligkeit der Linien

¹⁾ O. L. Erdmann, Journ. prakt. Chem. **95**, 148 (1866).

²⁾ S. P. Sharpless, Am. Journ. [2] **47**, 178 (1869).

³⁾ J. Stolba, Dingl. Polyt. Journ. **197**, 336; **198**, 225.

⁴⁾ W. Muthmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 1019 (1873).

⁵⁾ O. D. Allen, Z. f. anal. Chem. **3**, 68; Journ. prakt. Chem. **88**, 82.

⁶⁾ F. Debray, Z. f. anal. Chem. **5**, 380.

⁷⁾ C. Montemartini u. G. Mattuci, Gazz. chim. it. **33**, II, 189.

⁸⁾ R. Gilbert, Inaug.-Dissert. (Tübingen 1898).

⁹⁾ In bezug auf Einzelheiten der Ausführung der Trennung muß auf das Original verwiesen werden.

¹⁰⁾ Philip E. Browning, Z. anorg. Chem. **29**, 140.

¹¹⁾ F. A. Gooch u. J. H. Phinney, Am. Journ. [3] **44**, 392 und Ch. N. **66**, 264, 284.

jenen einer Normalrubidiumlösung gleichkommt. Selbstverständlich muß der Untersuchung eine Trennung des Rb von den anderen Alkalien vorangehen. Eine große Genauigkeit ist bei diesem Verfahren kaum zu erwarten; die Verfasser geben selbst an, daß die gefundenen Werte von den berechneten um 10—20% abweichen. Ein anderes Verfahren der quantitativen Bestimmung hat E. Wilke-Dörfurt¹⁾ für die Untersuchung über Vorkommen und Verbreitung von Rubidium in Salzlagern ausgearbeitet, indem er an Stelle der Photometrie die auf einer photographischen Platte durch die Spektrallinien erzeugten Schwärzungen verwendet. Er benutzt die Flammenfärbung, da Bogen- und Funkenspektren sich nicht bewährt haben und erzeugt die Färbung durch elektrolytische Zerstäubung unter Benutzung eines Brenners, der nach den Erfahrungen von E. Beckmann, E. Rupp und E. H. Riesenfeld zusammengestellt ist. Man kann, wie der Verfasser angibt, nach diesem Verfahren noch ein Tausendstel RbCl sicher bestimmen.

Es mag schließlich noch darauf hingewiesen werden, daß man für die Bestimmung des Rubidiums neben Kalium auch die Telephonanalyse benutzen kann. Dieselbe beruht bekanntlich auf dem Gesetz von E. Bouty, demzufolge die Widerstände der Lösungen gleicher Gewichtsmengen ähnlicher Salze, wie z. B. Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat in gleichen Wassermengen annähernd proportional den Molekulargewichten dieser Lösungen sich ergeben.

Zur Ausführung dienen zwei Arrheniussche Widerstandsgefäße.²⁾

Man löst 10 g chemisch reines KCl in sorgfältig gereinigtem, destilliertem Wasser von Zimmertemperatur zum Liter. Mit dieser einprozentigen Lösung spült man die beiden Gefäße, die mit W und W_1 bezeichnet werden mögen, sowie die darin befindlichen Platinelektroden ab, füllt in jedes der beiden Gefäße je 50 cm der Lösung ein, schließt den Stromkreis und stellt den Kontakt auf Tonminimum ein. Bei entsprechender Sorgfalt und einiger Übung differieren wiederholte Ablesungen höchstens um 0,2 mm. Man nimmt das Mittel aus zwei bis drei Ablesungen. Indem man nun das eine, mit Kaliumsulfatlösung gefüllte Gefäß W ganz unverändert läßt, entleert man das Gefäß W_1 und beschickt es mit 50 cm einer einprozentigen Rubidiumsulfatlösung, nachdem man vorher Elektrode und Gefäß mit derselben Lösung abgespült hat. Nachdem auch der, dieser Lösung entsprechende Punkt am Meßdraht bestimmt und auf der Skala abgelesen ist, kann man sofort in gleicher Weise eine ganze Serie von Gehaltsbestimmungen mit beliebigen Mischungen von Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat folgen lassen. Der Gehalt an Rubidiumsulfat ergibt sich aus folgender Rechnung: A sei die, auf der von links nach rechts kalibrierten Skala von 1000 mm Länge gemachte Ablesung in Millimetern, w und w_1 seien die Widerstände in den Gefäßen W und W_1 , dann ergibt sich das Verhältnis ν der Widerstände aus der Gleichung:

$$\nu = \frac{W}{W_1} = \frac{A}{1000 - A}.$$

Mit steigendem Rubidiumsulfatgehalt nimmt ν ab und zwar ist die Abnahme genau proportional dem Prozentgehalt.

¹⁾ E. Wilke-Dörfurt, Z. anorg. Chem. **75**, 132.

²⁾ Über Einzelheiten der Apparate und der Ausführung siehe H. Erdmann, Lehrbuch der anorg. Chem., 5. Aufl., 1910, Braunschweig, Vieweg & Sohn, S. 508.

SILBER.

Von **H. Leitmeier** (Wien).

Kristallisiert regulär (hexakisoktaedrisch).

Chemische Zusammensetzung und Analysen.

Das in der Natur als gediegenes Silber vorkommende Element Ag ist niemals vollkommen rein, sondern enthält andere Metalle beigemengt. Um aus diesem Silber das chemisch reine oder das sogenannte Feinsilber zu erhalten, sind eigene Methoden in Anwendung, die im späteren in Kürze Erwähnung finden werden.

Analysen von Silber existieren insofern wenige, als man sich gewöhnlich damit begnügte, den Gehalt an reinem Ag eines Vorkommen von gediegenem Silber festzustellen. Derartige Bestimmungen haben für die Mineralchemie wenig Wert und es wird daher auf eine ziffernmäßige Wiedergabe solcher Bestimmungen — es sind ohnedies nur die wenigsten veröffentlicht worden, eine Vollständigkeit in einer derartigen Zusammenstellung wäre daher unerreicht — verzichtet und nur wenige Daten über den Goldgehalt des gediegenen Silbers sollen angeführt werden.

Vollständig ausgeführte Analysen an gediegenem Silber sind im allgemeinen in der Literatur selten und namentlich aus neuerer Zeit sind so gut wie gar keine Silberanalysen bekannt geworden.

δ	10,77	
Ag	97,84	97,98
Au	0,28	0,22
S	0,75	0,79
Rückstand	1,13	1,01
	100,00	100,00

Aus dem goldführenden Sande von Chuquiaguillo im Depart. Oruro in Perú; anal. D. Forbes, Phil. Mag. **30**, 142 (1865).

Eine neuere Analyse stammt von Chr. A. Münster:

Ag	98,450
Au	0,004
Hg	1,130
Fe	0,024
Cu	0,011
Sb	0,581
	100,200

Von Kongsberg; anal. Chr. A. Münster, Math. nat. vidensk. Kl. (Kristiania 1894) und P. Krusch in Z. prakt. Geol. 1896, 93.

Die Analyse eines Verkaufssilbers, das durch Feinbrennen aus dem gediegenen Silber von Kongsberg erhalten wurde, gab ebenfalls Chr. A. Münster:

Ag	99,8000
Au	0,0042
Fe	0,0358
Cu	0,1348
Co+Ni	0,0056
Pb	0,0092
Bi	0,0085
S+As+Sb.	ca. 0,0003
Unlöslich	0,0011
	99,9995

Anal. Chr. A. Münster, *Nyt. Mag. f. Naturw.* **32**, 265 (1892); nach Ref. N. JB. Min. etc. 1893, II, 76.

Außer den durch die Analysen festgestellten Fremdbestandteilen, Gold, Antimon, Kupfer, Quecksilber, Eisen enthält gediegenes Silber auch noch Arsen wie Domeyko in Silber von Aullagas in Bolivia und von Chañarcillo in Chile festgestellt hat; letzteres enthält auch Kobalt.

Über den sehr wechselnden Quecksilbergehalt von Silber siehe auch im Späteren bei Silberamalgam.

An Kongsberger Silbervorkommen gibt Chr. A. Münster¹⁾ folgende Quecksilberbestimmungen:

23,07	13,7	7,19	5,5	5,06	4,74	4,0	2,6	2,5	2,0	1,88	1,44
			1,13	0,83	0,63	0,40% Hg.					

Goldgehalt des gediegenen Silbers.

Viele Vorkommen — namentlich von Kongsberg — des gediegenen Silbers enthalten nicht unbedeutliche Mengen von Gold, so daß gediegenes Silber ein nicht unwichtiges „Golderz“ darstellt. Es kommen natürliche Legierungen von Gold und Silber vor.

Fast alles Silber von Kongsberg enthält kleine Mengen von Gold.

Sammelsen und Th. Hjordtdahl²⁾ haben ältere Vorkommnisse von sehr goldreichem Silber aus Kongsberg — „güldischem Silber“ analysiert und gefunden:

Grube Fräulein Christiane	45 % Au
" " "	26,9 "
" beständige Liebe	53,1 "
" Luise Auguste	50,0 "
" Baarud Skjaerp	27 "

Nach G. vom Rath³⁾ enthält Silber:

vom Oberberge	0,0019—0,0045 % Au
von den Unterberggruben.	0,026 —0,077 "
von Skjåbredalen	0,74 % Au.

Daneben kommt auch Platin im Silber vor, denn das aus diesem güldischen Silber gewonnene Gold enthält nach Sammelsen 5,5% Pt.

¹⁾ Chr. A. Münster, *Nyt. Mag. f. Nat.* **32**, 265 (1892).

²⁾ Nach G. vom Rath, l. c.

³⁾ G. vom Rath, *N. JB. Min. etc.* 1869, 443.

Auch von anderen Fundorten ist goldreiches Silber bekannt, so von Schlangenberg, an verschiedenen Fundpunkten in Nevada und Neugranada u. a.; siehe auch bei Gold.

Nach älteren Untersuchungen von Erhard und Schertel¹⁾ und neueren von K. Rose und R. Austen²⁾ besteht zwischen Gold und Silber eine ununterbrochene Mischbarkeit im kristallisierten Zustande. Nach K. Rose und R. Austen²⁾ wird der Schmelzpunkt des Au durch Ag bis zu 35,4% sehr wenig erniedrigt, fällt aber von da an bis zum Schmelzpunkt reinen Silbers gleichmäßig. Das Strukturbild unter dem Mikroskope zeigt große Kristallite, die wieder aus kleinen Kristalliten aufgebaut erscheinen.

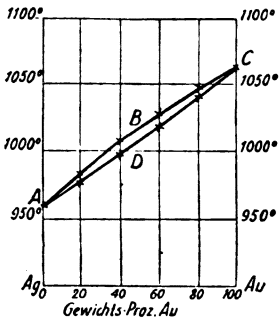


Fig. 19. Mischbarkeit von Gold u. Silber nach U. Raydt.

In neuester Zeit sind zwei Forscher E. Jänecke³⁾ und U. Raydt⁴⁾ unabhängig fast zu dem gleichen Resultate gekommen. Nebenstehende Kurve (Fig. 19) gibt die Resultate nach der Zusammenstellung von U. Raydt wieder. ABC zeigt nicht den zunächst horizontalen und steil abfallenden Verlauf, den K. Rose und R. Austen fanden. Die

Angaben, daß die größeren Mischkristalle sich aus kleineren aufbauen, konnten nicht bestätigt werden.

Siehe auch Untersuchungen von C. T. Heycock und Neville⁵⁾ und zusammenfassende Angaben von G. Tammann⁶⁾ und dessen Ausführungen in neuester Zeit.⁷⁾

Andere Silbermodifikationen.

In der Literatur sind eine große Reihe allotroper, durch ihre Farbe verschiedene Silberarten unterschieden worden, die gewöhnlich in wasserlösliche und -unlösliche eingeteilt werden. Ein Teil dieser Modifikationen ist durchaus noch nicht sichergestellt und auch über die Theorie dieser allotropen Silberarten sind die Meinungen vielfach geteilt. Es kann hier durchaus nicht die gesamte Literatur über diesen Gegenstand, die sehr umfangreich ist, berücksichtigt werden, sondern nur wenig hervorgehoben werden. Eine Literaturzusammenstellung über diesen Gegenstand bietet Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. Bd. 5/2.

A. Wasserlösliches Silber.

F. Wöhler⁸⁾ stellte zuerst eine wasserlösliche Silbermodifikation dar; bei der Behandlung von Silbercitrat in Wasserstoff bei 100° erhielt er ein Reduktionsprodukt, das sich in Wasser mit dunkelweinstöcher Farbe löste und das

¹⁾ Th. Erhard u. A. Schertel, Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. (Sachsen 1829).

²⁾ K. Rose u. R. Austen, Ch. N. 1903, 1.

³⁾ E. Jänecke, Metallurgie 1911, 599.

⁴⁾ U. Raydt, Z. anorg. Chem. **75**, 58 (1912).

⁵⁾ C. T. Heycock u. Neville, Phil. Trans. A. 1897, 69.

⁶⁾ G. Tammann, Z. anorg. Chem. **53**, 446 (1907).

⁷⁾ Derselbe, Nachricht. k. Ges. Wiss. Göttingen 1916, 199. Ref. Chem. ZB. 1917, **1**, 1056.

⁸⁾ F. Wöhler, Pogg. Ann. **30**, 1 (1887).

er für Silbersubcitrat hielt. W. Muthmann¹⁾ erkannte dann, daß freies Silber in der ersten Lösung enthalten war. Er hat die Eigenschaften des Wöhler'schen Reduktionsproduktes näher beschrieben. Aus der roten Lösung in etwas Ammoniak enthaltendem Wasser schlägt sich bei Zusatz von KNO_3 , Na_2SO_4 , NaCH_3CO_2 metallisches Silber nieder.

Am eingehendsten hat sich C. Lea²⁾ mit der Darstellung von kolloidem, wasserlöslichem Silber beschäftigt. Durch Mischen von 200 cm³ 10% iger Silbernitratlösung, 200 cm³ 300% iger Eisensulfatlösung, 280 cm³ einer 40% igen Natriumcitratlösung und 50 cm³ einer 10% igen Natriumhydroxylösung entsteht ein Niederschlag, der nach Auswaschen mit NH_4NO_3 -Lösung in H_2O mit blutroter Farbe löslich ist; durch Beigabe eines Salzes kann der Niederschlag wieder ausgefällt werden. Der Niederschlag besteht aus ca. 97% Silber und 3% Fe_2O_3 und Citronensäure.

C. Lea³⁾ erhielt dann eine kolloide Lösung durch Lösen von 40 g NaOH, 40 g Dextrin in 2 l H_2O und tropfenweisem Zusatz von 28 g Silbernitrat in etwas Wasser; diese Lösung, die nicht ganz 1% Ag enthält, ist schwarz und wird erst beim Verdünnen rot; bei weiterem Verdünnen wird sie gelb.

Nach E. A. Schneider⁴⁾ erhält man wasserlösliches, sehr reines, bronzeschillerndes Silber durch Koagulation des Leaschen Silberhydrosols mit Alkohol. In ähnlicher Weise, wie E. A. Schneider hat A. Chassevant⁵⁾ reines kolloides Silber dargestellt. Methoden zur Darstellung von kolloidem Silber haben u. a. angegeben: F. Küspert,⁶⁾ A. Gutbier,⁷⁾ G. Bredig,⁸⁾ Lüppo Cramer,⁹⁾ Amberger,¹⁰⁾ Th. Bokorny,¹¹⁾ A. Pieroni und E. Tonnioli,¹²⁾ N. Castro,¹³⁾ P. Pascal,¹⁴⁾ A. Neugschwender.¹⁵⁾ G. Bredig stellte durch Metallzerstäubung mit elektrischem Lichtbogen zwischen Silberdrähten unter Wasser kolloides Silber dar.

V. Kohlschütter¹⁶⁾ ist der Ansicht, daß bei der Reduktion von trockenem Silberoxyd durch Wasserstoff kolloides Silber gebildet wird. Er hat auch die elektrische Leitfähigkeit von Silbersolen untersucht.

Die Eigenschaften der Silbersole und des kolloiden Soles, sind oft untersucht worden und haben nicht immer zu übereinstimmenden Resultaten geführt. Die Einwirkung verschiedener Elektrolyte auf kolloide Silberlösungen hat unter anderen H. W. Woudstra¹⁷⁾ untersucht.

¹⁾ W. Muthmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 983 (1887).

²⁾ C. Lea, Am. Journ. [3] **37** (1889) und **38**, 47 (1889).

³⁾ C. Lea, Am. Journ. **41**, 482 (1897).

⁴⁾ E. A. Schneider, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 1164 (1892).

⁵⁾ A. Chassevant, Bull. soc. chim. [3] **21**, 11 (1904).

⁶⁾ F. Küspert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2815, 4007 (1902) und Z. f. phys. Chem. **16**, 285 (1903).

⁷⁾ A. Gutbier, Z. anorg. Chem. **32**, 347 (1902).

⁸⁾ G. Bredig, Z. f. angew. Chem. 1898.

⁹⁾ Lüppo Cramer, Koll.-Z. **8**, 240 (1911).

¹⁰⁾ C. Amberger, Koll.-Z. **11**, 97 (1912).

¹¹⁾ Th. Bokorny, ZB. f. Bakteriologie. **38**, 443 (1913).

¹²⁾ A. Pieroni u. E. Tonnioli, Gazz. chim. it. **43**, 198 (1913).

¹³⁾ N. Castro, Koll.-Z. **6**, 284 (1910).

¹⁴⁾ P. Pascal, C. R. **146**, 862 (1908).

¹⁵⁾ A. Neugschwender, Koll.-Z. **7**, 214 (1910).

¹⁶⁾ V. Kohlschütter, Z. f. Elektroch. **14**, 51 (1908).

¹⁷⁾ H. W. Woudstra, Z. f. phys. Chem. **61**, 607 (1908).

Theorien über die Natur des kolloiden wasserlöslichen Silbers. Auf diesen Gegenstand soll wegen seiner Bedeutung für die Natur des Silbers überhaupt etwas näher eingegangen werden.

C. Lea,¹⁾ dem wir das umfassendste Studium der allotropen Modifikationen des Silbers verdanken, kommt auf Grund einer Reihe von Überlegungen zu dem Schlusse, daß das wasserlösliche kolloide Silber die atomistische Form des Silbers darstellt, nachdem er schon früher²⁾ die Ansicht ausgesprochen hatte, daß das kolloide Silber einen aktiveren Zustand des Silbers, als das kristallisierte darstelle, und daß das kristallisierte Silber eine Polymerisation des kolloiden wäre. Vom theoretischen Standpunkte aus hat diese Ansicht sehr viel für sich und steht mit den neuesten Ansichten von P. P. v. Weimarn über die Natur des kolloiden Silbers im vollsten Einklang.

Die Natur der kolloiden Silberlösungen haben dann eine Reihe von Autoren untersucht. A. J. A. Prange³⁾ spricht sich dahin aus, daß die Lösungen von kolloidem Silber nicht Suspensionen sind, sondern wirkliche kolloide Lösungen; er konnte beim Durchschicken eines intensiven Lichtkegels durch die kolloide Lösung keine Polarisierung und Wellenänderung des Lichtkegels beobachten. C. Barus⁴⁾ hält die schon früher von W. Muthmann ausgesprochene Meinung, daß es sich um Suspensionen handle, aufrecht, und führt das Resultat des Prangeschen Versuches darauf zurück, daß die kleinsten Teilchen der Suspension sehr klein sind, auch im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes und daß deshalb das durchgehende Licht keine Wellenbewegung des Lichtkegels erkennen lasse. C. Lea⁵⁾ hingegen trat der Ansicht Pranges bei.

C. Barus und E. A. Schneider⁶⁾ haben kolloide Silberlösungen und festes kolloides Silber untersucht und die Meinung ausgesprochen, daß das kolloide Silber aus äußerst fein verteilten Partikelchen normalen (also kristallisierten) Silbers besteht, oder daß ihre Versuche wenigstens einer solchen Annahme in keiner Weise widersprechen. Sie glauben, daß bei der Lösung die Teilchen im Wasser mechanisch schweben. Durch sehr eingehende experimentelle Untersuchungen kamen sie dazu, die Teilchengröße des Silbers in der Suspension mit angenähert 70 mal so groß, als die Moleküle des Wassers anzunehmen. Sie vermuten die Existenz kolloiden Silbers.

Hanriot⁷⁾ hält die nach den einzelnen Verfahren auf verschiedene Weise erhaltenen — sich vor allem durch ihre Färbung unterscheidenden — kolloiden Silberarten für komplexe Silberverbindungen und die von anderen für Verunreinigungen gehaltenen Bestandteile (aus den Darstellungsmitteln entstanden) hält er für wesentliche Bestandteile des Niederschlags, der eine chemische Verbindung darstellen soll. Dagegen glaubt A. Lottermoser,⁸⁾ daß alle Präparate, die Hanriot untersucht hatte, metallisches Silber in kolloidem Zustand enthalten haben, daß sie daneben aber auch andere Kolloide, die die Eigenschaften des Silbers mehr oder weniger beeinflussten, enthielten. Am reinsten ist nach A. Lottermoser das Leasche Silberkolloid, das die

¹⁾ C. Lea, Am. Journ. **41**, 482 (1891).

²⁾ Derselbe, ebenda **37**, 476 (1889).

³⁾ A. J. A. Prange, Recueil trav. chim. des Pays-Bas. Leiden **9**, 121 (1890).

⁴⁾ C. Barus, Am. Journ. **48**, 451 (1894).

⁵⁾ C. Lea, Am. Journ. **48**, 343 (1894).

⁶⁾ C. Barus u. E. A. Schneider, Z. f. phys. Chem. **8**, 258 (1891).

⁷⁾ Hanriot, C. R. **136**, 1448 (1903) und **137**, 122 (1903).

⁸⁾ A. Lottermoser, Journ. prakt. Chem. **68**, 357 (1903).

Eigenschaften des reinen Silberhydrosols zeigt und nur Spuren eines fremden Kolloids enthält.

P. Cholodny¹⁾ bestimmte die Dichte des kolloiden Silbers, dargestellt nach C. Lea; die Dichtebestimmungen ergaben die gleichen Zahlen, wie für das metallische Silber, im Mittel 10,62. Auch er ist der Meinung, daß sich in der Lösung gewöhnliches metallisches Silber in freier Verteilung befunden hat, daß es sich also um mechanische Suspension handelt.

J. C. Blake²⁾ untersuchte Silber nach der Methode von G. Bredig dargestellt und kommt zu der Ansicht, daß sich bei dessen Versuchen Silberverbindungen gebildet haben; er spricht also ähnliches von G. Bredigs kolloidem Silber, wie Hanriot vom Silber C. Leas. Der Ansicht von C. Barus und E. A. Schneider stimmt F. A. Gallagher³⁾ bei, während A. Chanévant⁴⁾ sich gegen die Ansicht Hanriots ausspricht.

2. Wasserunlösliche Modifikationen.

Nach C. Lea⁵⁾ kann man aus der nach den eben angegebenen Methoden dargestellten kolloiden Silberlösung durch $MgSO_4$, $CuSO_4$, $FeSO_4$, $NiSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $K_4Fe(CN)_6$, $Ba(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ ein wasserunlösliches Silber erhalten, während Alkalisulfat, -citrat und -nitrat lösliches ergeben. Die unlösliche Form ist in Ammoniak mit roter Farbe löslich. Diese wasserunlösliche Modifikation (Dichte 9,58, enthält 97,96% Ag, das übrige Fe_2O_3 und Citronensäure) scheint indessen, wie aus C. Leas Versuchen hervorgeht, wenig beständig zu sein, denn er erhielt bei verschiedenen Versuchen Präparate, die sich gegen Lösungsmittel verschieden verhielten; jedenfalls kann man nach diesen Angaben auf keine Gesetzmäßigkeit im chemischen Verhalten schließen.

Auch erhielt C. Lea dadurch, daß in eine Mischung von 200 cm³ 10% iger $AgNO_3$ -Lösung, die gleiche Menge einer 20% igen Seignettesalzlösung und 800 cm³ H_2O unter Rühren eine Mischung von 107 cm³ von 30% iger $FeSO_4$ -Lösung, 200 cm³ von 20% iger Seignettesalzlösung und 800 cm³ H_2O eingegossen wurde, ein rötlich schillerndes Pulver, das bald sich schwärzt und dann Bronzefarbe annimmt. Zwei Analysen ergaben einmal 97,81% Ag, das andere Mal 98,75%. Das Fehlende ist Eisentartrat. $\delta = 8,51$.

Durch die Einwirkung hochgespannter elektrischer Ströme verwandelt sich dieses allotrope Silber nach C. Lea⁶⁾ in normales (kristallisiertes) Silber; die gleiche Wirkung bringt auch mechanischer Druck hervor.

Über die Leitfähigkeit dünner Silberspiegel siehe S. 142.

R. Medola⁷⁾ erklärte das verschiedene Äußere der von C. Lea erhaltenen Niederschläge durch fremde Beimengungen und wendet sich gegen das Vorhandensein einer Allotropie.

J. C. Blake⁸⁾ ist der Ansicht, daß die von C. Lea durch verschiedene Farben charakterisierten Arten allotropen Silbers durch drei oder vier allotrope

¹⁾ P. Cholodny, Journ. russ. phys. Ges. **35**, 585. Ref. Chem. ZB. 1904, I, 634.

²⁾ J. C. Blake, Am. Journ. **16**, 431 (1904).

³⁾ F. A. Gallagher, Journ. of phys. Chem. **10**, 701 (1907).

⁴⁾ A. Chanévant, Bull. soc. chim. **31**, 6 (1904).

⁵⁾ C. Lea, Am. Journ. **37**, 476 (1889).

⁶⁾ Derselbe, ebenda **41**, 179 (1891).

⁷⁾ R. Medola, Ch. N. **69**, 283 (1891).

⁸⁾ J. C. Blake, Am. Journ. [4], **16**, 282 (1903).

Formen des Silbers erklärt werden können, von denen jede Form eine bestimmte Farbe im reflektierten und eine nahezu komplementäre im durchfallenden Lichte hat. Nach ihm sind diese Formen folgende:

Bezeichnung	Farbe im durchfallenden Licht	Farbe im reflektierten Licht
1. Weißes Silber	Fast undurchsichtig	Ziemlich weiß
2. Blaues "	Blau	Goldgelb
3. Rotes "	Rot	Indigoblau
4. Gelbes "	Gelb	Indigoblau

Silberart 4 kann auch als Modifikation von 3 angesehen werden.

J. C. Blake gibt in dieser Arbeit auch eine Zusammenstellung, die zeigt, welche Formen durch die verschiedenen anorganischen und organischen Reduktionsmittel erhalten werden können.

E. Petersen¹⁾ hat die Dichte und (teilweise) die Oxydationswärme von auf verschiedene Weise gefälltem Silber untersucht. Er unterschied:

α -Silber; mit Kupfer gefällt; es fällt als glänzend weißer kristallinischer Niederschlag.

β -Silber; mit Eisenvitriol gefällt. Das Silber fällt als graulichweißer, feinkörniger Niederschlag; in verdünnten Lösungen wird der Niederschlag reiner weiß mit stärkerem Glanz.

Diese α - und β -Silber unterscheiden sich durch die Oxydationswärme, haben aber das gleiche spezifische Gewicht.

Silber	Oxydationswärme	Dichte
α	59,0 K ²⁾	10,3
β	124,7 K.	10,3

M. Berthelot³⁾ nimmt fünf verschiedene allotrope Modifikationen mit verschiedenem Energiegehalt an, E. Cohen u. J. W. v. Heteren⁴⁾ halten aber alle fünf für ident, da sie nach ihren Untersuchungen gegeneinander keine Potentialdifferenz aufweisen.

Aus dieser Zusammenstellung aller dieser Arbeiten geht hervor, daß hier die widersprechendsten Meinungen herrschen und daß jedenfalls die tatsächliche Existenz allotroper Silbermodifikationen durchaus noch nicht festgestellt erscheint.

Durch Silber gefärbtes Glas enthält nach J. C. Maxwell-Garnett⁵⁾ das Metall in sehr kleinen Teilchen, ähnlich den in kolloiden Lösungen vorhandenen Körpern.

D. Pallitsch⁶⁾ glaubt eine neue allotrope Modifikation gefunden zu haben. Silber-Zink-Legierungen geben bei der Behandlung mit Salzsäure eine pulverige Masse von grauweißer Farbe, die beim Reiben oder durch Druck metallglänzend wird. Die mittlere Dichte des Pulvers beträgt 10,437—10,5464 (geschmolzenes Ag 10,5338); bei einem anderen derartigen Präparate wurde gefunden $\delta=10,0862$. Zwischen diesem Silber und geschmolzenem besteht in

¹⁾ E. Petersen, Z. f. phys. Chem. **8**, 616 (1891).

²⁾ Nach Bestimmungen von Thomsen, Thermische Unters. **3**, 377.

³⁾ M. Berthelot, C. R. **132**, 234 (1901).

⁴⁾ E. Cohen u. J. W. v. Heteren, Z. f. Elektroch. **12**, 589 (1906).

⁵⁾ J. C. Maxwell-Garnett, Proc. Roy. Soc. **76**, 370 (1905).

⁶⁾ D. Pallitsch, Bull. Ac. Roy. Belgique 1911, 395. Ref. Chem. ZB. 1911, II, 937.

einer $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung eine EMK = 0,12 Volt. Da die Präparate mit Zink verunreinigt waren, ist die Aufstellung einer neuen allotropen Silbermodifikation recht fraglich.

Eine allotrope Form des Silbers stellte E. Jänecke¹⁾ fest. Bei Behandlung reinen Silbers in seinem elektrisch heizbaren Druckapparat erhielt er Resultate, die auf eine derartige Umwandlung schließen lassen.²⁾ Die Aufnahme der Abkühlungskurve ergab:

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in 250 kg	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Druck in 250 kg
0	134	14,23	10	113	11,30
1	131	13,89	11	111	11,09
2	129	13,55	12	109	10,90
3	127	13,20	13	107	10,70
4	125	12,87	14	105	10,52
5	123	12,53	15	103	10,34
6	121	12,27	16	101	10,16
7	119	12,01	17	99	9,97
8	117	11,77	18	97	9,79
9	115	11,53	19	95	9,61

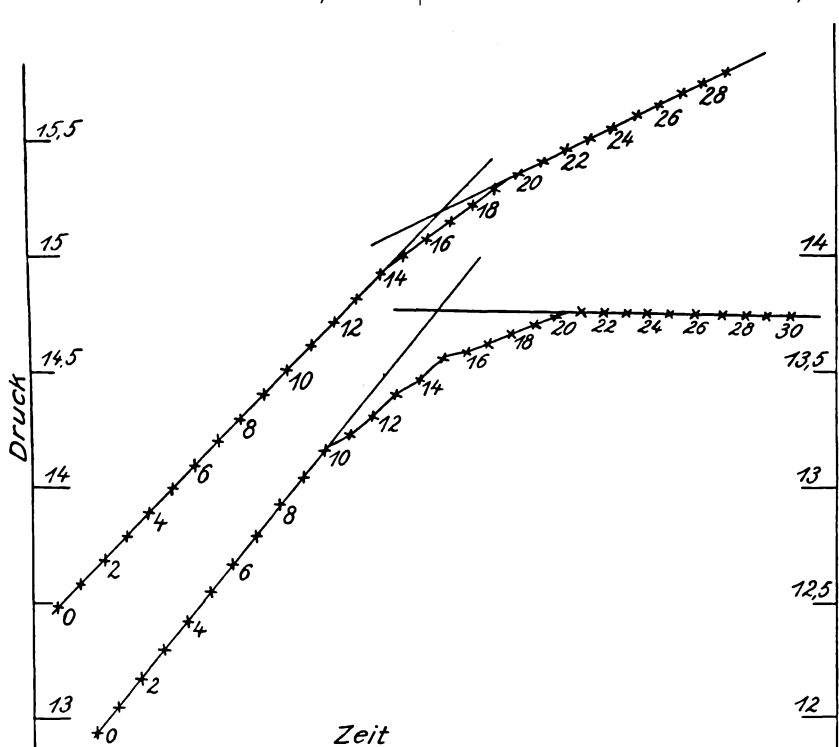


Fig. 20.

¹⁾ E. Jänecke, Z. f. phys. Chem. **90**, 332 (1915).

²⁾ Da in Jäneckes Arbeit die übersichtlichere Abkühlungskurve nicht mit abgedruckt wurde, sei hier die Tabelle wiedergegeben.

Jänecke schließt auf einen Schnittpunkt der Kurve bei 118° , dem ein unärer Umwandlungspunkt zwischen 118 und 120° entspricht. Fig. 20 gibt die Erwärmungskurve wieder.

Beide Kurven zeigen einen entsprechenden Umwandlungspunkt bei zirka 120 — 122° . E. Jänecke weist auch auf die Gestaltung einer von G. v. Hevesy und E. Wolff¹⁾ aufgenommenen Kurve der Thermokräfte zwischen Ni—Ag hin, aus der man nach E. Jänecke auf einen Umwandlungspunkt bei 120 — 122° schließen kann.

L. Houllévigie²⁾ untersuchte die Teilchengröße des Silberniederschlags annähernd; die Silberkathode einer Vakuumröhre sendet Teilchen aus, die von L. Houllévigie auf einer Glasplatte aufgefangen wurden; es trat erst dann Leitfähigkeit auf, wenn die Metallschicht eine bestimmte Dicke erreicht hat, woraus man schließen kann, daß der Niederschlag durch Zusammenlagerung diskreter Teilchen besteht. Nimmt man an, daß die Gestalt der Teilchen sphärisch sei, so ließ sich der Durchmesser der Teilchen zu 22 bzw. $26 \mu\mu$ berechnen, doch dürften diese Größen wegen der Unregelmäßigkeit der Teilchen etwas zu klein sein.

Nach weiteren Untersuchungen desselben Autors³⁾ nimmt der Widerstand auf jonoplastischem Wege dargestellter Silberhäutchen, wenn der Niederschlag sehr dünn ist, anfangs langsam, dann schneller zu. Bei dickem Niederschlag nimmt der Leitungswiderstand anfangs langsam, dann schneller ab. Von anfangs ca. 800 Ohm sinkt er in 3 Wochen auf ca. 40 Ohm und bleibt dann konstant, ist aber 5—10 mal größer, als der, der sich theoretisch aus der Leitfähigkeit normalen (also kristallisierten) Silbers und den Dimensionen des Häutchens ableiten läßt. Daneben nimmt das Reflexionsvermögen progressiv ab. Die Transformation ist nach L. Houllévigie auf innere Kräfte zurückzuführen; sie ist irreversibel, und kann durch Erwärmen und elektrischen Strom beschleunigt werden.

Auch nach Untersuchungen von V. Kohlschütter u. A. Noll⁴⁾ stehen die von ihnen beobachteten Leitfähigkeitsveränderungen mit einem Sinterungsvorgang des dispersen Silbers im Zusammenhang; dadurch kommt ein Dichterwerden der Schichten zustande, das wiederum, wenn die Materialmengen klein sind, ein Zerreißen der Schicht zur Folge hat. Auch optische Beobachtungen stehen damit im Einklang. Nach V. Kohlschütter u. A. Noll kann durch höheren Gasdruck die Widerstandsabnahme sehr stark verzögert werden, so daß das Gas wie ein Dispersionsmittel auf das flüssige Sol wirkt; seine Entfernung, oder vielleicht seine Veränderung, die bei Gasen schon durch die Verminderung des Druckes gegeben erscheint, kann im Verhalten des Silbers eine Annäherung an den kompakten Zustand zur Folge haben.

Diese Erscheinung läßt sich nach neuerer Ansicht ganz gut mit der Umwandlung der ursprünglich sog. kolloiden Phase in die kristallisierte erklären. Daß der Widerstand nicht auf den normalen Silbers sinkt, ist einfach dadurch erklärt, daß beim Umwandeln in den kristallisierten Zustand, oder bei der (damit verbundenen) Teilchenvergrößerung Hohlräume zwischen den einzelnen Teilchen entstehen, aus denen sich eine Widerstandsvergrößerung ergibt.

¹⁾ G. v. Hevesy und E. Wolff, *Physikal. Ztschr.* **11**, 474 (1910).

²⁾ L. Houllévigie, *C. R.* **150**, 1237 (1910).

³⁾ Derselbe, *Ann. chim. phys.* **21**, 197 (1910). Ref. *Chem. ZB.* 1910, II, 937, 1269.

⁴⁾ V. Kohlschütter u. A. Noll, *Z. f. Elektroch.* **18**, 419 (1912).

Damit stimmt auch die Beobachtung von V. Kohlschütter und E. Eydmann¹⁾ überein, wonach das „amorphe“ Pulver in kristallinische Substanz übergeht. Dies tritt besonders dann auf, wenn eine mit Silberpulver in Berührung befindliche Eisenaunlösung mehrere Wochen sich selbst überlassen wurde; es schied sich dann über dem Pulver an der Glaswand ein kristallinischer Kranz von eisblumenartigen Gebilden ab.

P. P. v. Weimarn²⁾ stellte Silbersol nach einer der Methoden von C. Leudar, das annähernd 0,2% Ag enthielt und ließ es in einer Menge von 2 Litern 1½ Jahr gut verschlossen stehen. Die Farbe des rubinroten Soles wurde allmählich schwarzgrau und es entstand schließlich ein Niederschlag von schwarzgrauer Farbe mit stark metallischem Glanze, der sich deutlich kristallinisch erwies. Beim Stehenlassen eines ähnlichen Sols in einem Schrank, in welchem flüchtige organische Präparate aufbewahrt waren, schied sich schon nach 6 Monaten ein schwarzbrauner, nicht metallischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop aber ebenfalls als kristallin erkannt wurde, und aus kleineren Teilchen bestand als der erstere. Nach halbjährigem Liegen unter Wasser erhielt auch der zweite Niederschlag ähnliche Eigenschaften wie der erste; die kleinsten Körnchen dieses Niederschlages besaßen somit die Fähigkeit, sich, wenn auch langsam, zu größeren Kristallen zu vereinigen. P. P. v. Weimarn kommt somit zum gleichen Resultat wie C. Barus u. E. A. Schneider (l. c.).

Nach P. P. v. Weimarn unterscheiden sich die verschiedenfarbigen Silberarten überhaupt nur durch den Dispersitätsgrad.

Chemische Eigenschaften.

Löslichkeit.

Silber ist löslich in: Salpetersäure, Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure (gering), dann in Ammoniak, Kaliumhydroxydlösung, während es in Natriumhydroxydlösung nur sehr wenig gelöst wird; dagegen wirken die entsprechenden Peroxyde ziemlich stark ein.

Salpetersäure. Diese Säure stellt das wichtigste Lösungsmittel für Silber dar. Über die Grenzen der Angreifbarkeit liegen verschiedene Angaben vor. Nach Untersuchungen von A. Russel³⁾ soll Salpetersäure nur in einer Konzentration von mehr als 7% HNO₃ angreifen. L. Marchlewski⁴⁾ fand aber, daß auf sehr fein verteiltes Silber 1% Salpetersäure noch eine Wirkung ausübt. Nach E. Divers⁵⁾ wirkt Silber auf Salpetersäure nur dann ein, wenn etwas N₂O₃ als Katalysator zugegen ist.

Die Löslichkeit eines Körpers ist derartig vom Dispersitätsgrade (Verhältnis zwischen Oberfläche und Masse) abhängig, daß genaue Löslichkeitsdaten in bezug auf die geringste Konzentration wohl überhaupt nicht gemacht werden können, besonders bei einem Körper, wie das Silber, das je nach seiner Darstellungsart in den verschiedensten Dispersitätsgraden erhalten werden kann.

¹⁾ V. Kohlschütter u. E. Eydmann, Ann. d. Chem. **26**, 398 (1913).

²⁾ P. P. v. Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie (Dresden 1914), 106.

³⁾ A. Russel, Ch. N. **28**, 277 (1874).

⁴⁾ L. Marchlewski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2269 (1891).

⁵⁾ E. Divers, Journ. of the Soc. chem. Ind. **23**, 1182 (1904); Chem. ZB. 1905, I, 717.

Schwefelsäure. Schwefelsäure dient als Lösungsmittel für Silber bei Temperaturerhöhung. Nach C. Lea¹⁾ ist auch in 4—5 fach verdünnter Schwefelsäure feinkörniges Silber löslich; diese Tatsache bestätigte W. S. Hendrixson,²⁾ doch führte er sie auf in der Lösung anwesenden Sauerstoff, der aus dem Ag, oder aus einer anderen Quelle stammen kann, zurück. Frisch im H-Ström reduziertes Silber löst sich in sauerstoffreicher H_2SO_4 nach ihm nicht.

Nach E. Ponnain³⁾ ist reines Silber in verdünnter Schwefelsäure unlöslich. Reine kochende Schwefelsäure löst reines Silber nur bei einer Konzentration von mindestens 60° Bé, während unreines Silber schon bei geringeren Konzentrationen gelöst wird. Wenn man Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure anwendet, so kann man dadurch bei geringer Salpetersäurekonzentration Silber lösen, wenn man etwas H_2SO_4 hinzufügt und E. Ponnain kommt zu dem Schlusse, daß bei Gegenwart von H_2SO_4 nur die Hälfte der Menge Salpetersäure nötig sei, die zur Lösung von Silber in reiner HNO_3 notwendig ist.

Mit der Löslichkeit des Silbers in Schwefelsäure beschäftigten sich noch J. Stas,⁴⁾ Ph. Braham,⁵⁾ C. Friedheim,⁶⁾ A. Ditte⁷⁾ u. a.

Jodwasserstoffsäure. Diese Säure wirkt stärker als Salzsäure; sie wirkt z. B. nach H. St. Claire Deville⁸⁾ schon in der Kälte sehr stark und es bildet sich dabei Wasserstoff; er wandte wäßrige Säure an. Nach A. Potilitzin⁹⁾ wirkt auch gasförmiges HJ bei Zimmertemperatur sehr energisch. Eingehend hat auch H. Danneel¹⁰⁾ die Reaktion $2Ag + 2HJ = 2AgJ + H_2$ untersucht. Er hat die Geschwindigkeit der Reaktion durch Messung der Leitfähigkeit ermittelt.

Siehe über die Löslichkeit in dieser Säure auch die Arbeiten von: M. Berthelot,¹¹⁾ A. Jouniaux,¹²⁾ der die etwas schwächer wirkende Bromwasserstoffsäure in ihrem Einfluß auf Silber studierte.

Salzsäure. Der Reaktionsbeginn liegt nach M. Ribalquine¹³⁾ erst bei 150°. Siehe darüber auch bei C. Lea,¹⁴⁾ M. Berthelot,¹⁵⁾ J. B. Boussingault.¹⁶⁾

Über die Einwirkung von $HClO_3$ und HJO_3 siehe W. S. Hendrixson.¹⁷⁾ In Essigsäure ist nach Untersuchungen von C. Lea¹⁸⁾ auch sehr fein verteiltes Silber nicht löslich.

Hydroxyde und Peroxyde. Es ist bereits erwähnt worden, daß Natron-

¹⁾ C. Lea, Z. anorg. Chem. **3**, 180 (1893).

²⁾ W. S. Hendrixson, Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 637 (1903).

³⁾ E. Ponnain, Gazz. chim. it. **39**, II, 234 (1909). Ref. Chem. ZB. 1909, II, 1792.

⁴⁾ J. Stas, Bull. Acad. Belg. Bruxelles **9**, 322.

⁵⁾ Ph. Braham, Ch. N. **42**, 163.

⁶⁾ C. Friedheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 312 (1888).

⁷⁾ A. Ditte, Ann. chim. phys. **19**, 68 (1891).

⁸⁾ H. St. Claire Deville, C. R. **32**, 894 (1856).

⁹⁾ A. Potilitzin, Jahres-Bericht f. Chem. 1881, 12.

¹⁰⁾ H. Danneel, Z. f. phys. Chem. **33**, 415 (1900).

¹¹⁾ M. Berthelot, C. R. **87**, 619 (1878).

¹²⁾ A. Jouniaux, C. R. **133**, 228 (1901).

¹³⁾ M. Ribalquine, Bull. St. Pétersb. Acc. **1**, 279; Jahresber. f. Chem. 1888, 67.

¹⁴⁾ C. Lea, Z. anorg. Chem. **3**, 180 (1893).

¹⁵⁾ M. Berthelot, C. R. **87**, 619 (1878).

¹⁶⁾ J. B. Boussingault, Ann. chim. phys. **54**, 260 (1833).

¹⁷⁾ W. S. Hendrixson, Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 637, 481.

¹⁸⁾ C. Lea, Z. anorg. Chem. **3**, 180 (1893).

lauge nur ganz schwach auf Silber einwirkt, während das Peroxyd — geschmolzenes Na_2O_3 — stark wirkt. W. L. Dudley.¹⁾

W. E. Barlow²⁾ kam zum gleichen Resultat wie W. L. Dudley. Nach M. Le Blanc und L. Bergmann³⁾ greift das NaOH aber Silber doch insofern an, als nach ihnen neue Silbertiegel ca. 5 Stunden lang unter Luftabschluß, mit NaOH behandelt, undicht wurden. Beim Schmelzen von Silberschnitzel mit NaOH im Goldtiegel entstand ein schwarzer Niederschlag, der aus Silberoxyd bestand. Nach P. Bechtereff⁴⁾ färbt geschmolzenes Natriumhydroxyd Silber gelblichweiß.

Das Kaliumhydroxyd greift nach Chodnew⁵⁾ ziemlich stark an; 10 Minuten im Silbertiegel schmelzend, färbt es sich gelblich; gibt man die Schmelze in Wasser, so erhält man einen Niederschlag von schwarzer Farbe, der aus Ag und Ag_2O besteht, während kein Silber in der Lösung bleibt, sich also kein lösliches Silbersalz gebildet hat.

Über die Einwirkung von K_2O_4 siehe Beketoff.⁶⁾

Ammoniak. Nach C. Lea⁷⁾ werden unter Luftabschluß sehr geringe Mengen Silbers von feinem Verteilungszustand in wäßrigem Ammoniak gelöst. Bei Luftzutritt hingegen werden größere, doch immer noch nicht bedeutende Mengen gelöst. Nach E. C. Franklin und C. A. Kraus⁸⁾ ist Silber dagegen in Ammoniak unlöslich.

Umwandlung des Silbers durch Einwirkung verschiedener Substanzen.

Oxydation. Durch zahlreiche Versuche ist bestätigt worden, daß bei Temperaturen bis zu 100° das Silber durch Sauerstoff nicht merklich angegriffen wird; auch der Druck hat bei niederen Temperaturen auf diese Umwandlung keinen Einfluß. Bei höheren Temperaturen ist dagegen nach neueren Untersuchungen Silber oxydierbar, aber nur in feinverteilterm Zustand. Das metallische Silber verbindet sich bei höheren Temperaturen nur unter Einwirkung von Druck zu Oxyd. So konnte H. Le Chatelier⁹⁾ feststellen, daß sich bei Drucken über 15 Atmosphären bei 300° Oxyd bildet.

Dagegen konnten V. Kohlschütter und A. Noll¹⁰⁾ bei ihren Untersuchungen disperser Silberniederschläge feststellen, daß bereits bei 100° aus dem gewöhnlichen Luftsauerstoff Oxydation eintritt, die bei den feinsten Zerteilungen in Argon am intensivsten ist.

Über die Adsorption des Sauerstoffs von geschmolzenem Silber und die Wiederabgabe desselben beim Erstarren der Schmelze siehe S. 150.

Sauerstoff bei 1400° über Silber geleitet, enthält nach H. v. Wartenstein¹¹⁾ bedeutende Mengen Silber, da nicht nur Ag verdampft, sondern auch Ag_2O -Dämpfe entstehen, die beim Abkühlen Ag geben.

¹⁾ W. L. Dudley, Journ. Am. Chem. Soc. **28**, 59 (1902).

²⁾ W. E. Barlow, ebenda 1446.

³⁾ M. Le Blanc u. L. Bergmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4728 (1909).

⁴⁾ P. Bechtereff, Z. f. Elektroch. **17**, 859 (1911).

⁵⁾ Chodnew, Journ. prakt. Chem. **28**, 222.

⁶⁾ Beketoff, Bull. soc. chim. **37**, 491 (1882).

⁷⁾ C. Lea, siehe Zitat 4.

⁸⁾ E. C. Franklin u. C. A. Kraus, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 828 (1890)

⁹⁾ H. Le Chatelier, Z. f. phys. Chem. **1**, 516.

¹⁰⁾ V. Kohlschütter u. A. Noll, Z. f. Elektroch. **18**, 419 (1912).

¹¹⁾ H. v. Wartenstein, ebenda **19**, 489 (1913).

Einwirkung von Wasserstoff und Stickstoff. Diese ist noch nicht festgestellt. Auch die Angaben über die Adsorption von Wasserstoff lauten verschieden (vgl. auch S. 152).

Nach der Mehrzahl der Untersucher tritt beim Glühen in Stickstoff weder Verbindung noch Adsorption ein.

Die Einwirkung von *Schwefel* ist sehr einfach darzustellen: Silber in Schwefeldampf erhitzt gibt Ag_2S . Nach W. Spring,¹⁾ kann man Schwefelsilber auch erhalten, indem man Silber- und Schwefelpulver mischt und dieses Gemenge einem hohen Druck aussetzt.

Umwandlung durch Chlor und Brom. Sowohl das Chlorgas, als auch wäßriges Chlor wandelt Silber in das Chlorid um. Nach mehreren Autoren (u. a. V. v. Cordier,²⁾ R. Cowper,³⁾ H. Gautier und G. Charpy⁴⁾ wirkt vollständig trockenes Chlor und Brom nur äußerst schwach oder gar nicht auf Silber ein.

Nach H. Gautier und G. Charpy⁵⁾ löste Chlor bei 15° nach einer Einwirkung in der Dauer von 4 Monaten 0,673 % des Gewichtes.

Brom löste von Silberdraht nach H. Gautier und G. Charpy:

bei	nach	
15°	8 Tagen	0,003 %
15°	4 Monaten	0,540 %

Von anderen Substanzen sei die Einwirkung von NaCl hervorgehoben. In Rotglut läßt sich Blattsilber fast gänzlich in AgCl verwandeln, wie K. A. Winkler⁶⁾ u. a. angibt. Nach G. Wetzlar⁷⁾ und M. Berthelot⁸⁾ zersetzt auch NaCl-Lösung unter Luftzutritt zu AgCl unter Bildung von NaOH. Darauf beruht auch seine Angreifbarkeit durch Meerwasser.

Nach G. Reboul⁹⁾ werden Silberbleche von verdünnten Chlor- und Bromdämpfen am lebhaftesten an den Stellen stärkster Krümmung angegriffen. Die Erklärung dürfte in Kapillarwirkung zu suchen sein.

Über Legierungen von Silber mit *Silicium* vgl. die Arbeiten von: Cl. Winkler,¹⁰⁾ H. Moissan,¹¹⁾ H. Moissan u. F. Siemens,¹²⁾ H. N. Warren.¹³⁾

Mit *Arsen* verbindet sich Silber nach W. Spring¹⁴⁾ bei sehr hohem Druck zu den Verbindungen Ag_3As und Ag_6As . Über das Verhalten von Arsen zu Silber siehe weiteres die Arbeit von K. Friedrich u. A. Leroux.¹⁵⁾

¹⁾ W. Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 324 (1883) und **17**, 1218 (1884).

²⁾ V. v. Cordier, Chem. ZB. 1901, II, 1040 und 1900, I, 949, II, 1006.

³⁾ R. Cowper, Journ. Chem. Soc. London **43**, 153.

⁴⁾ H. Gautier u. G. Charpy, C. R. **113**, 597 (1891).

⁵⁾ H. Gautier u. G. Charpy, C. R. **113**, 597 (1891). Ref. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 893 (1891).

⁶⁾ K. A. Winkler, Europäische Amalgamation der Silbererze. Freiberg 1848. 166.

⁷⁾ G. Wetzlar, Schweiggers Journ. **52**, 473 (1828).

⁸⁾ M. Berthelot, Chem. ZB. 1898, II, 172.

⁹⁾ G. Reboul, C. R. **156**, 548 (1913).

¹⁰⁾ Cl. Winkler, Journ. prakt. Chem. **91**, 193 (1864).

¹¹⁾ H. Moissan, C. R. **121**, 621 (1895).

¹²⁾ H. Moissan u. F. Siemens, C. R. **138**, 1299 und Bull. soc. chim. **31**, 1015 (1904).

¹³⁾ H. N. Warren, Ch. N. **67**, 303 (1893).

¹⁴⁾ W. Spring, l. c.

¹⁵⁾ K. Friedrich u. A. Leroux, Chem. ZB. 1906, II, 414.

Silber läßt sich legieren mit Antimon (v. Bonsdorff¹⁾ u. Christofle,²⁾ mit Aluminium (G. J. Petrenko³⁾ und früher Hirzel,⁴⁾ Wismut (C. Marx),⁵⁾ mit Zink und Blei läßt es sich äußerst leicht legieren und bei der Gewinnung des Silbers aus Erzen und anderen Silber nicht gebunden enthaltenden Mineralien und Verbindungen wird von derartigen Legierungen in der Technik Gebrauch gemacht.

Weiter kann man Silber legieren mit Cadmium, dann in allen Verhältnissen mit Kupfer. Siehe bei F. Osmond.⁶⁾

Auch von der Legierbarkeit mit Quecksilber wird in der Technik Gebrauch gemacht. Mit Nickel geht die Legierung nur sehr unvollkommen vor sich.

Physikalische Eigenschaften.

Äußere Form. Das Silber kommt in Kristallen von meist würfeligem Habitus⁷⁾ und geringen Dimensionen vor. Häufiger als Kristalle sind baumartige, moos-, draht-, haarförmige Gebilde von verschiedener Feinheit. Aber auch schuppige, kugelige Aggregate und derbe Massen kommen vor. Das Silber der Natur ist stets kristallisiert. Die haarförmigen Gebilde wurden häufig dem sog. „amorphen“ Silber angereicht; z. B. in R. Abeggs Handbuch.⁸⁾ Nach O. Mügge⁹⁾ trifft dies aber höchstens für den ursprünglichen Zustand zu, da es in seiner heutigen Form kristallin ist. Die Erklärung kann ganz einfach durch Kornvergrößerung gegeben werden. Nach meinen eigenen mikroskopischen Beobachtungen ist das natürliche Haarsilber als kristallin zu betrachten, da man stets an frischen Bruchflächen bei geringer Vergrößerung deutlichen Metallglanz wahrnehmen kann.

Farbe. Silber ist das weißeste Metall (silberweiß). Dies gilt allerdings nur von dem sog. kristallisierten — besser vielleicht ist der Ausdruck kompakten — Silber. In feinkörniger Form, in Aggregaten von höherem Dispersitätsgrade ist es grau, dunkelgrau. Siehe die Farbenangaben bei den allotropen Formen, S. 118. Galvanisch dargestelltes Silber, das ein deutlich kristallines Pulver darstellt, ist oft fast schwarz gefärbt. Dunkle Farbe ist somit durchaus kein Zeichen für das sog. amorphe Silber. Durch Hitze und Druck läßt sich das dunkle Silber in glänzend weißes Ag überführen.

Ganz reines Ag ist nach Christomanos¹⁰⁾ in sehr dünnen Schichten bläulichgrün — in dichteren gelb bis gelbbraun — durchscheinend.

Optische Eigenschaften. Die Brechungsexponenten sind vor allem wegen Schwierigkeiten der Methode noch sehr wenig bekannt und die Werte, denen alle große Unsicherheit als Haupteigenschaft anhaftet, schwanken sehr be-

¹⁾ v. Bonsdorf, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **34**, 225 (1822).

²⁾ Christofle, Rech. sur la combin. de l'antimoine (Göttingen 1863), 15.

³⁾ G. J. Petrenko, Z. anorg. Chem. **46**, 49 (1905).

⁴⁾ Hirzel, Jahresber. f. Chem. 1858, 137.

⁵⁾ C. Marx, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **58**, 471 (1830).

⁶⁾ F. Osmond, C. R. **124**, 1234 (1897).

⁷⁾ A. Sadebeck, Tsch. min. Mit. **1**, 293 (1878).

⁸⁾ R. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. II [1], 674 (1908).

⁹⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1913, II, 12.

¹⁰⁾ Christomanos, Anal. Ztschr. **7**, 299 (1868).

deutend, weshalb hier auf weitere Wiedergabe verzichtet sei. Siehe darüber u. a. die Arbeiten von A. Kundt,¹⁾ H. Barviř,²⁾ A. L. Bernoulli.³⁾

Über Reflexionsvermögen siehe die Zusammenstellungen in Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chem. V/2 und Landolt-Börnstein, Tabellen.

Aus Untersuchungen von E. Hagen u. H. Rubens⁴⁾ teils auf photometrischem Wege, teils durch Messung der Wärmewirkung der auffallenden und reflektierten Strahlen, ergeben sich folgende Werte für das Reflexionsvermögen R in Prozenten der auffallenden Strahlung, wenn λ die Wellenlänge der Lichtwellen bedeutet:

λ in $\mu\mu$	251	288	305	316	326	338	357	385	420	
R_1	34,1	21,2	9,1	4,2	14,6	55,5	74,5	81,4	86,6	
R_2	17,6	14,5	11,2	5,1	8,0	41,1	55,7	65,0	73,0	
λ in $\mu\mu$	450	500	550	600	650	700	800	1000	1200	1500
R_1	90,5	91,3	92,7	92,6	93,5	94,6	96,3	96,6	—	98,4
R_2	81,1	83,9	85,0	86,3	88,6	—	91,6	94,4	97,1	98,5

R_1 bezieht sich auf frisch dargestelltes Silber.

R_2 bezieht sich auf 3 Jahre altes Silber.

Spätere Messungen der gleichen Forscher,⁵⁾ die im Ultrarot an drei verschiedenen Silberarten vorgenommen wurden, ergaben:

λ in μ	massives, reines	chemisch niedergeschlagenes	zerstäubtes Silber
0,65	95,6	95,9	94,6
0,70	96,1	96,2	—
1,0	96,4	97,5	95,5
2,0	97,3	97,8	96,8
3,0	97,3	98,1	97,4
4,0	97,7	98,5	97,6
5,0	97,3	98,1	97,3
7,0	98,5	98,5	98,3
8,0	99,0	98,5	98,1
9,0	98,9	98,7	98,1
10,0	99,0	98,7	98,5
11,0	99,0	98,8	98,8
12,0	98,9	98,8	98,1
14,0	98,8	98,3	—

An einem chemisch niedergeschlagenen Silberspiegel erhielten K. Försterling und V. Fréedericksz⁶⁾ die nachfolgenden Werte:

λ in μ	α	N	$N\alpha$	R	φ
0,65	18,1	0,19	3,42	94 %	75°
0,75	28,6	0,16	4,57	98	78
0,94	36,2	0,15	5,62	98	80

¹⁾ A. Kundt, Sitzber. Berliner Ak. 1888, 255 und 1387.

²⁾ H. Barviř, Sitzber. böhm. Ges. Wiss. Prag 1906. Ref. Z. Kryst. **46**, 613 (1909).

³⁾ A. L. Bernoulli, Z. Elektroch. **15**, 647 (1909).

⁴⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 16 (1902).

⁵⁾ Dieselben, ebenda **9**, 881 (1903).

⁶⁾ K. Försterling u. V. Fréedericksz, Ann. d. Phys. **40**, 222 (1913).

λ in μ	κ	N	$N\kappa$	R	φ
1,15	31,2	0,23	7,18	98	82
1,47	23,9	0,36	8,85	98	84
2,10	14,3	1,00	14,3	98	86
2,89	13,7	1,39	19,0	98,5	87
3,38	11,1	2,06	22,9	98,5	87 ⁰ 30
4,04	9,5	2,96	28,8	99,5	88
4,37	7,4	4,34	32,6	98,5	88 ⁰ 15

λ ist der mittlere Wert aus je zwei dem jeweiligen Haupteinfallswinkel φ entsprechenden, beobachteten Wellenlängen;

κ ist der Absorptionsindex;

N ist der Brechungsexponent;

$N\kappa$ ist der Absorptionskoeffizient;

R ist das Reflexionsvermögen.

Dichte. Ältere Bestimmungen an geschmolzenem Silber von G. Karsten, Brisson, Holzmann, G. D. Fahrenheit, G. Rose schwanken zwischen 10,424 und 10,53.

In späterer Zeit ist die Dichte oft bestimmt worden; die Werte sind nach der Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials verschieden. Im nachstehenden folgt eine tabellarische Zusammenstellung:

	δ	
Reines Ag in festem Zustand	10,57	} W. Ch. Roberts und J. Wrightson. ¹⁾
" " " flüssigem "	9,4617	
Silber bei 13,2 Mittel aus 13 Bestimmungen	10,468	} A. Matthiesen, V. Kohlschütter und E. Eydmann. ²⁾
Geschmolzenes Silber bei 18 ⁰	10,477	
Angelassenes Ag bei 16 ⁰	10,2696	} W. Spring. ³⁾
Gewalztes Ag bei 16 ⁰	10,2531	
Unter hohem Druck in der Kälte gestoßenes Ag	10,2485	
Festes Ag bei 923 ⁰	10	} W. Krumbhaar. ⁴⁾
Flüssiges Silber	9,5	
Im Vakuum destill. Ag, ungepreßt bei 20 ⁰ .	10,4923	} G.W. A. Kahlbaum, K. Roth u. P. Siedler. ⁵⁾
" " " " auf 10000 Atm. gepreßt	10,5034	

V. Kohlschütter und E. Eydmann²⁾ haben die Dichte verschiedener Formen des Silbers untersucht.

Sie stellten auf die mannigfachste Weise Silber, teils als sog. kolloides Silber, teils als körniges „nicht kristallisiertes“, teils als kristallisiertes dar und bestimmten unter anderen Eigenschaften (vgl. S. 121) auch die Dichten dieser Präparate bei 18⁰:

¹⁾ W. Ch. Roberts u. J. Wrightson, Wied. Ann. Beil. 5, 817 (1881).

²⁾ V. Kohlschütter u. E. Eydmann, Ann. d. Chem. 338, 1 (1913).

³⁾ W. Spring, Bull. Acad. Belg. 1903, 1066 nach Chem. ZB. 1904, I, 777.

⁴⁾ W. Krumbhaar bei A. Sieverts u. J. Hagenacker, Z. f. phys. Chem. 68, 124 (1909).

⁵⁾ G. W. A. Kahlbaum, K. Roth u. P. Siedler, Z. anorg. Chem. 29, 177 (1902).

	Dichte	Volumen
1. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}} \text{H}_2$	10,204	0,09800
2. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}} \text{CO}$	10,113	0,09888
3. Ag_{mol}	10,307	0,09702
4. Ag_{Ald}	10,270	0,09737
5. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{CO}}$	9,995	0,10005
6. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3, 350}$	10,481	0,09541
7. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}}$	10,499	0,09525
8. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}} \text{H}$	10,352	0,09660
9. $\text{Ag}_{\text{AgNO}_3}$	10,406	0,09610
10. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2}$	10,490	0,09524
11. $\text{Ag}_{\text{geschmolzen}}$	10,477	0,09542

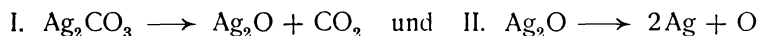
1. Silberoxyd wurde in ein Präparatenglas gegeben und in ein Rohr, das mit Gaszu- und -ableitung versehen war, auf einer Unterlage aus Glaswolle eingesetzt. Wasserstoff wurde so lange durchgeleitet, bis das gebildete Wasser, das bei dieser Vorrichtung nicht zum Präparate dringen konnte, wieder verdampft war. Die Temperatur betrug 70°. Das so erhaltene Silber wurde gesiebt, nochmals längere Zeit im siedenden Wasserbade, dann in kleineren Mengen im Schiffchen auf 120° im Wassertoffstrom erhitzt. Die durchschnittliche Korngröße des zur Dichtebestimmung verwendeten Pulvers betrug 250 μ . Das Präparat war hellgrau, nicht glänzend, „amorph“ und feinkörnig.

2. Es wurde Kohlenoxyd über Silberoxyd in einem Tonschiffchen geleitet; die Reaktion ging unter Erwärmen rasch vonstatten. Das Äußere glich dem durch Verfahren 1 erhaltenen vollkommen.

3. Darstellung von molekularem Silber durch Reduktion von Chlorsilber. Frisch gefälltes Chlorsilber wurde mit sehr verdünnter H_2SO_4 überschichtet und mit granuliertem Zink in Berührung gebracht. Nach erfolgter Reduktion wurde das Ag vom Zn abgeschlemmt, mit verdünnter H_2SO_4 (zur Entfernung beigemengten Zinks und dessen Verbindungen) versetzt, wobei sich das Ag rasch in flockigen Klumpen absetzte. Nach dem Auswaschen wurde noch mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Das so erhaltene Silber war dunkelgrau, nicht glänzend, „amorph“ und grobkörnig.

4. Dargestellt nach L. Vanino.¹⁾ AgCl wurde auf dem Wasserbade mit Na(OH) und Formaldehyd reduziert. Äußeres Aussehen wie 1 und 2.

5. Das Ag_2CO_3 wurde durch allmähliches Zufließen einer sehr verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat zu einer konzentrierten Lösung von AgNO_3 unter Umrühren erhalten. Die Zersetzung, die nach der Reaktionsdarstellung:



verläuft, wurde im Vakuum und bei Atmosphärendruck mit gleichem Erfolg durchgeführt. Die Gasentwicklung erfolgt bei 150°, wird aber erst bei 216° ziemlich schnell. Nach 3 Stunden wurde zur Verhinderung der CO_2 -Absorption evakuiert. Zur Herstellung größerer Mengen wurde die Carbonatspaltung bei 210° vollständig durchgeführt und erst nach völligem Vertreiben der CO_2 das Oxyd zersetzt. Das Präparat war weiß, nicht glänzend, „amorph“ und grobkörnig.

¹⁾ L. Vanino, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1765 (1898).

6. Dieses Präparat wurde durch direktes Erhitzen von Carbonat auf 350° erhalten und war äußerlich dem vorgenannten gleich.

7. Das Oxyd war durch Fällung einer 0,1 n-AgNO₃-Lösung mit zur vollständigen Fällung nicht ganz hinreichenden Menge von 0,1 n-Natronlauge bei Wasserbadtemperatur erhalten und im Vakuum über Ätzkali getrocknet. Als günstigste Zersetzungstemperatur erwies sich 320° (± 5°); das Präparat war ein fester Zylinder, wie er beim Zersetzen von Silberoxyd im einseitig geschlossenen Rohr erhalten wird.

8. Das Präparat war aus Silberoxyd im Wasserstoffstrom bei 144° im Schiffchen reduziert worden.

9. Das Silbernitrit wurde durch Fällung von konzentrierter AgNO₃-Lösung mit konzentrierter Lösung von Natriumnitrit erhalten. Die Zersetzung des AgNO₂ erfolgte teils im CO₂-Strom, teils im Vakuum, wobei die Zersetzung bei 150° begann, bei 200° Schmelzung erfolgte; der Versuch wurde beim Aufhören nitroser Dämpfe unterbrochen. Das durch Wasser und verdünnten Ammoniak aus der Schmelze gewonnene Silber war silberweiß, metallisch glänzend und kristallinisch.

10. Es war das gleiche Silber wie bei Versuch Nr. 8 verwendet worden, nur war nochmals 2 Stunden auf 160° erhitzt worden.

11. Geschmolzenes Silber nach S. Stas.

V. Kohlschütter und E. Eydmann bestimmten die Dichte pyknometrisch; als Flüssigkeit verwendeten sie durch Ausfrieren gereinigtes Benzol, das die Pulver gut benetzte.

Die Zahlen geben Aufschluß über die inneren Strukturverschiedenheiten der so erhaltenen Silberarten, die besser auf das Volumen (1/δ) bezogen werden.

Die Veränderung der Dichten durch Ausziehen zu Draht haben G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm¹⁾ untersucht. Sie verwendeten ein Stäbchen reinen Silbers von H. Heraeus:

	δ	
Dichte des Stäbchens:	10,3641	} 10,3637
	10,3635	
	10,3636	
gewalzt und zu Draht von 1 mm gezogen:	10,4603	} 10,4607
	10,4610	
dieser Draht im Kohlensäure- strom geglüht:	10,4472	} 10,4475
	10,4478	
dieser Draht zu 0,7 mm dickem Draht ausgezogen:	10,4416	} 10,4410
	10,4404	
dieser Draht im CO ₂ -Strom geglüht:	10,4493	} 10,4489
	10,4484	
auf 0,5 mm Dicke weiter aus- gezogen:	10,4363	} 10,4359
	10,4355	

Ein Stäbchen aus destilliertem Ag, das 30,29323 g wog, und eine Dichte von 10,4725 besaß:

¹⁾ G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, Z. anorg. Chem. 46, 25 ff. (1905).

	δ	
geglüht im N-Strom bei 800°	10,4756 10,4765	} 10,4761
zu 1 mm Draht gezogen:	10,4469 10,4457	} 10,4463
15 Minuten bei 15 mm Druck geglüht:	10,3950 10,3951	} 10,3951

Die **Härte** des Silbers liegt nach der Skala von Fr. Mohs zwischen 2 und 3. Dies gilt aber nur für ganz reines Ag. Geringe Verunreinigungen erhöhen die Härte ganz bedeutend. So gibt z. B. G. Barruel¹⁾ an, daß ein südamerikanisches Silber, das 0,0035 % Fe, 0,002 % Co und 0,0005 % Ni enthielt, zur Anfertigung von Feilen und Messern dienen konnte.

Thermische Eigenschaften. Schmelzpunkt. Bestimmungen des Schmelzpunktes liegen vor in historischer Anordnung:

999°	nach C. Prinsep.
1000°	" C. S. M. Pouillet.
1034°	" Guyton-Morveau.
1223°	" J. F. Daniell.
960°	" E. Becquerel. ²⁾
916°	" E. Becquerel.
1070°	" v. Riemsdyk. ³⁾
954°	" J. Violle. ⁴⁾
961°	" R. Callendar. ⁵⁾
960°	" A. Ledebur. ⁶⁾
954°	" Th. Erhard und A. Schertel.
968°	" L. Holborn und W. Wien. ⁷⁾
954°	" A. Potilitzin. ⁸⁾
985—986°	" C. Barus. ⁹⁾
970°	" R. R. Lawrence und L. Barr. ¹⁰⁾
960 ^{1/2} °	" C. F. Heycock und F. H. Neville. ¹¹⁾
970°	" S. W. Holman, R. R. Lawrence u. L. Barr. ¹²⁾
962°	" D. Berthelot. ¹³⁾
961 ^{1/2} °	" A. Stansfield. ¹⁴⁾
961 ^{1/2} ° unter Luftabschluß	" L. Holborn und A. L. Day. ¹⁵⁾
955° in der Luft	" L. Holborn und A. L. Day.

¹⁾ G. Barruell, Pogg. Ann. **88**, 176 (1853).

²⁾ E. Becquerel, C. R. **55**, 826; **57**, 855 (1862).

³⁾ v. Riemsdyk, Ch. N. **26**, 32 (1869).

⁴⁾ J. Violle, C. R. **89**, 702 (1879); Phil. Mag. **8**, 501.

⁵⁾ R. Callendar, Phil. Mag. [5] **48**, 519 (1899).

⁶⁾ A. Ledebur, Wied. Ann. Beil.-Bd. **5**, 60 (1881).

⁷⁾ L. Holborn und W. Wien, Wied. Ann. **47**, 107 (1892).

⁸⁾ A. Potilitzin, Journ. russ. phys. Ges. **24**, 1 (1892).

⁹⁾ C. Barus, Messungen hoher Temp. (Leipzig 1892).

¹⁰⁾ R. R. Lawrence u. L. Barr, Bg.- u. hütt. Z. **1896**, 303.

¹¹⁾ C. F. Heycock u. F. H. Neville, Journ. chem. soc. **67**, 1024 (1895).

¹²⁾ S. W. Holman, R. R. Lawrence u. L. Barr, Phil. Mag. **42**, 37 (1896).

¹³⁾ D. Berthelot, C. R. **126**, 473 (1898).

¹⁴⁾ A. Stansfield, Phil. Mag. [5] **46**, 59 (1898).

¹⁵⁾ L. Holborn u. A. L. Day, Ann. d. Phys. **2**, 531 (1900).

958,3 (± 5) ⁰	nach A. L. Day und J. K. Clement. ¹⁾
960 (± 7) ⁰ in CO-Atmosph.	„ A. L. Day und R. B. Sosman. ²⁾
960,6 ⁰ unter Luftabschluß	„ C. W. Weidner und G. K. Burgess. ³⁾
968 ⁰	„ E. Tiede und E. Birnbräuer. ⁴⁾

Schmelzpunkterniedrigung. Darüber siehe bei Aufnahme von Sauerstoff und Wasserstoff S. 152.

Der Erstarrungspunkt liegt nach E. Quercigh⁵⁾ bei $961\frac{1}{2}$ ⁰. C. W. Weidner und G. K. Burgess⁶⁾ erhielten $960,88(\pm 0,16)$ ⁰; sie verwendeten Silber, das nur 0,0032% fremde Beimengungen enthielt.

Siedepunkt. Nach H. C. Greenwood⁷⁾ siedet Silber unter

760 mm	bei	1955 ⁰
263 „	„	1780 ⁰
103 „	„	1660 ⁰

nach Bestimmungen mit dem optischen Pyrometer.

Nach H. v. Wartenberg⁸⁾ siedet dieses Element zwischen 2050⁰ und 2100⁰ bei 760 mm.

Nach F. Krafft⁹⁾ siedet es im Vakuum bei 1400⁰. Es zeigt aber schon in der Nähe seiner Schmelztemperatur sehr langsame Verdampfung; bei 1200⁰ ist sie ziemlich rasch.

Aus späteren Versuchen von F. Krafft und L. Bergfeld¹⁰⁾ ergab sich, daß Verdampfung des Ag im Vakuum beim allmählichen Erhitzen schon bei 680⁰, deutlicher bei 700⁰ eintritt. Läßt man längere Zeit bei 680⁰ stehen, so konnte Verdampfung deutlich nachgewiesen werden, während dies bei Temperaturen unterhalb 680⁰ nicht der Fall war.

Verflüchtigung. Nach Lampadius¹¹⁾ verliert Silber an der Luft bei Weißglut jede Stunde ca. 1% seines Gewichtes.

Nach H. St. Claire Deville und H. Debray¹²⁾ kocht es vor dem Knallgasgebläse im Kalktiegel und verflüchtigt sich in oxydischer Form. Man kann Silber ohne Rückstand destillieren.

F. Kraft und L. Bergfeld (l. c.) haben Silber im Vakuum destilliert und gefunden, daß dabei bereits bei 860⁰ das Silber verdampft.

Nach Chr. J. Hansen¹³⁾ verdampft es unter 0 mm erst bei 953⁰. Beim Erhitzen im Luftstrom zeigte ein kleines Silberblättchen ganz geringe Verflüchtigung, wie Th. Turner¹⁴⁾ feststellte.

Nach H. v. Wartenberg (l. c.) geht die Verdampfung in Sauerstoff stärker vor sich, als im Stickstoff.

¹⁾ A. L. Day u. J. K. Clement, Am. Journ. [4] **26**, 405 (1908).

²⁾ A. L. Day u. R. B. Sosman, Am. Journ. [4] **29**, 93 (1910).

³⁾ C. W. Weidner u. G. K. Burgess, Bull. Bur. Standard **7**, N. 1 (1910).

⁴⁾ E. Tiede u. E. Birnbräuer, Z. anorg. Chem. **87**, 129 (1914).

⁵⁾ E. Quercigh, Z. anorg. Chem. **68**, 302 (1910).

⁶⁾ C. W. Weidner u. G. K. Burgess, Bull. Bur. Stand. **6**, 166 (1909).

⁷⁾ H. C. Greenwood, Proc. Roy. Soc. **82**, 396 (1909).

⁸⁾ H. v. Wartenberg, Z. anorg. Chem. **56**, 335 (1907).

⁹⁾ F. Krafft, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1690 (1903).

¹⁰⁾ F. Krafft u. L. Bergfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 261 (1905).

¹¹⁾ Lampadius, Journ. prakt. Chem. **16**, 204 (1839).

¹²⁾ H. St. Claire Deville u. H. Debray, Ann. chim. phys. [3] **56**, 385.

¹³⁾ J. Hansen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 210 (1909).

¹⁴⁾ Th. Turner, Proc. Roy. Soc. **81**, 301 (1908).

H. v. Wartenberg¹⁾ hat auch die Verdampfungswärme untersucht; es wurden nachstehende Werte für den Dampfdruck gefunden:

1178°	1,90 · 10 ⁻⁴ Atm.
1316°	1,08 · 10 ⁻³ „
1435°	5,10 · 10 ⁻³ „
(2100°).	1

Der letzte Wert ist extrapoliert.

E. Tiede und E. Birnbräuer²⁾ bestimmte den Verdampfungspunkt mit 850°.

Wärmeausdehnung. Nach H. Fizeau³⁾ beträgt der lineare Ausdehnungskoeffizient von ungeschmolzenem Silber bei 40° = 0,00001921, für 1° beträgt die Vergrößerung $\frac{1,47}{100,000000}$. Zwischen 0 und 100° beträgt die Verlängerung der Längeneinheit 0,001936.

Nach H. Le Chatelier⁴⁾ beträgt der lineare Ausdehnungskoeffizient bei 900° nach seiner Messung 0,0000205. Für den wahren linearen Ausdehnungskoeffizienten gibt W. Voigt⁵⁾ bei 20°: 0,00001882 an. Siehe auch Bestimmungen bei A. Matthiesen⁶⁾.

L. Holborn und A. Day⁷⁾ arbeiteten mit einem Silberstabe, der 6 mm dick und 500 mm lang war. Die Ausdehnung betrug in Millimetern:

bei	beobachtet	berechnet
250°	2,356	2,356
500°	4,996	5,002
750°	7,941	7,938
875°	9,590	9,515

F. Henning⁸⁾ fand für die lineare Ausdehnung, gemessen in Millimetern von 1 m langen Stäben zwischen:

+ 16° und - 191°	- 3,527
+ 16° „ + 250°	4,574
+ 16° „ + 500°	10,040
+ 16° „ + 750°	16,105
+ 16° „ 875°	19,362

Einfluß von Druck und Temperatur auf die Wärmeausdehnung des Silbers untersuchte E. Grüneisen,⁹⁾ er gab Werte, die er aus seinen Kompressibilitätsversuchen ableitete:

¹⁾ H. v. Wartenberg, Z. Elektroch. **19**, 485 (1913).

²⁾ E. Tiede u. E. Birnbräuer, Z. anorg. Chem. **87**, 129 (1914).

³⁾ H. Fizeau, C. R. **68**, 1125.

⁴⁾ H. Le Chatelier, C. R. **108**, 1097 (1889).

⁵⁾ W. Voigt, Göttinger Nachricht. 1893, 177; Wied. Ann. **49**, 697 (1893).

⁶⁾ A. Matthiesen, Pogg. Ann. **130**, 50 (1867).

⁷⁾ L. Holborn u. A. Day, Am. Journ. [4] **11**, 374 (1901) und Ann. d. Phys. **4**, 115 (1901).

⁸⁾ F. Henning, Ann. d. Phys. **22**, 638 (1907).

⁹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 76 (1910).

Druck kg/cm ² in Atm.	10 ⁶ × α zwischen −190° und +17°	10 ⁶ × α zwischen +17° und +100°
1	17,12	18,90
1000	17,03	18,67

α = mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient.

Nach C. L. Lindemann¹⁾ ist:

	Absolut. Temp.	α × 10 ⁶ .
zwischen	81,5—291,7°	156
"	82,2— 90,0	132
"	20,4— 80,0	98

Die absolute Wärmeleitfähigkeit ist nach H. F. Weber²⁾ bei 0° 1,0960. Nach J. H. Gray³⁾ ist sie bei 10—97° 0,9628.

Nach W. Jäger und H. Diesselhorst⁴⁾ ist sie bei 18° 1,006 und bei 100° 0,9919; sie verwendeten Silber 999,8 fein.

H. Lees⁵⁾ fand für Silber 999,0 fein bei 18° 0,974 und bei −160° 0,998.

Spezifische Wärme. Die Angaben über die mittlere spezifische Wärme (c) seien hier nach den Angaben von K. Schulz⁶⁾ in einer Tabelle in chronologischer Anordnung zusammengestellt.

Mittlere spezifische Wärme.

Untersuchungs- material	c	zwischen	Autor	
gekörntes Feinsilber	0,05701	+ 99° und + 12°	V. Regnault. ⁷⁾	
Rein in Stangen .	0,0560	+ 21 " + 51	H. Kopp. ⁸⁾	
rein	0,0559	+100 " 0	R. Bunsen. ⁹⁾	
rein	0,0582	18 " 100	M. Pionchon. ¹⁰⁾	
		0,0588		18 " 200
		0,0596		18 " 300
		0,0604		18 " 400
		0,0614		18 " 500
rein, gewalzt . .	0,0625	18 " 600	J. Joly. ¹¹⁾	
		0,0574		+ 12 " + 99
—	0,05618	+ 23 " +100	A. Naccari. ¹²⁾	
		0,05654		+ 17 " +181
		0,05739		+ 21 " +275
		0,05812		+ 21 " 318

¹⁾ C. L. Lindemann, Physikal. Ztschr. 12, 1198 (1911).
²⁾ H. F. Weber, Berliner Monatsber. 1880, 475.
³⁾ J. H. Gray, Proc. Roy. Soc. London 56, 199 (1899) und Phil. Trans. Roy. Soc. London 186, 165 (1898).
⁴⁾ W. Jäger und H. Diesselhorst, Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. R.A. 3, 269 (1900).
⁵⁾ H. Lees, Phil. Trans. Roy. Soc. London 208, 381 (1908).
⁶⁾ K. Schulz, Fortschritte der Min. etc. 2 und 3, 1912 und 1913.
⁷⁾ V. Regnault, Pogg. Ann. 51, 213 (1840).
⁸⁾ H. Kopp, Liebigs Ann. d. Chem u. Pharm. 3. Suppl.-Bd. 1864 und 1865.
⁹⁾ R. Bunsen, Pogg. Ann. 141, 1 (1870).
¹⁰⁾ M. Pionchon, C. R. 102, 675 (1886) und 103, 1122 (1886).
¹¹⁾ J. Joly, Proc. Roy. Soc. 41, 352 (1887).
¹²⁾ A. Naccari, Atti R. Acc. Torino 23, 107 (1887/88).

Mittlere spezifische Wärme (Fortsetzung).

Untersuchungs- material	c	zwischen	Autor
rein, gewalzt . . .	0,0565	0 " +260	Le Verrier. ¹⁾
	0,075	+260 " 660	
	0,066	+660 " 900	
mit 0,47% Cu und 0,16% Au	0,0562	+100 " +15	A. Bartolli und E. Stracciati. ²⁾
	0,0544	+18 " -79	
chemisch rein . . .	0,0519	+18 " -186	U. Behn. ³⁾
	0,0519	+182 " +15	
—	0,0550	-78 " +15	W. A. Tilden. ⁴⁾
	0,0558	+15 " +100	
	0,0561	+15 " +185	
	0,0576	+15 " +350	
	0,0581	+15 " 435	
	0,0560	+17 " +100	
rein	0,0544	+17 " -79	H. Schimpf. ⁵⁾
	0,0506	+17 " -190	
	0,05985	+17 " +507	
chemisch rein . . .	0,06154	+17 " +614	A. Magnus. ⁶⁾
	0,0511 ⁷⁾	+18,6 " -186,7	
—	0,0492 ⁸⁾	-76,4 " -183,5 ¹⁰⁾	Th. W. Richards und F. G. Jackson. ⁹⁾
	0,5535	0 " 190	
—	0,0567	18 " 300	J. N. Börnstee. ¹¹⁾
	0,0571	18 " 399	
	0,0582	18 " 500	
	0,0596	18 " 596	
	0,0596	18 " 596	
rein	0,0596	18 " 596	P. Schübel. ¹²⁾

G. W. A. Kahlbaum, K. Roth und P. Siedler¹³⁾ haben die mittlere spezifische Wärme an destilliertem Metall bestimmt und fanden für c zwischen 4 und 20° an ungepreßtem Metall 0,05608 und an gepreßtem 0,05623.

Die *wahre spezifische Wärme* (γ) ist nach M. Pionchon¹⁴⁾ bei 0° mit 0,05778 und bei 900° mit 0,08008 anzunehmen.

Nach A. Naccari¹⁵⁾ ist sie:

bei 23°	$\gamma = 0,05498$	bei 200°	$\gamma = 0,05877$
" 50	$\gamma = 0,05556$	" 250	$\gamma = 0,05984$
" 100	$\gamma = 0,05663$	" 300	$\gamma = 0,06091$
" 150	$\gamma = 0,05770$		

¹⁾ Le Verrier, C. R. **114**, 907 (1892).

²⁾ A. Bartolli u. E. Stracciati, Riv. d. Istit. Lombardo **28**, 524.

³⁾ U. Behn, Ann. d. Phys. [4] **1**, 257 (1900).

⁴⁾ W. A. Tilden, Proc. Roy. Soc. **71**, 220 (1903).

⁵⁾ H. Schimpf, Z. f. phys. Chem. **71**, 257 (1910).

⁶⁾ A. Magnus, Ann. d. Phys. [4] **31**, 597 (1910).

⁷⁾ Das Mittel der 6 Versuchswerte wurde von K. Schulz (l. c. 290) berechnet.

⁸⁾ Th. W. Richards u. F. G. Jackson, Z. f. phys. Chem. **80**, 414 (1910).

⁹⁾ Die Werte wurden von K. Schulz (l. c. 292) nach H. Barschalls Angaben berechnet.

¹⁰⁾ H. Barschall, Z. f. Elektroch. **17**, 341 (1911).

¹¹⁾ J. N. Börnstee, Z. f. Elektroch. **18**, 714 (1912).

¹²⁾ P. Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 90 (1914).

¹³⁾ G. W. A. Kahlbaum, K. Roth u. P. Siedler, Z. anorg. Chem. **20**

¹⁴⁾ M. Pionchon, Ann. chim. phys. [6] **11**, 33 (1887).

¹⁵⁾ A. Naccari, Atti della R. Acc. Torino **23**, 107 (1887/88).

Aus seinen Untersuchungen über den Energiegehalt fester Stoffe berechnete und interpolierte W. Nernst¹⁾ folgende Werte für die wahre spezifische Wärme:

O	γ
0°	0,0556
— 10	0,0554
— 20	0,0551
— 30	0,0549
— 40	0,0546
— 50	0,0543
— 60	0,0540
— 70	0,0537
— 80	0,0533
— 90	0,0528
— 100	0,0524
— 110	0,0518
— 120	0,0510
— 130	0,0502
— 140	0,0492
— 150	0,0479
— 160	0,0464
— 170	0,0448
— 180	0,0427
— 190	0,0400
— 200	0,0348
— 210	0,0326
— 220	0,0271
— 230	0,0208
— 240	0,0133
— 250	0,0056
— 260	(0,0004)

Aus seinen und anderen Bestimmungen der mittleren spezifischen Wärme leitete P. Schübel²⁾ die wahre spezifische Wärme ab und gab folgende Zahlen:

bei 50°	0,0559
„ 100	0,0563
„ 200	0,0569
„ 300	0,0580
„ 400	0,0596
„ 500	0,0621
„ 600	0,0656

H. Schimpff³⁾ gab für die wahre spezifische Wärme folgende Zahlen:

bei — 150°	0,0461
„ — 100	0,0505
„ — 50	0,0537
„ 0	6,0557
„ + 50	0,0562

¹⁾ W. Nernst, Ann. d. Phys. [4] **36**, 432 (1911).

²⁾ P. Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 914, 100.

³⁾ H. Schimpff, Z. f. phys. Chem. **71**, 281 (1910).

Siehe über die spezifische Wärme auch E. H. Griffiths u. Ezer Griffiths¹⁾ und J. Dewar.²⁾

Den Einfluß des Druckes auf die spezifische Wärme untersuchte E. Grüneisen.³⁾ Bei Zimmertemperatur gilt folgende Gleichung:

$$- 10^6 \times \frac{1}{c_p} \frac{\partial c_p}{\partial p} = 0,38 \frac{\text{cm}^2}{\text{kg}};$$

darin ist c_p die spezifische Wärme des Wassers bei Zimmertemperatur, p der Druck 1 kg/cm².

Atomwärme. Nach H. E. Schmitz⁴⁾ beträgt die Atomwärme des Silbers:

bei - 85°	5,53
„ + 60	6,03

W. Nernst⁵⁾ hat an drei Silberblöcken die Atomwärme ermittelt; die nachstehenden Tabellen geben seine Zahlen, wenn T die Temperaturen (absolut), WC die Wärmekapazität der Substanz, E die verwendete Energie und AW die Atomwärme bedeutet:

Erster Block 293,4 g

T	E	WC	AW
208	93,12	16,09	5,92
200	53,09	15,75	5,73
86	12,31	11,65	4,29
86	29,11	11,96	4,40
84	19,97	12,04	4,43

Zweiter Block 276,6 g

T	E	WC	AW
66	14,86	9,37	3,66
64	21,81	9,30	3,63

Dritter Block 267 g

T	E	WC	AW
77	27,0	10,05	4,07
53,8	12,75	7,16	2,90
51,4	13,40	6,95	2,81
45,5	7,73	6,11	2,47
42,9	22,01	5,58	2,26
39,1	16,15	4,70	1,90
35,0	17,91	3,89	1,58

¹⁾ E. H. Griffiths u. Ezer Griffiths, Proc. Roy. Soc. **90**, 557 (1914).

²⁾ J. Dewar, ebenda **89**, 168 (1913/14).

³⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 77 (1910).

⁴⁾ H. E. Schmitz, Proc. Roy. Soc. **42**, 177 (1903).

⁵⁾ W. Nernst, Ann. d. Phys. [4] **36**, 410 (1911).

Aus den Resultaten seiner Untersuchungen über den Energieinhalt fester Stoffe ermittelte durch Berechnung und Interpolation W. Nernst¹⁾ folgende Werte:

bei 0°	6,00
„ — 10	5,98
„ — 20	5,95
„ — 30	5,92
„ — 40	5,89
„ — 50	5,86
„ — 60	5,83
„ — 70	5,79
„ — 80	5,75
„ — 90	5,70
„ — 100	5,65
„ — 110	5,58
„ — 120	5,50
„ — 130	5,43
„ — 140	5,31
„ — 150	5,17
„ — 160	5,01
„ — 170	4,83
„ — 180	4,60
„ — 190	4,31
„ — 200	3,96
„ — 210	3,52
„ — 220	2,92
„ — 230	2,24
„ — 240	1,43
„ — 250	0,60
„ — 260	(0,04)

Den Verlauf der Atomwärme bei niederen Temperaturen stellte W. Nernst²⁾ später in nachstehender Weise graphisch dar (Fig. 22).

Die mittlere Atomwärme beträgt nach H. Schimpff³⁾:

zwischen 17 und 100°	6,04
„ 17 „ — 79	5,87
„ 17 „ — 190	5,46

Die wahre Atomwärme stellte er durch folgende Zahlen dar:

bei — 150°	4,97	bei 0	6,01
„ — 100	5,46	„ + 50	6,06
„ — 50	5,80		

P. Schübel⁴⁾ gab für die wahre Atomwärme des Silbers folgende Zahlen:

bei 50°	6,03	bei 400	6,43
„ 100	6,08	„ 500	6,70
„ 200	6,14	„ 600	7,07
„ 300	6,25		

¹⁾ W. Nernst, Ann. d. Phys. [4] **36** (1911).

²⁾ Derselbe, Sitzber. Berliner Ak. 1911, I, 308.

³⁾ H. Schimpff, Z. f. phys. Chem. **71**, 294 (1910).

⁴⁾ P. Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 108 (1914).

Fig. 21 gibt die Abhängigkeit der wahren Atomwärme unter Zugrundelegung der Nernstschen (punktierten) der Schimpffschen und seiner Zahlen, von der Temperatur.

P. Schübel hat auch die Atomwärme für die einzelnen Temperaturen bei konstantem Volumen ermittelt.

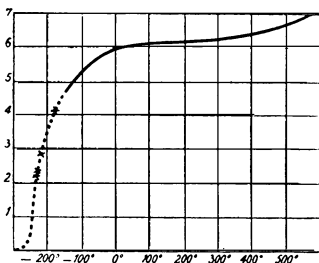


Fig. 21. Wahre Atomwärme nach W. Nernst, H. Schimpff und P. Schübel.

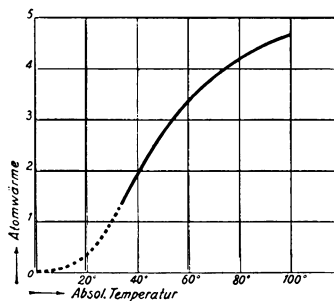


Fig. 22. Verlauf der Atomwärme nach W. Nernst.

Elektrische Eigenschaften. Leitfähigkeit. Silber bildet einen sehr guten Elektrizitätsleiter. Im nachstehenden eine tabellarische Zusammenstellung, entnommen den Sammelwerken von Landolt-Börnstein und Kraut-Gmelin. Die Anordnung erfolgt nach der Temperatur, bei der die Bestimmung vorgenommen worden war:

Zustand des Untersuchungsmaterials	Temp.	Leitfähigkeit	Autor
elektrolytisch	-183°	256,6 × 10 ⁴	J. Dewar und J. A. Fleming. ¹⁾
"	- 78	97,92 × 10 ⁴	J. Dewar und J. A. Fleming. ¹⁾
"	0	68,12 × 10 ⁴	J. Dewar und J. A. Fleming. ¹⁾
hart	0	60,8 × 10 ⁴	W. Siemens. ²⁾
weich	0	67,9 × 10 ⁴	W. Siemens. ²⁾
—	0	94,09 × 10 ⁴	J. R. Benoit. ³⁾
—	0	67,0 × 10 ⁴	V. Strouhal und C. Barus. ⁴⁾
—	0	65,67 × 10 ⁴	H. F. Weber. ⁵⁾
—	17,6	59,76 × 10 ⁴	H. Ihle. ⁶⁾
hart	18	59,2 × 10 ⁴	T. C. Fitzpatrick. ⁷⁾
geglüht	18	63,1 × 10 ⁴	T. C. Fitzpatrick. ⁷⁾
999,8 fein	18	61,4 × 10 ⁴	W. Jäger und H. Diesselhorst. ⁸⁾
—	92,6	46,56 × 10 ⁴	H. Ihle. ⁶⁾
elektrolytisch	98,15	48,49 × 10 ⁴	J. Dewar und J. A. Fleming. ¹⁾
999,8 fein	100	46,9 × 10 ⁴	W. Jäger und H. Diesselhorst. ⁸⁾
elektrolytisch	192,1	38,34 × 10 ⁴	J. Dewar und J. A. Fleming. ¹⁾

¹⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. [5] **36**, 271 (1893).

²⁾ W. Siemens, Pogg. Ann. **110**, 1 (1860).

³⁾ J. R. Benoit, C. R. **76**, 392 (1873).

⁴⁾ V. Strouhal u. C. Barus, Abh. d. kgl. böhm. Ges. d. Wiss. [6] **12**, 15 (1883/84), math. nat. Cl.

⁵⁾ H. F. Weber, Sitzber. Berliner Ak. 1880, 487.

⁶⁾ H. Ihle, Jahresbericht des Gymnasiums Dresden-Neustadt **22**, 3 (1896).

⁷⁾ T. C. Fitzpatrick, Brit. Ass. Rep. Oxford 1894, 131.

⁸⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. R.A. **3**, 269 (1900).

Der Widerstand dünner Silberbleche wird durch Belichtung nach S. Pienkowski¹⁾ in nicht erheblicher Weise verändert.

G. Niccolai²⁾ untersuchte die Leitfähigkeit an einem 0,46 mm starken Draht; er fand:

Temperatur	Widerstand in Ohm	spezif. Widerstand berechnet nach $R \frac{\rho}{e} 10^9$	wahrer spezif. Wider- stand in elektro- magnetischen Einheiten
400,60 ⁰	1,929	3771	3800
375,57	1,863	3642	3668
351,45	1,794	3508	3531
325,90	1,729	3381	3402
300,20	1,657	3240	3259
274,40	1,585	3098	3114
250,95	1,515	2962	2976
225,30	1,443	2821	2833
200,00	1,369	2677	2687
174,90	1,294	2530	2538
150,45	1,222	2389	2395
125,05	1,147	2242	2247
101,00	1,074	2100	2104
74,70	0,994	1943	1945
49,80	0,919	1797	1798
25,00	0,845	1653	1654
12,00	0,806	1575	1576
11,00	0,802	1569	1569
0,20	0,771	1507	1507
– 25,10	0,691	1351	1350
– 49,90	0,624	1221	1220
– 75,65	0,550	1075	1073
– 100,15	0,468	915	913
– 124,70	0,393	768	766
– 151,15	0,372	641	639
– 174,80	0,254	497	495
– 189,00	0,214	419	417

Bei – 70⁰ haben Cu und Ag den gleichen Widerstand, die Leitfähigkeitskurven schneiden sich bei dieser Temperatur nach G. Niccolai.³⁾ Beim absoluten Nullpunkte wird der Widerstand sehr klein, aber nicht 0.

Im magnetischen Felde ist die Vergrößerung des Widerstands geringer als bei Wismut, Cadmium und Zink nach L. Grunmach und F. Weidert,⁴⁾ aber sie ist höher als bei Gold, Kupfer, Zinn, Platin, Blei und Tantal.

Änderung des Widerstandes beim Erhitzen. P. Cohn⁵⁾ hat den zeitlichen Verlauf des Widerstandes bei verschiedenen konstanten Temperaturen zwischen 15 und 180⁰ an gezogenen Drähten untersucht. Die nebenstehende

¹⁾ S. Pienkowski, Bull. Acad. Be gique 1911, 603.

²⁾ G. Niccolai Atti R. Acc. d. Lincei Rom. Rendiconti 16, I 757 (1907).

³⁾ Derselbe, ebenda 16, II, 906 (1907), siehe Ref. Chem. ZB. 1907, II, 514.

⁴⁾ L. Grunmach u. F. Weidert, Physikal. Zeitschr. 7, 729 (1906).

⁵⁾ P. Cohn, Wied. Ann. 41, 71 (1890).

graphische Darstellung gab F. Credner (Fig. 23). Die auf der Ordinate aufgetragenen prozentualen Widerstandsänderungen beziehen sich auf den Widerstand des noch nicht erwärmten Drahtes.

Die Widerstandsabnahme ist um so schneller und um so größer, je höher die Temperatur der Widerstandsisotherme ist. Die Widerstandsisotherme nähert sich bald einem Grenzwert, der, je höher die Temperatur der Isotherme ist, um so schneller erreicht wird. Nach ihm findet auch bei Zimmertemperatur ein langsames Abklingen des Widerstandes und zwar um ca. 0,05% in 20 Stunden statt.

F. Credner¹⁾ hat die Abhängigkeit der Widerstandsänderung eines gezogenen Drahtes von der Dauer und der Temperatur der Erwärmung untersucht und mit den Versuchen P. Cohns recht gut übereinstimmende Werte

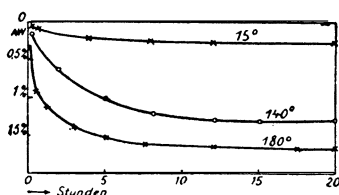


Fig. 23. Widerstandsabnahme an Drähten bei 15°, 140° und 180° nach Untersuchungen von P. Cohn, gezeichnet von F. Credner.

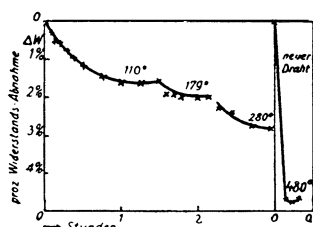


Fig. 24. Widerstandsänderungen von Silberdraht nach F. Credner.

erhalten. Für die höhere Temperatur mußte ein neuer Draht verwendet werden. Der Draht hatte einen Durchmesser von 0,1 mm. In der nebenstehenden Fig. 24 sind F. Credners Resultate graphisch wiedergegeben.

Man sieht auch hier das Abfallen des Widerstandes bei einer konstanten Temperatur, das um so schneller erfolgt, je höher die Temperatur ist; er wird aber bald konstant. Dasselbe ist bei jeder Isotherme der Fall. Bei Temperaturerhöhung tritt eine Erhöhung des Widerstandes ein. Wird ein Draht schnell auf eine oberhalb seines minimalen Widerstandes gelegene Temperatur erhitzt, so tritt zuerst eine schnellere Widerstandsabnahme und darauf eine allmähliche Zunahme ein. Bei allmählicher Erwärmung nimmt der im kalten Zustand gemessene Widerstand ein Minimum an, das unabhängig vom Drahtdurchmesser ist. Das Minimum des Widerstandes wurde für Silber mit 480° bestimmt. Beim Ziehen eines Drahtes von Silber entstehen durch Verschiebungen der Kristallindividuen auf Gleitflächen Lamellen, die in der Drahtachse orientiert sind und dadurch tritt eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes ein. Beim Erwärmen auf die Temperatur des minimalen Widerstandes verschwinden die orientierten Lamellen; dabei sinkt der spezifische Widerstand wieder auf den Betrag, den er vor dem Drahtziehen besessen. Dauernde Widerstandsänderungen treten nach F. Credner nur dann auf, wenn bleibende Veränderungen in der Kristallstruktur des Metalls vor sich gehen.

G. Szivessy²⁾ untersuchte die Widerstandsveränderung von in Sauerstoffstrom geglühtem Silberdraht, indem er 3 Drähte zuerst bis zur Rotglut

¹⁾ F. Credner, Z. f. phys. Chem. **82**, 462 (1913).

²⁾ G. Szivessy, Ann. d. Phys. **23**, 965 (1907).

so lange glühte, bis weiteres Ausglühen an der Luft den Widerstand nicht mehr änderte. Die Drähte 1 und 2 bestanden nicht aus ganz reinem Silber, es wurde daher als 3 ein Draht aus chemisch reinem Silber verwendet. Dann wurde Draht 1 durch 4 Stunden im Sauerstoffstrome geglüht, Draht 2 während 65 Stunden, Draht 3 während 6 Stunden. Der Widerstand war gestiegen:

bei Draht 1 bei Draht 2 bei Draht 3
 um 0,50 ‰ um 0,33 ‰ um 0,57 ‰.

Der Unterschied wird auf die verschiedene Reinheit des Materiales und die ungleiche Dauer des Glühens (die hätte vermieden werden können) zurückgeführt. Durch Glühen im Sauerstoff wird somit die Leitfähigkeit des Silbers herabgesetzt.

In gleicher Weise, wie beim Sauerstoff nimmt beim Glühen in Wasserstoff der Widerstand nach A. Sieverts¹⁾ zu. Er hat Feinsilberdraht von 290 cm Länge und 0,36 mm Durchmesser nacheinander erhitzt, wie die Reihenfolge durch die nachstehende Tabelle angegeben wird und dabei folgende Widerstände erhalten:

Temperatur	In Vakuum I	In Wasserstoff	In Vakuum II	In Sauerstoff	In Vakuum III
620°	1,46	1,49	—	1,53	1,50
720	1,64	1,72	—	1,77	1,77
770	1,72	1,84	—	1,88	1,90
820	1,82	1,98	1,98	2,02	2,02

Oberhalb 620° wird also der Widerstand in Wasserstoff größer und nachträgliches Glühen im Vakuum verringert ihn nicht; durch das Glühen im Sauerstoff wird diese Wirkung nicht aufgehoben, sondern um ein Geringes verstärkt; diese Verstärkung hielt auch beim nachträglichen Evakuieren an.

Worauf dieses Verhalten des Silbers zurückzuführen ist, wird nicht entschieden. H. Le Chatelier²⁾ denkt an eine Aufnahme von Silicium aus dem Porzellan (auf dem der Draht aufgewickelt ist).

G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm³⁾ fanden für die Widerstandsabnahme eines Drahtes von 8,00 m Länge und 0,44 mm Dicke:

Widerstand reduziert auf 0°

hart 0,98136
 mit einem Strom von 15 Amp. geglüht, weich . . . 0,91390
 Abnahme . . . 8,61 ‰

H. Kamerlingh Onnes⁴⁾ untersuchte die Veränderung des Widerstandes von reinem Silber bei niedrigen Temperaturen. Er fand bei:

Temp. absolut	W
379,86°	1,411
273,1	1
169,29	0,581
77,93	0,197
20,18	0,009
13,88	0,007

¹⁾ A. Sieverts, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. (Berlin) **3**, 435 (1913).

²⁾ H. Le Chatelier, siehe bei Aufnahme von Wasserstoff S. 152.

³⁾ G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, Z. anorg. Chem. **46**, 290 (1905).

⁴⁾ H. Kamerlingh Onnes, Koninkl. Akad. van Wetens. Amsterdam **19**, II, 1207 (1910—11).

In der Nähe des absoluten Nullpunktes wird der elektrische Widerstand fast 0. H. Schimank¹⁾ bestimmte den elektrischen Widerstand aus Metalldrähten ebenfalls bei tiefen Temperaturen und fand für Silber:

T (in absoluter Zählung)	$\frac{W_t}{W_0}$			
	ausgeglüht		unausgeglüht	
	beobachtet	reduziert	beobachtet	reduziert
273,09	1,0000	1,000	1,000	1,000
197,2	0,6992	0,6971	0,6943	0,6974
87,0	0,2402	0,2350	0,2360	0,2356
20,2	0,0146	0,0079	0,0089	0,0889

Die reduzierten Werte sind nach der a -Regel von W. Nernst²⁾ umgerechnet:

$$W_1 = \frac{W_2 - a}{1 - a}$$

W_1 und W_2 sind die Widerstände zweier verschiedener Drahtthermometer bei gleicher Temperatur (Drähte verschiedener Reinheit des Materials). a ist eine Reinheitskonstante, berechnet nach obiger Gleichung. a für Silber = 0,0058.

E. F. Northrup³⁾ bestimmte den Widerstand an einem Draht zwischen 20 und 60° im Ölbad und zwischen 20° und 1340° in einem Behälter aus Alundum und Magnesit. Zwischen 20—60° nimmt der Widerstand mit der Temperatur linear zu. Aus den Bestimmungen zwischen 20 und 960° geht hervor, daß die Widerstandskurve des festen Silbers etwas konvex nach der Temperaturachse ist. Beim Schmelzpunkt steigt der Widerstand plötzlich von 8,5 auf 16,6 Mikrohm. Am geschmolzenem Silber nimmt der Widerstand linear bis zu 1340° zu.

Leitfähigkeit der anderen Silbermodifikationen. Bei kolloidem Silber (Darstellung nach C. Lea) ist nach A. Oberbeck,⁴⁾ der dünne Spiegel untersuchte, die Leitfähigkeit anfangs sehr gering, aber mit zunehmender Trockenheit wächst das Leitvermögen; durch Erwärmen, Tauchen in Silberlösungen, Belichten u. a. wird aber der Widerstand bedeutend verringert und nähert sich dem des metallischen Silbers. Alle Eigenschaften, die das allotrope Silber dem gewöhnlichen nähern, erhöhen sein Leitvermögen.

C. Barus und E. A. Schneider⁵⁾ fanden, daß das kolloide Silber den elektrischen Strom überhaupt nicht leitet (vgl. S. 116).

Aus dem schlechten Leitvermögen des gewöhnlichen Silberspiegels, der nach seinen Versuchen im Anfang schlechter leitet, dann aber das Leitvermögen des gewöhnlichen Silbers erreicht und aus dem Umstande, daß Spiegelsilber gegen gewöhnliches Silber eine Potentialdifferenz aufweist, schloß H. Lüdtkke,⁶⁾ daß das Spiegelsilber eine allotrope Modifikation des Silbers sei.

Das Leitvermögen von Spiegeln haben C. Grimm und V. Kohlschütter und E. Fischmann näher untersucht. C. Grimm⁷⁾ konnte die Resultate

¹⁾ H. Schimank, Ann. d. Phys. **45**, 719 (1914).

²⁾ W. Nernst, ebenda **36**, 405 (1911).

³⁾ E. F. Northrup, Journ. Frankl. Inst. **178**, 85, 1914; nach Ref. Chem. ZB. 1914, II, 1186.

⁴⁾ A. Oberbeck, Ann. d. Phys. **46**, 265 (1892).

⁵⁾ C. Barus u. E. A. Schneider, Ann. d. Phys. **48**, 327 (1893).

⁶⁾ H. Lüdtkke, Wied. Ann. **50**, 678 (1893).

⁷⁾ C. Grimm, Ann. d. Phys. **5**, 448, (1901).

A. Oberbecks und H. Lüdtkes bestätigen und er untersuchte dann die Veränderung der Widerstandsabnahme durch äußere Einflüsse. Wärme erhöht die Leitfähigkeit:

Versuch a		Versuch b	
bei 15° Θ	8,6 Ohm	18° Θ	21,8 Ohm
" 169° Θ	1,4 "	161° Θ	2,7 "
" 16° Θ	1,28 "	16,5° Θ	2,25 "

H. Lüdtke (l. c.) hatte eine Wirkung des Lichtes auf den Widerstand gefunden, nach C. Grimms Versuchen besteht diese aber nur in der Wärmewirkung der Lichtstrahlen, eine chemische, oder dieser ähnliche besteht nicht. Sehr unbedeutend ist der Einfluß von destilliertem Wasser; neben Silbernitrat wirkt auch Kupfernitrat nach C. Grimm beschleunigend auf die Widerstandsabnahme. Er bestätigte auch die von H. Lüdtke gefundene Einwirkung von NaCl- und HCl-Lösung. Sehr energisch auf die Widerstandsabnahme wirken Sauerstoff und Wasserstoff. Kälte dagegen hemmt die Abnahme des Widerstandes.

V. Kohlschütter und E. Fischmann) haben auf die Verschiedenheit der Leitfähigkeitsänderung bei Spiegel, die auf verschiedene Weise hergestellt waren, hingewiesen.

A. Riede²⁾ hat ebenfalls in neuester Zeit die Änderungen des Widerstandes mit der Zeit festgestellt und gefunden, daß der abfallende Widerstand auch nach Monaten nicht konstant wird.

Die nebenstehende Kurve (Fig. 25) gibt die Geschwindigkeit und die Art des Abfalles bei 78° innerhalb von 36 Stunden wieder (von Stunde 8—26 Unterbrechung in der Messung).

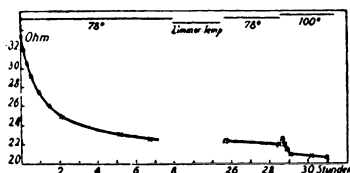


Fig. 25. Änderung des Widerstands von Silberspiegeln mit der Zeit; nach A. Riede.

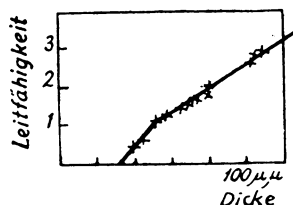


Fig. 26. Spezifische Leitfähigkeit nach A. Riede.

A. Riedes Messungen der spezifischen Leitfähigkeit sind in Fig. 26 wiedergegeben.

Die Änderung des Widerstandes führt A. Riede darauf zurück, daß halbkugelförmige (halbkugelig wegen der Glasunterlage) Ag-Kerne sich bilden, die bei fortschreitendem Wachstum zusammenhängende Brücken über die ganze Glasplatte hinweg bilden. Dann tritt eine allmähliche Vereinigung ein und es bildet sich eine platte Oberfläche. Als wahrscheinlichste Form, in der sich das Metall bei der Erzeugung des Spiegels zuerst gebildet hat, hält A. Riede kleine Kriställchen, die durch Einfluß der Oberflächenspannung allmählich zu größeren zusammensintern (vgl. S. 121, P. P. v. Weimarn).

¹⁾ V. Kohlschütter u. E. Fischmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 387, 88 (1912).

²⁾ A. Riede, Ann. d. Phys. 45, 884 (1914).

Das äquivalente Leitvermögen des Ag-Ions ist nach den Untersuchungen von J. Johnston¹⁾:

bei	0°	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°
Λ	32,7	54	63,1	100	142	187	244	297

Elektrochemisches Äquivalent.²⁾ Ein elektrischer Strom von 1 Ampere scheidet in 1 Sekunde aus:

1. 1,1183 mg Silber nach F. Kohlrausch.³⁾
2. 1,11794 " " " W. S. Rayleigh und H. Sidgwich.⁴⁾
3. 1,1183 " " " F. und W. Kohlrausch.⁵⁾
4. 1,1189 " " } " H. Pellat und A. Potier.⁶⁾
5. 1,1195 " " }
6. 1,1192 " " " Dieselben.⁷⁾
7. 1,1189 " " " A. Schuster und A. W. Crossley.⁸⁾
8. 1,118 " " " A. Perot und Ch. Fabry.⁹⁾
9. 1,1172 " " " Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod.¹⁰⁾
10. 1,1195 " " $\pm 0,0005$ mg nach H. Pellat und A. Leduc.¹¹⁾
11. 1,11821 " " $-1,11826$ " " G. van Dijk u. J. Kunst.¹²⁾
12. 1,1180 " " nach G. van Dijk.¹³⁾
13. 1,11773 " " (für das Tonzellen-coulometer)
14. 1,11815 " " (für das Filtrierpapier-coulometer) } nach K. E. Guthe.¹⁴⁾
15. 1,11827 " " $\pm 0,00002$ mg nach F. E. Smith, T. Mather und T. M. Lowry.¹⁵⁾
16. 1,1180 " " nach A. L. Bernoulli.¹⁶⁾
17. 1,11755 " " " S. J. Bates.¹⁷⁾
18. 1,11829 " " " F. Laporte¹⁸⁾ und F. Laporte und P. de la Gorce.¹⁹⁾
19. 1,1174 " " " E. W. Washburn und St. J. Bates.²⁰⁾

Die Bestimmung 18 ist das Mittel aus 22 Versuchen.

¹⁾ J. Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. **31**, 1014 (1909).

²⁾ Nach Kraut-Gmelin, Handb. anorg. Chem. 5/2, 20 (1914).

³⁾ F. Kohlrausch, Sitzber. phys. Med. Ges. Würzburg 1884. Jahresberichte der dtsh. Chem. Ges. 1884, 1696.

⁴⁾ W. S. Rayleigh u. H. Sidgwich, Ch. N. **49**, 171.

⁵⁾ F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. **27**, 1 (1886).

⁶⁾ H. Pellat u. A. Potier, Wied. Ann. Beibl. **13**, 571 (1889).

⁷⁾ Dieselben, ebenda **14**, 117 (1890).

⁸⁾ A. Schuster u. A. W. Crossley, Proc. Roy. Soc. **50**, 344 (1899).

⁹⁾ A. Perot u. Ch. Fabry, Ann. fac. sc. Marseille **8**, 201 (1898).

¹⁰⁾ Th. W. Richards, E. Collins u. G. W. Heimrod, Z. f. phys. Chem. **32**, 321 (1900).

¹¹⁾ H. Pellat u. A. Leduc, C. R. **136**, 1649 (1903).

¹²⁾ G. van Dijk u. J. Kunst, Ann. d. Phys. **14**, 569 (1904).

¹³⁾ G. van Dijk, Chem. ZB. 1905, I, 664.

¹⁴⁾ K. E. Guthe, Ann. d. Phys. **20**, 429 (1906).

¹⁵⁾ F. E. Smith, T. Mather u. T. M. Lowry, Proc. Roy. Soc. **80**, 77 (1908).

¹⁶⁾ A. L. Bernoulli, Z. f. phys. Chem. **65**, 391 (1909).

¹⁷⁾ S. J. Bates, Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 1515 (1912).

¹⁸⁾ F. Laporte, Soc. intern. des El. Ind. **19**, 141 (1910).

¹⁹⁾ F. Laporte u. P. de la Gorce, C. R. **150**, 278 (1910).

²⁰⁾ E. W. Washburn u. St. J. Bates, Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 1541 (1912).

Über die Gründe der mangelnden Übereinstimmung in diesen Zahlen, ist A. Leduc¹⁾ der Meinung, daß sie darauf zurückzuführen sind, daß mit kleinen Mengen gearbeitet wurde, dann wies er auf den Einfluß von Temperatur, Stromdichte, Konzentration des Bades und Acidität hin.

Nach neuen Bestimmungen von W. M. Bovard und G. A. Hulett²⁾ erhält man für das elektrochemische Äquivalent den Wert 1,11798 mg/Coulomb.

Thermoelektrische Eigenschaften. Beim partiellen Erwärmen von Silber fließt ein Strom vom warmen zum kalten Teil.

Ein Thermoelement aus Silber und Wismut, das eine Thermokraft von 89 Mikrovolt für 1° besitzt, wurde von W. W. Coblentz³⁾ hergestellt (siehe bei Wismut, Bd. III, 1. Abt., S. 808).

Die thermoelektrische Kraft gegen Blei haben J. Dewar und J. A. Fleming⁴⁾ untersucht. Sie fanden folgende Werte in CGS.-Einheiten, wobei die eine Lötstelle 0°, die andere die unter *t* angegebenen Zahlen am Platinthermometer bedeutet:

<i>t</i>	+100,1°	+90,0°	+81,2°	+70,5°	+60,6°	+51,1°
EMK	+33200	+29140	+26090	+22100	+18960	+15490
<i>t</i>		+41,5°	+38,0°	+33,3°		
EMK		+17410	+10970	+9820		
<i>t</i>	+24,2°	+23,9°	+16,0°	+15,4°	+12,3°	+9,4°
EMK	+6730	+6400	+4460	+4270	+3860	+2210
<i>t</i>		-6,5°	-8,5°	-20,1°		
EMK		+2050	-2650	-5630		
<i>t</i>	+36,0°	-65,9°	-80,9°	-105,8°	-130,6°	-156,6°
EMK	-9630	-17580	-21060	-26150	-31250	-35520
<i>t</i>		-178,9°	-190,6°	-196,4°	-205°	
EMK		-39270	-41260	-42060	-43400	

Über das thermische Verhalten von Silber gegen Blei bei tiefen Temperaturen hat in neuester Zeit G. Wietzel⁵⁾ Untersuchungen angestellt; *T* ist die Temperatur in absoluter Zählung; *E* die elektromotorische Kraft in Millivolt:

Ag I (von H. Heraeus bezogen)

<i>T</i>	215,7	194,3	147,9	81,6	79,85	71,55	63,9	20,4	19,3	16,4	14,1
<i>E</i>	157,9	207	299,2	431,3	435,3	448,8	462,8	540,2	541,2	542,9	544,5

Ag II (von Rößler-Berlin)

<i>T</i>	261,6	256,6	214,2	208,6	200,1	198,9	191,5	188,9	180,8	169,9
<i>E</i>	31,3	44,9	146	165,7	184,6	186,6	203,7	209,2	226,7	294
<i>T</i>	144,3	142,7	127,2	122,3	84,8	79,7	35,6	20,4		
<i>E</i>	300	302,8	333,8	342,7	408,8	418,2	494,6	521,6		

¹⁾ A. Leduc, C. R. **135**, 237 (1902).

²⁾ W. M. Bovard u. G. A. Hulett, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1077 (1917). Nach Chem. Zbl. **89**, 254 (1918, I).

³⁾ W. W. Coblentz, Journ. Franklin Inst. **172**, 559 (1911).

⁴⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. [5] **40**, 108 (1895).

⁵⁾ G. Wietzel, Chem. Phys. **43**, 609 (1914).

Nach G. v. Hevesy und E. Wolf¹⁾ beträgt EMK gegen Nickel:

	zwischen -80 bis 0°	0 bis $+80^{\circ}$	0 bis $+160^{\circ}$	0 bis $+400^{\circ}$
Mikrovolt auf 1° :	22,1	23,7	26,9	20,0

von 800° an beträgt sie 35,0.

Die thermoelektrische Kraft von Silber gegen Platin beträgt in Millivolt ausgedrückt, wenn die eine Lötstelle sich auf 0° , die andere auf 100° befindet:

0,72	nach L. Holborn und A. Day. ²⁾
0,71	„ W. Jaeger und H. Diesselhorst. ³⁾
0,78	„ J. Dewar und J. A. Fleming. ⁴⁾
0,67	„ K. Noll. ⁵⁾
0,73	„ W. H. Steele. ⁶⁾
0,76	„ E. Wagner. ⁷⁾

L. Holborn und A. Day²⁾ haben die Thermokräfte zwischen -190° und $+900^{\circ}$ gemessen, + bedeutet, daß der Strom in der auf 0° befindlichen Lötstelle zum Platin geht:

bei -185°	-80°	$+100^{\circ}$	$+200^{\circ}$	$+300^{\circ}$	
$-0,16$	$-0,30$	$+0,72$	$+1,7$	$+3,0$	
bei $+400^{\circ}$	$+500^{\circ}$	$+600^{\circ}$	$+700^{\circ}$	$+800^{\circ}$	$+900^{\circ}$
$+4,5$	$+6,2$	$+8,2$	$+10,6$	$+13,2$	$+16,0$

Gegen Kupfer ist die Thermokraft nach O. Sackur⁸⁾:

bei 300°	415°	550°	630°	675°	740°	775°	820°
Millivolt $-0,14$	$-0,20$	$-0,17$	$-0,10$	0	$+0,14$	$+0,20$	$+0,30$

A. L. Bernoulli⁹⁾ untersuchte einen gegossenen Silberstab gegen einen Kupferdraht und fand:

bei 18°	$+0,03$	} Millivolt.
„ 80	$+0,22$	

W. Jaeger und H. Diesselhorst¹⁰⁾ fanden: bei 100° $+0,2$.

A. L. Bernoulli fand für Silber mit Zusätzen einiger Metalle folgende Werte gegen Kupfer:

		bei 18°	bei 80°
mit $2,73\%$	Thallium	$+2,8$	$+2,3$
„ $4,76\%$	„	$+10,3$	$+3,6$
„ $4,00\%$	Zinn	$+7,6$	$+5,5$

Über das thermoelektrische Verhalten von Silber und Legierungen bei tiefen Temperaturen vgl. G. Wietzel¹¹⁾ und W. H. Keesom.¹²⁾

¹⁾ G. v. Hevesy u. E. Wolf, Physikalische Zeitschr. **11**, 473 (1910).

²⁾ L. Holborn u. A. Day, Sitzber. Berliner Ak. 1899, 691.

³⁾ W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wissenschaftl. Abhandl. d. Phys.-Techn. R.A. **3**, 269 (1900).

⁴⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. [5] **40**, 95 (1895).

⁵⁾ K. Noll, Wied. Ann. **53**, 874 (1894).

⁶⁾ W. H. Steele, Phil. Mag. [5] **37**, 218 (1894).

⁷⁾ E. Wagner, Ann. d. Phys. [4] **27**, 955 (1908).

⁸⁾ O. Sackur, Z. phys. Chem. **83**, 311 (1913).

⁹⁾ A. L. Bernoulli, Ann. d. Phys. [4] **33**, 701 (1910).

¹⁰⁾ W. Jaeger u. H. Diesselhorst, l. c.

¹¹⁾ G. Wietzel, Ann. d. Phys. **43**, 622 (1914).

¹²⁾ W. H. Keesom, Physikal. Zeitschr. 1913, 670.

Über die elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle siehe die Versuche von H. Hörig.¹⁾

Nach G. Carrara und L. D'Agostini²⁾ ist das Potential (absol.; HgCl-Elektrode = - 0,56 Volt) gegen wäßrige Lösungen:

Lösung und Konzentration:	AgNO ₃ (1)	AgNO ₃ (0,01)	AgClO ₃ (0,527)
	π : -1,055	-0,977	-1,055
	AgClO ₃ (0,1)	AgC ₂ H ₃ O ₂ (1)	
	-1,024	-0,991	

Nach N. Isgarischeff³⁾ beträgt das Potential in einer alkalischen AgNO₃-Lösung: $\pi = + 0,910$ Volt.

Über das Potential in Lösungen anderer Substanzen und in anderen Lösungsmitteln siehe: G. Carrara und L. Agostini (l. c.), A. Jaques,⁴⁾ J. Neustadt und R. Abegg,⁵⁾ N. Isgarischeff,⁶⁾ L. Kahlenberg,⁷⁾ S. B. Christy,⁸⁾ V. Kohlschütter und E. Eydmann,⁹⁾ P. Bechtereff,¹⁰⁾ O. Sackur¹¹⁾ und W. Meyer.¹²⁾

Über die Ladung, die auf der Oberfläche von metallischem Silber durch Reibung erzeugt wird und über den Betrag der Reibungsarbeit, die diese Ladung benötigte, vgl. die Arbeit von W. M. Jones.¹³⁾

Magnetische Eigenschaften. Siehe darüber die Arbeiten von M. Owen,¹⁴⁾ K. Honda,¹⁵⁾ J. Koenigsberger,¹⁶⁾ St. Meyer¹⁷⁾ u. ¹⁸⁾.

Die Suszeptibilitätskonstante ist:

nach M. Faraday ¹⁹⁾	$k = - 1,74 \times 10^{-6}$
" A. C. Becquerel ²⁰⁾	$k = - 1,86 \times 10^{-6}$
" J. Koenigsberger ¹⁶⁾	$k = - 1,51 \times 10^{-6}$
" St. Meyer ¹⁷⁾	$k = - 1,3 \times 10^{-6}$

Nach K. Honda¹⁵⁾ ist die spezifische Suszeptibilität bei 18° -0,20.

Die diamagnetische Suszeptibilität nimmt mit steigender Temperatur nach M. Owen¹⁴⁾ zu.

Es sei hervorgehoben, daß P. Joubin²¹⁾ das allgemein als diamagnetisch angenommene Silber für magnetisch hält.

¹⁾ H. Hörig, Ann. d. Phys. **43**, 525 (1914).

²⁾ G. Carrara u. L. Agostini, Gazz. chim. it. **35**, 132. (1905) und Z. f. Elektroch. **11**, 386 (1905).

³⁾ N. Isgarischeff, Chem. Ztg. **37**, 652 (1913).

⁴⁾ A. Jaques, Trans. of the Faraday Soc. London **5**, 212 (1910).

⁵⁾ R. Abegg, Z. f. phys. Chem. **69**, 486 (1909).

⁶⁾ N. Igarischeff, Z. f. Elektroch. **18**, 572 (1912).

⁷⁾ L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **3**, 39.

⁸⁾ S. B. Christy, Journ. Am. Chem. Soc. **37**, 345 (1902).

⁹⁾ V. Kohlschütter u. E. Eydmann, Ann. d. Chem. und Pharm. **398**, 27 (1913).

¹⁰⁾ P. Bechtereff, Z. f. Elektroch. **17**, 860 (1911).

¹¹⁾ O. Sackur, Z. f. phys. Chem. **83**, 311 (1913).

¹²⁾ W. Meyer, Ann. d. Phys. [9] **31**, 1049 (1910).

¹³⁾ W. M. Jones, Phil. Mag. **29**, 261 (1915); siehe auch Chem. ZB. 1915, I, 821.

¹⁴⁾ M. Owen, Ann. d. Phys. **37**, 657 (1912); Chem. ZB. 1912, I, 1957.

¹⁵⁾ K. Honda, ebenda **32**, 1045 (1910).

¹⁶⁾ J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698 (1898).

¹⁷⁾ St. Meyer, ebenda **68**, 330 (1899).

¹⁸⁾ Derselbe, ebenda **69**, 236 (1899).

¹⁹⁾ M. Faraday, Exp. Res. **3**, 497.

²⁰⁾ A. C. Becquerel, Ann. chim. phys. [3] **44**, 223 (1855).

²¹⁾ E. Joubin, C. R. **112**, 93 (1891).

Elastizität.

Elastizitätsmodul. Nach Bestimmungen von N. Wertheim¹⁾ ist der Elastizitätsmodul (E in kg für 1 qmm) für gezogenes Silber bei 15° 7357; für angelassenes Silber ist er bei folgenden Temperaturen:

bei 15°	$E = 7140$
„ 100	$E = 7274$
„ 200	$E = 6374$

Nach W. Voigt²⁾ ist das E bestimmt an gegossenen Platten 7790 Cl. Schaefer³⁾ fand 5897; der Temperaturkoeffizient war 7,65; dieser Temperaturkoeffizient ist für den Torsionsmodul (s. unten) größer, als für den Elastizitätsmodul. Er hat die Abhängigkeitsverhältnisse der Elastizitätsverhältnisse von der Temperatur untersucht und gefunden, daß sich der Elastizitätsmodul (E) als eine lineare Funktion der Temperatur darstellen lasse:

$$E_t = E_{20}(1 - \alpha[t - 20]).$$

Für den Torsionsmodul (T) gilt (s. unten):

$$T_t = T_{20}(1 - \beta[t - 20]).$$

Nach zwei verschiedenen Methoden bestimmte E. Grüneisen⁴⁾ den E . Er fand nach der Methode der freien Transversalschwingungen $E = 8070$ und nach dem statischen Drehungsvermögen $E = 8050$. E. Grüneisen arbeitete mit Silber 999,8 fein. An einem Rohr bestimmte er später⁵⁾ 7350 bei 18° .

Die Elastizitätszahl μ ist nach Cl. Schaefer 0,363.

Torsionsmodul. Nach Baumeister⁶⁾ ist dieser $T = 2650$; nach W. Voigt (l. c.) 2960; nach G. C. F. Searle⁷⁾ für hartgezogenes Silber 2816. Cl. Schaefer fand an Silber sehr rein (s. oben) 2467; der Temperaturkoeffizient betrug 8,209.

Die Dehnbarkeit des reinen Silbers ist sehr groß; man kann Blättchen von 0,00025 mm erhalten; 1 g Silber läßt sich in einen Draht von 1800 m ziehen. Nach Landolt-Börnstein (Tabellen 1903, 54) ist die Zugfestigkeit (1 kg = 1 qmm) für gezogenes Silber 29, für angelassenes Silber 16. Nach neuesten Bestimmungen von F. A. und C. L. Lindemann⁸⁾ betrug die Zugfestigkeit an einem 0,0513 mm dicken Draht:

bei $+20,4^{\circ}$	-81°	-290°
6400 kg/qcm	5390	2780

Nach G. T. und H. N. Beilby⁹⁾ verschwindet die kristalline Struktur beim Ausziehen zu Draht und es entsteht ein inniges Gemenge beider Phasen. Beim Strecken des Drahtes nimmt die Zugfestigkeit zuerst bei einem Maximum zu und fällt dann allmählich. Die maximale Zugfestigkeit für Silber betrug

¹⁾ N. Wertheim, Ann. chim. phys. [3], **12**, 385 (1844).

²⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. **48**, 674 (1893).

³⁾ Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **5**, 233 (1901).

⁴⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **22**, 801 (1907).

⁵⁾ Derselbe, Ann. d. Phys. **33**, 1262 (1910).

⁶⁾ Baumeister, Ann. d. Phys. **18**, 578 (1883).

⁷⁾ G. C. F. Searle, Phil. Mag. [5] **49**, 193 (1900).

⁸⁾ F. A. u. C. L. Lindemann, Nernst-Festschrift 1912, 265.

⁹⁾ G. T. u. H. N. Beilby, Proc. Roy. Soc. **76**, 462; Chem. ZB. 1905, II, 1154.

25,7 Tonnen per Quadratzoll. Die Bruchfläche zeigt, daß der innere Kern zuerst reißt, wahrscheinlich infolge von Gasblasen. Bei Gold ist dies nicht der Fall, wohl aber bei Kupfer.

Kompressibilität. Der Kompressibilitätsmodul φ beträgt nach W. Voigt¹⁾ 7080. Nach E. Grüneisen²⁾ beträgt die kubische Kompressibilität $\kappa \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$ bei folgenden Temperaturen:

bei -191°	$\kappa \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{kg}$	= 0,709
„ $+16$	„	= 0,763
„ $+100$	„	= 0,810
„ $+134$	„	= 0,835
„ $+166$	„	= 0,862

Die nebenstehende Kurve stellt die Beziehungen der Kompressibilität mit der Temperatur graphisch dar. Als Ordinate ist nicht das κ selbst, sondern das Produkt aus κ und der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes T_s aufgetragen (Fig. 27).

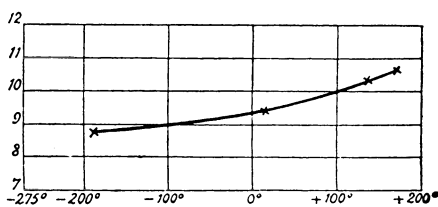


Fig. 27. Kompressibilität in Abhängigkeit von der Temperatur nach E. Grüneisen.

E. Grüneisen kommt zu dem Satze, daß, je größer bei Temperaturänderung die Volumsausdehnung ist, um so größer die Änderung der Kompressibilität ist.

Die **innere Reibung** des Silbers bei verschiedenen Temperaturen untersuchten C.E. Guye und V. Fréedericksz.³⁾ Der untersuchte Draht war 17,2 cm lang und 0,6006 mm dick.

Bei	C_0	$\alpha \cdot 10^5$	T	$N \cdot 10^{-11}$
100°	55,78	11,32	1,808''	2,713
50	33,02	13,33	1,770	2,834
0	20,88	7,19	1,759	2,872
- 80	5,020	13,72	1,724	2,993
- 196	1,636	48,8	1,694	3,175

C_0 ist der Dämpfungskoeffizient, reduziert auf unendlich kleine Schwingungen; α der Koeffizient der Änderung von C mit der Amplitude; T die Oscillationsperiode. N der zweite Elastizitätsmodul.

Adsorption verschiedener Elemente.

Aufnahme von Sauerstoff durch geschmolzenes Silber (Spratzen). Geschmolzenes Silber adsorbiert an der Luft Sauerstoff und gibt ihn beim Erkalten wieder ab.⁴⁾ Durch pulverisierte Kohle kann der Sauerstoff dem

¹⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. **48**, 674 (1893).

²⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [4] **33**, 1264 (1910).

³⁾ C. E. Guye u. V. Fréedericksz, C.R. **149**, 1066 (1909); Chem. ZB. 1910, I, 595.

⁴⁾ Der entweichende Sauerstoff einer im Erstarren begriffenen Silberschmelze dringt aus dem Inneren der Schmelze mit Heftigkeit durch die sich eben verfestigende äußere Hülle; dadurch entstehen Auswüchse in Form kugeliger Gebilde; diese Erscheinung wird als Spratzen bezeichnet.

Silber entzogen werden und auch bei rascher Abkühlung dadurch das Spratzen verhindert werden.

Gewalztes Silber adsorbiert an der Luft nach Th. Graham,¹⁾ bei Rotglut das 1,37 fache seines Volumen Sauerstoff. Gefrittetes Silber nimmt nach ihm beim Erhitzen das 6,15—8,05 fache Volumen Sauerstoff auf, nach G. Neumann²⁾ nimmt es bei 450° im Sauerstoffstrom das 4,09—5,43 fache Volumen Sauerstoff auf. Silberdraht kann nach Th. Graham³⁾ bei Rotglut das 0,745 fache Volumen Sauerstoff adsorbieren. Die Menge des adsorbierten Sauerstoffes ist also von der Natur, der Oberflächenbeschaffenheit und dem Gefüge (Unterschied von gewalztem und gefrittetem Silber) abhängig.

Nach Untersuchungen von Chevillot⁴⁾ entweichen aus 8 g angeschmolzenem Silber (an der Luft) beim Verfestigen 7,5 ccm Sauerstoff. Gibt man zu geschmolzenem Silber die gleiche Menge von Gold, so entweicht nach Levol⁵⁾ der Sauerstoff sofort unter Aufschäumen. Gold-Silberlegierungen, die gleiche Menge beider Elemente enthalten, spratzen beim Erkalten nicht. Erst wenn man einen Überschuß von Silber hinzugibt, so wird Sauerstoff aufgenommen. Unter einer Schicht von Natriumchlorid oder Kaliumcarbonat tritt nach H. Rose⁶⁾ diese Erscheinung beim Silber nicht ein, ebenso verhindert KClO_3 und MnO_2 die Aufnahme bzw. Abgabe von Sauerstoff.

J. B. Dumas⁷⁾ untersuchte diese Erscheinung näher und fand, daß mehr Sauerstoff vom geschmolzenen Silber aufgenommen wird, als beim Erstarren abgegeben wird. Derselben Ansicht ist L. Troost,⁸⁾ während J. van der Plaats⁹⁾ das Gegenteil gefunden zu haben glaubte. B. Brauner¹⁰⁾ und L. Meyer und K. Seubert¹¹⁾ kamen zu dem Resultat, daß beim Erkalten nur sehr wenig Sauerstoff zurückgehalten wird.

Nach A. Sieverts¹²⁾ Versuchen nahm Silber bis zu Temperaturen von 800° in Sauerstoff erhitzt nur Bruchteile seines Volumens an Sauerstoff auf.

Nach F. G. Donnan und T. W. A. Shaw¹³⁾ adsorbieren 10 g geschmolzenen Silbers bei 1020° unter 751 mm Druck 20,5 ccm O.

A. Sieverts und J. Hagenacker¹⁴⁾ haben die Sauerstoffadsorption des flüssigen Silbers am eingehendsten studiert; ihre Untersuchungen ergaben, daß die Menge des vom flüssigen Silber adsorbierten Sauerstoffes sehr nahe der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional ist. Sie fanden, daß festes Silber bei 923° geringe Mengen Sauerstoff adsorbieren kann; die Löslichkeit steigt sehr bedeutend beim Schmelzpunkt, um dann wieder abzunehmen.

¹⁾ Th. Graham, Phil. Mag. [4] **32**, 527 (1866).

²⁾ G. Neumann, Sitzber. Wiener Ak. **101**, IIb, 51 (1892).

³⁾ Th. Graham, l. c.

⁴⁾ Chevillot, Ann. chim. phys. [2] **13**, 299 (1820).

⁵⁾ Levol, C. R. **35**, 63 (1852).

⁶⁾ H. Rose, Pogg. Ann. **68**, 283 (1896).

⁷⁾ J. B. Dumas, C. R. **86**, 65.

⁸⁾ L. Troost, C. R. **98**, 1427 (1884).

⁹⁾ J. van der Plaats, Rec. trav. chim. Pays-Bas (Leiden) **51**, 212 (1886).

¹⁰⁾ B. Brauner, Bull. Acad. Belg. **18**, 81 (1889).

¹¹⁾ L. Meyer u. K. Seubert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1885, 1098.

¹²⁾ A. Sieverts, Z. phys. Chem. **60**, 183 (1907).

¹³⁾ F. G. Donnan u. T. W. A. Shaw, Journ. of the soc. chem. ind. **29**, 987 (1910).

¹⁴⁾ A. Sieverts u. J. Hagenacker, Z. f. phys. Chem. **68**, 122 (1910).

Temp.	Druck mm Hg	ccm O ₂ von 10,87 g Ag gelöst	ccm O ₂ von 10 g Ag bei 760 mm Sauer- stoffdruck gelöst	Vol. O ₂ von 1 Vol. Ag gelöst
923 ⁰	755	0,64	0,59	0,59
923	755	0,59	0,54	0,54
973	752	31,85	21,35	10,28
1024	760	22,35	20,56	19,53
1075	760	21,14	19,39	18,42
1075	760	21,01		
1125	755	10,03	18,49	17,56

Für die Berechnung des Silber-
volumens ist die Dichte des flüssigen
Silbers mit 9,5, die des festen bei 923⁰
mit 10,0 angenommen worden.

In der nebenstehenden graphi-
schen Darstellung sind die Tempera-
turen als Abszissen, die von 10 g Ag
gelösten Sauerstoffmengen (in ccm von
0⁰ und 760 mm) als Ordinate auf-
getragen.

Die folgende Tabelle für die Tem-
peratur von 1075⁰ zeigt die Abhängig-
keit der adsorbierten Mengen vom Sauer-
stoffdruck.

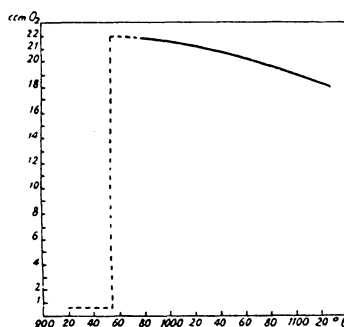


Fig. 28. Sauerstoffaufnahme des Silbers
nach A. Sieverts u. J. Hagenacker.

Druck (<i>p</i>)	ccm O ₂ von 10,87 g Ag adsorbiert (<i>m</i>)	<i>p</i> <i>m</i>	\sqrt{p} <i>m</i>
1203	26,91	44,7	1,29
760	21,01	—	1,31
488	17,02	—	1,30
346	14,53	23,8	1,28
209	11,75	—	1,23
150	10,09	—	1,21
128	8,87	—	1,28
39	4,75	8,2	1,31

$\frac{p}{m}$ ist keine Konstante, das Henrysche Gesetz hat also in diesem Falle
keine Gültigkeit, dagegen zeigt $\frac{\sqrt{p}}{m}$ große Übereinstimmung. Die gelöste Gas-
menge ist also nicht dem Gasdruck, sondern der Quadratwurzel aus dem Gas-
druck proportional.

Der Partialdruck des Sauerstoffs in der Atmosphäre beträgt rund 150 mm.
Nach obiger Tabelle adsorbieren 10,87 g Ag bei 1075⁰ und 150 mm 10,09 ccm
O₂, also ein Volumen geschmolzenes Silber löst an der Luft bei
1075⁰ ca. 9 Volumina Sauerstoff.

A. Sieverts und J. Hagenacker schließen sich der Ansicht an, daß nur
ein kleiner Teil des O in dem erstarrten Silber festgehalten werde. Der

Sauerstoffgehalt des Silbers beeinflußt nach ihnen die Atomgewichtsbestimmung des Metalls. Siehe darüber auch J. C. Brauner¹⁾ und Th. W. Richards.²⁾

Der adsorbierte Sauerstoff bewirkt eine Schmelzpunkts- und Gefrierpunkts-erniedrigung. Nach C. F. Heycock und F. H. Neville³⁾ wird der Schmelzpunkt in Sauerstoffatmosphäre bis um 17° erniedrigt. Nach R. Callendar⁴⁾ wird der Erstarrungspunkt um 6,90 erniedrigt, wenn die Schmelze Sauerstoff beim Erstarren abgibt. In den thermoelektrischen Eigenschaften tritt nach J. Monckmann⁵⁾ indessen keine Veränderung ein.

Über die Art und Weise, wie der Sauerstoff vom Silber adsorbiert wird meint C. F. Plattner,⁶⁾ daß das Silber bei höherer Temperatur sich mit dem Sauerstoff verbindet. Bei sinkender Temperatur nimmt die Verwandtschaft wieder ab und es zerfällt die Verbindung.

R. Schenck⁷⁾ schließt sich der Plattnerschen Ansicht insofern an, als er das sauerstoffhaltige Silber als eine Lösung von Silberoxyd in Silber auffaßt.

Nach A. Sieverts und J. Hagenacker⁸⁾ ist der Sauerstoff im geschmolzenen Silber in Form von Atomen gelöst.

Sauerstoff diffundiert oberhalb 800° durch Silber nach L. Troost.⁹⁾ Nach Frank Müller¹⁰⁾ verlief diese Diffusion noch bei 920° sehr langsam.

Aufnahme des Wasserstoffs durch Silber. Nach H. Le Chatelier¹¹⁾ adsorbiert Silber oberhalb 600° Wasserstoff. Dadurch tritt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 30° ein. Später hat H. Le Chatelier¹²⁾ diese Ansicht zurückgenommen und glaubte, daß die eigentümliche Veränderung des Silbers beim Glühen in Wasserstoff auf die Mitwirkung des Porzellans zurückzuführen sei.

G. P. Baxter¹³⁾ fand, daß Silber (gleich dem Kupfer) nur sehr geringe Mengen Wasserstoff zu okkludieren imstande ist. Nach ihm hängt die Menge des eingeschlossenen Wasserstoffs bei den vier untersuchten Metallen Kobalt, Nickel, Kupfer und Silber vom Schmelzpunkt ab. Nach G. Neumann und F. Streintz¹⁴⁾ wird auch von geschmolzenem Silber kein Wasserstoff aufgenommen. Ebenso fanden C. F. Heycock und F. H. Neville,¹⁵⁾ daß der Gefrierpunkt des Silbers durch Wasserstoff nicht beeinflußt wird und Th. W. Richards¹⁶⁾ bemerkte, bei seiner Darstellung von reinstem Silber zu Atomgewichtsbestimmungen, daß es gleichgültig sei, ob es im Vakuum oder aber in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen wird.

¹⁾ J. C. Brauner, Z. f. phys. Chem. **4**, 348 (1889).

²⁾ Th. W. Richards, Z. anorg. Chem. **47**, 70 (1905).

³⁾ C. F. Heycock u. F. H. Neville, Journ. chem. soc. **67**, 1042.

⁴⁾ R. Callendar, Phil. Mag. [5] **33**, 220 (1892).

⁵⁾ J. Monckmann, Proc. Roy. Soc. **44**, 220 (1888).

⁶⁾ C. F. Plattner, Röstprozesse 161.

⁷⁾ R. Schenck, Physikal. Chem. d. Metalle (Halle 1909), 91 und 116.

⁸⁾ A. Sieverts u. J. Hagenacker, l. c.

⁹⁾ L. Troost, C. R. **111**, 455 (1890).

¹⁰⁾ Frank Müller, Dissertation S. 36.

¹¹⁾ H. Le Chatelier, Z. f. phys. Chem. **8**, 186 (1891).

¹²⁾ H. Le Chatelier, Contributions à l'étude des alliages 1901, 416.

¹³⁾ G. P. Baxter, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 251 (1899).

¹⁴⁾ G. Neumann u. F. Streintz, Monatshefte f. Chem. (Wien 1891), 642.

¹⁵⁾ C. F. Heycock u. F. H. Neville, Journ. chem. soc. (London) **67**, 1024 (1895); Chem. ZB. 1896, I, 91.

¹⁶⁾ Th. W. Richards, Z. anorg. Chem. **47**, 79 (1906).

Nach A. Sieverts (l. c.) nimmt Silber bis zu Temperaturen von 800° höchstens Bruchteile seines Volumens auf.

Eingehend untersuchten A. Sieverts und J. Hagenacker¹⁾ gleichwie das Verhältnis des Sauerstoffes zu Silber auch das des Wasserstoffes. Sie fanden bei zweimaliger Untersuchung, daß sowohl festes, als auch geschmolzenes Silber keinen Wasserstoff adsorbiert.

Die Adsorption von Wasserstoff untersuchte auch W. Head.²⁾

Aufnahme von Stickstoff. Während Th. Graham³⁾ angab, daß Silber beim Glühen neben Sauerstoff und Kohlendioxyd Stickstoff aus der Luft adsorbieren (0,20 Vol.), fand M. Berthelot,⁴⁾ daß eine solche Aufnahme nicht vor sich geht. Damit stimmen auch die Angaben von A. Sieverts⁵⁾ und A. Sieverts und E. Bergner⁶⁾ überein; nach den letzteren wird auch Argon von flüssigem Silber nicht adsorbiert.

Nach V. L. Chrisler⁷⁾ adsorbiert eine Ag-Anode in einem Glimmstrom so lange Wasserstoff, bis die Oberfläche an H gesättigt ist.

Adsorption von Phosphor. Silber adsorbiert Phosphor beim Erhitzen und gibt ihn beim Erkalten wieder ab.

Nach den Untersuchungen von P. Hautefeuille und A. Perrey⁸⁾ adsorbiert das Silber unter seinem Schmelzpunkt Phosphordampf, der beim Erkalten wieder abgegeben wird. Beim Erstarren treten ähnliche Erscheinungen, wie beim Spratzen von erstarrenden Silberschmelzen, die Sauerstoff adsorbiert hatten (vgl. S. 149), auf.

Nach A. Granger⁹⁾ adsorbiert Silber schon bei 400° Phosphor, gibt ihn bei 500° wieder ab und nimmt ihn wieder auf bei 900°. Siehe auch O. Emmerling.¹⁰⁾

Darstellung kristallisierten Silbers.

Die Zusammenstellung über das „künstliche“ Silber erstreckt sich nur auf die Besprechung der Methoden, aus Silberverbindungen kristallisiertes Silber zu erhalten; ein künstliches Silber im wahren Sinne des Wortes gibt es nicht, da wir das Element Silber nur in einer einzigen Modifikation, eben das Mineral Silber kennen (die sog. allotropen Silberarten und das amorphe Silber sind nach neueren Untersuchungen mit dem kristallisierten Silber wahrscheinlich zum größten Teil identisch; siehe S. 114—121).

Beim sehr langsamen Erkalten der Silberschmelze bildet sich das Silber in grobkristallinen Massen aus. Bei den Silberschmelzen, wie sie in der Technik verwendet werden, ist das Gefüge sehr feinkristallin, so daß die Einzelkristalle nicht mehr erkannt werden können. Doch tritt beim Silber eine allmähliche

¹⁾ A. Sieverts u. J. Hagenacker, Z. f. phys. Chem. **68**, 118 (1910).

²⁾ W. Head, Phys. Ztschr. **8**, 659 (1907).

³⁾ Th. Graham, Phil. Mag. [4] **32**, 503 (1866).

⁴⁾ M. Berthelot, C. R. **131**, 1159 (1900).

⁵⁾ A. Sieverts, Z. f. Elektroch. **16**, 708 (1910).

⁶⁾ A. Sieverts u. E. Bergner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 2576 (1912).

⁷⁾ V. L. Chrisler, Physikal. Ztschr. **10**, 745 (1910).

⁸⁾ P. Hautefeuille u. A. Perrey, C. R. **98**, 1378 (1884).

⁹⁾ A. Granger, C. R. **124**, 896 (1897); Chem. ZB. 1897, I, 1149.

¹⁰⁾ O. Emmerling, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 157 (1879).

Kornvergrößerung mit der Zeit auch ohne andere Einwirkung ein; so beschrieb R. Warrington,¹⁾ ein silbernes Grabgefäß, das eine deutliche kristallinische Struktur angenommen hatte.

Das technisch verwertete Silber wird erhalten aus reinem Silber, wie es in der Natur vorkommt, aus Legierungen von Silber, aus den Silbererzen, von denen die wichtigsten Sulfide und Sulfosalze sind und schließlich aus silberhaltigen Erzen, die das Silber als Beimengung enthalten; von diesen letzteren kommen namentlich Bleiglanz, Pyrit und Kupfererze (s. d.) in Betracht. Zur Gewinnung des Silbers aus Erzen hat man, je nach der Art und dem Edelmetallgehalt der Erze, verschiedene Wege eingeschlagen.

Durch Zusammenschmelzen mit Blei oder silberhaltigem Bleiglanz erhält man aus Silber-Schwefelverbindungen das sog. silberhaltige Werkblei; dieses bildet sich dadurch, daß sich ein Teil des Bleies mit dem Schwefel zu PbS verbindet. Um aus dem Werkblei reines Silber darzustellen, sind mehrere Verfahren im Gebrauch, die zum Teil im wesentlichen darin bestehen, daß das Blei als niedriger schmelzendes Metall zuerst entfernt wird (Abstrich) und so silberreicheres Blei und schließlich Feinsilber erhalten wird (Pattinsonverfahren und Treibarbeit). Nach einem anderen Verfahren wird durch Zusammenschmelzen des Werkbleies mit Zink, Silber mit Zink gebunden und das Silber dann durch Destillation vom Zink getrennt (Parkerverfahren).

Wichtig für die Silbergewinnung sind die Amalgamationsverfahren. Dabei werden Erze, die freies Silber enthalten, mit Quecksilber behandelt, das mit dem Silber Amalgam bildet, so daß man dann durch Abdestillieren des Quecksilbers reines Silber erhält. Sulfide werden vorerst mit einem Chlorid (NaCl) behandelt, es bildet sich Silberchlorid, das durch Eisen reduziert und dann amalgamisiert wird. Im speziellen sind zu diesem Behufe eine ganze Reihe von Verfahren in Anwendung (s. die Literatur u. a. in dem schon mehrmals zitierten Buche von Kraut-Gmelin).

Eine Reihe anderer Verfahren führen auf verschiedene Weise zur Bildung von AgCl und fällen dann das metallische Silber aus der Lösung; z. B. durch Kupfer. Auch durch Säuren wird das Silber aus Kupfererzen ausgezogen.

Von großer Bedeutung ist auch die Silbergewinnung auf elektrolytischem Wege, die namentlich zur Abscheidung des Silbers aus Legierungen (wie sie bei den eben erwähnten Verfahren häufig gewonnen werden) weitgehendste Verwendung findet.

Alles so gewonnene Silber ist aber noch nicht ganz rein; das elektrolytisch gewonnene ist das reinste; die Verunreinigungen des letzteren erreichen nicht 1⁰/₀. Zur Erhaltung chemisch reinen Silbers bedient man sich einer Reihe von Methoden.

Man fällt es aus salpetersaurer Lösung als AgCl und reduziert das Chlorid. Über die Art und Weise der Reduktion gibt es eine sehr reiche Literatur, die zahlreiche Wege angibt. Einige seien hier angeführt. Kochen mit Kalilauge und Zucker. Nach Levöl,² Casaseca,³ F. Mohr,⁴ Bolley,⁵

¹⁾ R. Warrington, Phil. Mag. **24**, 503 (1844); N. JB. Min. etc. 1845, 117.

²⁾ Levöl, Berzelius' Jahresb. **25**, 186 (1846).

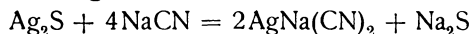
³⁾ Casaseca, C. R. **32**, 686 (1851).

⁴⁾ F. Mohr, Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. **66**, 65 (1848).

⁵⁾ Bolley, Jahresber. d. prakt. Pharmacie **18**, 384 (1849).

Th. Böttger,¹⁾ G. Brunner,²⁾ W. L. Hardin.³⁾ Um sehr reines (für Atomgewichtsbestimmungen geeignetes), Silber durch Zuckerreduktion zu erhalten gaben Th. W. Richards und R. C. Wells⁴⁾ folgendes Verfahren an: Man löst Silbernitrat in H₂O, fällt als Chlorid und reduziert in einer Silberschale mit NaOH- und Invertzucker. Das gut gewaschene reduzierte Silber schmilzt man auf reinem Kalk (CaO) oder Zuckerkohle (vor dem Gebläse). Das so erhaltene körnige Silber ist bereits sehr rein. Durch Elektrolyse kann man nun vollkommen reines Silber erhalten, indem in einer konzentrierten Silbernitratlösung das so geschmolzene Silber als Anode, reiner Silberdraht als Kathode angebracht wird. Es bilden sich schöne Kriställchen an der Kathode; man schmilzt dann auf CaO in Wasserstoff und dann im Vakuum. Eine andere Methode gaben in neuester Zeit G. D. Buckner und G. A. Hulet⁵⁾ und dann G. P. Bäseler und H. C. Chapin.⁶⁾

Wichtig für die Silbergewinnung ist das Cyanidverfahren, Cyanidlaugerei genannt. Es beruht im wesentlichen darauf, daß das sehr zerkleinerte Erz mit einer sehr verdünnten Lösung (ca. 0,25 % ig) von Cyannatrium behandelt wird. Es bildet sich dabei, wenn das Erz in der sulfidischen Form vorlag, nach der Gleichung:



und das Doppelcyanid geht in Lösung. War das Ag als solches im ungebundenen Zustand im Erz vorhanden, so verbindet es sich in gleicher Weise zu einem löslichen Cyanid. Aus dieser Lösung wird das Ag durch Zink ausgefällt, oder es kann elektrolytisch gewonnen werden. Während der Bildung von Cyanid aus dem Sulfid muß Luft in die Lösung gesaugt werden, da sonst in der obigen Reaktion ein Gleichgewichtszustand eintreten kann, der dann wieder zur Bildung von Ag₂S führen kann; durch den Luftsauerstoff wird das Na₂S zu Na₂SO₄ oxydiert.

Ein anderes Reduktionsverfahren zur Gewinnung reinen Silbers empfiehlt F. Mohr⁷⁾ als das beste: geschmolzenes AgCl wird mit Zn oder Fe in angesäuertem Wasser behandelt; nach erfolgter Reduktion schmilzt man mit Borax und Kaliumnitrat. Andere Verfahren rühren von N. Gräger,⁸⁾ A. Leibius,⁹⁾ O. Kuhn¹⁰⁾ her.

Durch Zersetzung des Silberchlorids auf galvanischem Wege erhält man reines Silber nach E. Priwoznik,¹¹⁾ G. Brunner,¹²⁾ Wandlesleben¹³⁾ und dem schon erwähnten Bolley.¹⁴⁾

¹⁾ Th. Böttger, Dingers Polyt. Journ. **136**, 158 (1855).

²⁾ G. Brunner, ebenda, **171**, 363 (1864).

³⁾ W. L. Hardin, Am. Journ. Chem. Soc. **18**, 993 (1896).

⁴⁾ Th. W. Richards u. R. C. Wells, ebenda, **27**, 475 (1905) und Z. anorg. Chem. **47**, 70 1905.

⁵⁾ G. D. Buckner u. G. A. Hulet, Transact. Am. Electrochem. Soc. **22**, 372 (1912).

⁶⁾ G. B. Bäseler u. H. C. Chapin, Z. anorg. Chem. **70**, 19 (1911).

⁷⁾ F. Mohr, Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. **66**, 65 (1848).

⁸⁾ N. Gräger, Neues Jahrb. f. Pharm. **29**, 9.

⁹⁾ A. Leibius, Ch. N. **21**, 253.

¹⁰⁾ O. Kuhn, Chem.-Ztg. **22**, 868 (1898).

¹¹⁾ E. Priwoznik, Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. **27**, 418 (1879); Dingers Polytechn. Journ. **235**, 117 (1880).

¹²⁾ G. Brunner, Mitteil. d. Berner Naturf. Ges. **224**; Jahresber. d. Chem. etc. **1852**, 422.

¹³⁾ Wandlesleben, Jahrb. prakt. Pharm. **25**, 102 (1852).

¹⁴⁾ Bolley, Schweiz. polyt. Z. **3**, 128 (1858).

Eine weitere Methode rührt von W. Gregory¹⁾ her. Das AgCl wird mit Kalilauge so lange gekocht, bis sich eine entnommene ausgewaschene Probe ohne Rückstand in Ammoniak löst. Der nun gut gewaschene oxydische Niederschlag wird erhitzt, bis er geschmolzen ist.

Durch Glühen des Chlorids mit CaO nach Gay-Lussac²⁾; mit Natrium- und Calciumcarbonat nach F. Mohr; mit Kolophonium nach F. Mohr; mit Holzkohle nach J. C. Wittstein³⁾ wird ebenfalls in mehr oder weniger modifizierter Art Silber erhalten.

Ein Verfahren zur *Reinigung von kupferhaltigem Silber* gab W. Wicke.⁴⁾ Die salpetersaure Lösung wird in der Wärme mit Natriumcarbonat gefällt, der Niederschlag durch Erhitzen mit Traubenzucker zu Ag und Ca₂O reduziert und aus dem gewaschenen Gemenge das Cu₂O durch heiße Ammoniumcarbonatlösung entfernt. Ein anderes Verfahren gab N. Gräger.⁵⁾

Nach J. Stas⁶⁾ kann man aus einer Lösung von AgNO₃ in Wasser 1 : 100 durch feinverteilten Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur Silber ausscheiden. Das so erhaltene metallische Silber reinigte J. Stas durch Digerieren mit wäßrigem NH₃ und durch Schmelzen mit Borax und Kaliumnitrat. Des Phosphors in der Form von unterphosphoriger Säure bedienten sich F. Mawrow und G. Mollow.⁷⁾ Diese Säure reduziert Chlorsilber allmählich und es scheidet sich das Metall zur Gänze aus. Durch K₈Fe₂(P₂O₇)₃ oder das entsprechende Na-Salz fällt P. Pascal⁸⁾ aus Ag-Lösungen Silber aus.

Durch Säureextraktion hat Gutzkow⁹⁾ aus kupfer- und bleihaltigem Silber in größeren Mengen reines Silber dargestellt. 30 kg wurden in konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, in 140—150 l auf 130° erhitzte H₂SO₄ eingegossen; es setzte sich PbSO₄ unlöslich ab; nun gießt man die Lösung ab und beim Erkalten scheidet sich Ag₂SO₄ ab; dieses kommt in ca. 150 l heißer Eisensulfatlösung; dann wäscht man das ausgefallene Silber und schmilzt es. Durch MgCO₃ fällt Wawrinsky¹⁰⁾ das Silber aus einer salpetersauren Lösung kupferhaltigen Silbers.

Vgl. über die Darstellung von reinem Silber noch u. a. K. A. Hofmann und D. Storm,¹¹⁾ Ch. Palmer und E. S. Bastin,¹²⁾ V. Kohlschütter und E. Eydmann,¹³⁾ V. Kohlschütter und E. Fischmann,¹⁴⁾ E. Vigouroux¹⁵⁾ u. a. m.

Über Darstellung reinen Silbers durch Elektrolyse vgl. man u. a. die

¹⁾ W. Gregory, Phil. Mag. **22**, 284 (1861).

²⁾ M. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. [2] **14**, 319 (1820).

³⁾ J. C. Wittstein, Jahresber. d. Chem. etc. 1848, 289.

⁴⁾ W. Wicke, Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. **98**, 143.

⁵⁾ N. Gräger, Dinglers Polytechn. Journ. **203**, 111.

⁶⁾ J. Stas, Bull. Acad. **10**, 233 (1860).

⁷⁾ F. Mawrow u. G. Mollow, Z. anorg. Chem. **61**, 96 (1909).

⁸⁾ P. Pascal, C. R. **146**, 862 (1908).

⁹⁾ Gutzkow, Moniteur scient. de Quesneville (Paris 1870), 128; Chem. ZB. 1870, 276.

¹⁰⁾ Wawrinsky, Dinglers Polytechn. Journ. 1874, 244.

¹¹⁾ K. A. Hofmann u. D. Storm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 1725 (1912).

¹²⁾ Ch. Palmer u. E. S. Bastin, Z. f. angew. Chem. **26** (1913).

¹³⁾ V. Kohlschütter u. E. Eydmann, Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. **398**, 5 und 45 (1913).

¹⁴⁾ V. Kohlschütter u. E. Fischmann, ebenda **387**, 100 (1912).

¹⁵⁾ E. Vigouroux, Bull. soc. chim. [4] **1**, 792 (1907).

Arbeiten von W. G. Wilcox,¹⁾ J. S. Hughes und J. R. Withoow,²⁾ V. Kohlschütter und H. Schacht³⁾ und V. Kohlschütter.⁴⁾

Eine große Anzahl von Arbeiten haben die Darstellung sog. schwarzen Silbers, das ist Darstellung durch dunkle Fällungen, sog. molekulares Silber, Schwammsilber und Silberpulver untersucht. Ebenso reichhaltig ist die Literatur über das sog. Spiegelsilber, das sind dünne Silberhäutchen, die früher vielfach für amorphes Silber gehalten wurden und wohl noch gehalten werden. Da heute die Existenz amorphes Silbers auch für die, die an einer Scheidung in kolloid und kristalloid festhalten wollen, sehr zweifelhaft geworden sein dürfte, kann wohl als allgemein angesehen werden: das Spiegelsilber ist metallisches Silber in feiner Verteilung.

Hier soll nur einiges über die Darstellung von Spiegelsilber mitgeteilt werden, über die gesamte Literatur dieses Gegenstandes und über das schwarze Silber siehe in den Handbüchern der Chemie, vor allem Gmelin-Kraut, Bd. V/II.

Die Bedingungen, die zum Erhalten von Silberspiegeln notwendig sind, haben am eingehendsten und zusammenfassendsten V. Kohlschütter und E. Fischmann⁵⁾ gegeben.

Erwähnt soll auch eine Publikation E. Lenks⁶⁾ sein, in der das Wichtigste über die Spiegelfabrikation zusammengestellt ist, die auch Briefe von J. v. Liebig über seine Spiegeldarstellung enthält.

Eine einfache Methode zur Darstellung eines Silberspiegels hat Kayser⁷⁾ gegeben: Man löst in 50 cm³ H₂O 10 g AgNO₃, gibt Ammoniak bis zu schwacher Opaleszenz hinzu und füllt zu 1 Liter Flüssigkeit auf. Daneben kocht man eine Lösung von 20 g Seignettesalz und 26 g Kandiszucker in 20 cm³ H₂O eine halbe Stunde lang und füllt ebenfalls auf einen Liter auf. Nun mischt man gleiche Mengen beider Flüssigkeiten, und gießt nach dem Filtrieren die Flüssigkeit rasch auf das Glas; nach 15—20 Minuten hat sich der Spiegel gebildet.

Nach D. Böttger⁸⁾ stellt man sich eine konzentrierte Lösung von 4 g AgNO₃ in Ammoniak her, gibt 1 g Ammonsulfat dazu und dann noch 350 cm³ H₂O. Dann stellt man folgende Lösung dar: 1,2 g reine Stärke oder auch Traubenzucker, gelöst in 350 cm³ H₂O wird mit 3 g Kalilauge versetzt. In ein Gemenge beider Flüssigkeiten zu gleichen Teilen kommt der zu versilbernde Gegenstand hinein; der Spiegel bildet sich in 10—15 Minuten. Ähnlich verfuhr Stenhouse.⁹⁾

Waren in diesen beiden Fällen Zuckerarten als Zusatz verwendet worden, so sind Methoden angegeben worden, bei denen Weinsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd, Hydrazinhydrat, Rautenöl, Pyrogallol verwendet wurde. Alle diese Verfahren sind bei V. Kohlschütter und E. Fischmann¹⁰⁾ angeführt. Auch Milchzucker fand Verwendung.

¹⁾ W. G. Wilcox, Journ. Phys. Chem. **13**, 386 (1909).

²⁾ J. S. Hughes u. J. R. Withoow, Am. Journ. Chem. Soc. **32**, 1571 (1910).

³⁾ V. Kohlschütter u. H. Schacht, Z. f. Elektroch. **19**, 172 (1913).

⁴⁾ V. Kohlschütter, ebenda **19**, 181 (1913).

⁵⁾ V. Kohlschütter u. E. Fischmann, Liebigs Ann. d. Chem. **387**, 88 (1912).

⁶⁾ E. Lenks, Z. f. angew. Chem. **28**, 2; auch Chem. ZB. 1915, I, 578.

⁷⁾ Kayser, Z. f. angew. Chem. 1890, 541.

⁸⁾ D. Böttger, Jahresber. f. Chem. 1885, 2110.

⁹⁾ Stenhouse, Phil. Mag. **26**, 233.

¹⁰⁾ V. Kohlschütter u. E. Fischmann, l. c.

Andere Methoden siehe bei L. Houllévigüe,¹⁾ R. Lohnstein,²⁾ G. Rümelin,³⁾ V. Kohlschütter und A. Noll.⁴⁾

Die verschiedenen Eigenschaften der auf mannigfache Weise erhaltenen künstlichen Silberarten haben eingehend V. Kohlschütter und E. Eydmann⁵⁾ untersucht und miteinander verglichen. Außer dem spezifischen Gewichte, das bereits S. 128 wiedergegeben ist, haben sie die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd untersucht und gefunden, daß sie bei $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{CO}}$, $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2}$ und $\text{Ag}_{\text{Ald.}}$ am stärksten, $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}$ 350 bedeutend geringer ist, besonders dann, wenn man die Anfangsgeschwindigkeit der Katalyse in Betracht zieht. (Bezeichnungsart siehe S. 128). Sie führen diese Unterschiede vor allem auf die Lockerheit zurück. Sie bezeichnen als „Lockerheit“ ein Maß der Porosität, das man aus dem Verhältnis des vom Silber eingenommenen Raumes zum Volumen des darin enthaltenen Silbers erhält. Wenn man ihn für kompaktes Silber gleich 1 annimmt, so erhält man ansteigend geordnet folgende Reihe an Präparaten verschiedener Korngrößen:

„Mittlere“ Fraktion	„Grobe“ Fraktion
1. AgSO_3H_2 4,03	6. Ag_{AgNO} 6,51
2. Ag_{Stas} 7,74	7. Ag_{Stas} 6,80
3. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2}$ ⁶⁾ 8,01	8. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2}$ 7,00
4. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2}$ 9,32	9. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{CO}}$ 8,54
5. $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{CO}}$ 13,76	10. $\text{Ag}_{\text{Ald.}}$ 9,45
	11. $\text{Ag}_{\text{mol I}}$ 10,80
	12. $\text{Ag}_{\text{mol II}}$ 15,67

AgSO_3H_2 ist durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine verdünnte Silbernitratlösung erhalten worden. Über 2—11 siehe bei Dichte S. 128. $\text{Ag}_{\text{mol I}}$ wurde aus Chlorsilber, wie ebendort angegeben, erhalten, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet; $\text{Ag}_{\text{mol II}}$ wurde in gleicher Weise aus Chlorsilber erhalten, nur dann in konz. Ammoniak digeriert und das zu feinem Pulver zerfallene Silber im Vakuum auf dem Wasserbade getrocknet.

Dann wurde der Einfluß der Temperatur auf die verschiedenen Silberpulver untersucht und wesentlich die Erscheinung des Sinterns studiert und gefunden, daß namentlich Verlauf und Betrag der Sinterung sehr verschieden nach der Gewinnungsart des Silbers sind. Die auf nassem Wege dargestellten Silberarten sintern nach den Untersuchungen von V. Kohlschütter und E. Eydmann schon bei 200° deutlich, die auf trockenem Wege dargestellten $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2}$, $\text{Ag}_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{CO}}$ beginnen erst bei 300° zu sintern, stärker tritt diese Erscheinung aber erst bei 350° ein. Das durch Zersetzung von Ag_2O oder Silbercarbonat erhaltene sintert ebensowenig, wie die kristallisierten auf wässrigem Wege oder durch sekundäre Umwandlung erhaltenen Präparate. Letzteres ist wohl ohne weiteres verständlich, da Sinterung chemisch einfacher Körper eben eine Dispersitätsgraderniedrigung ist und kristallisiertes Silber eben ohnedies einen niederen Dispersitätsgrad besitzt.

¹⁾ L. Houllévigüe, C. R. **149**, 1368 (1909).

²⁾ R. Lohnstein, Physikal. Ztschr. **10**, 672 (1909).

³⁾ G. Rümelin, ebenda, **13**, 1222 (1912).

⁴⁾ V. Kohlschütter u. A. Noll, Z. f. Elektroch. **18**, 426 (1912).

⁵⁾ V. Kohlschütter u. E. Eydmann, Ann. d. Chem. **398**, 1 (1913).

⁶⁾ Bei höherer Temperatur reduziert.

Darstellung von Silberkristallen. Für die Mineralogen war es wichtig, nicht nur kristallisierte Niederschläge, sondern Kristalle zu erhalten. Daß sich das geschmolzene Silber allmählich in gröber kristallines umwandelt, ist schon eingangs hervorgehoben worden.

Schöne Kristalle erhält man beim Schmelzen im großen, bei der Treibarbeit in Höhlungen der erstarrten Masse. Solche beschrieb W. C. Fuchs¹⁾ und J. F. L. Hausmann.²⁾

Schöne und große Kristalle kann man auch durch Elektrolyse erhalten; so beschrieb H. Dauber³⁾ einen 3 mm großen Kristall in der Diamantform, der sich auf diese Weise aus einer konzentrierten und stark sauren Lösung von Silbernitrat gebildet hatte.

Hübsche und größere Kristalle erhielt G. vom Rath,⁴⁾ die er auch messen konnte, durch Ulrich zur Untersuchung, sie wurden bei einem Versuche mit Hilfe des elektrischen Stromes aus unreinem, güldischem Silber, Silber und Gold rein abzuscheiden erhalten; der Hauptteil des Silbers hatte sich in dendritischer Form ausgebildet, daneben waren aber auch Kristalle bis zu 7 mm Größe entstanden.

Nach Riban⁵⁾ scheidet sich, wenn man Silbernitrat in evakuierter zugeschmolzener Röhre bei Gegenwart von Wasser erhitzte, das Silber in Kristallen ab.

Silber erhält man auch nach L. Wöhler,⁶⁾ wenn Silber in einer mit H₂O überschichteten Lösung von konzentriertem Silbernitrat stehen gelassen wird, in dendritischer Form.

Nach W. Haidinger⁷⁾ stellt ein vor dem Lötrohre bei der Reduktion erhaltenes Korn einen einheitlichen Kristall dar.

In neuerer Zeit haben G. D. Buckner und G. A. Hulet⁸⁾ ein (sehr umständliches) Verfahren beschrieben, um ganz reine Kristalle mit KOH und Zucker und mit Reinigung durch Ammoniumformiat zu erhalten.

Teilweise haben W. A. Kahlbaum, K. Roth und P. Siedler⁹⁾ bei ihrer Darstellung von reinem Silber durch Destillation auch Silberkristalle erhalten, die sie auch kristallographisch untersucht haben.

V. Kohlschütter und E. Eydmann¹⁰⁾ erhielten Silberkristalle durch Zersetzung von Silbernitrit. Das Nitrit wurde in der S. 129 (bei Dichte) angegebenen Weise erhalten und durch Erhitzen im Vakuum oder im Kohlendioxidstrom, das nur so lange dauerte, als sich nitrose Dämpfe bildeten, Silber erhalten. Bei 200° begann die gesinterte Masse zu schmelzen und in der Schmelze war das Silber in Gestalt weißer, glänzender Blättchen enthalten, und konnte durch Wasser und verdünntes Ammoniak herausgelöst werden. Es fanden sich darin schön ausgebildete, größere Kristalle, die nach Ansicht

1) W. C. Fuchs, *Künstliche Min.* 1872, 15.

2) J. F. L. Hausmann, *Mineral.* 1847, 29.

3) H. Dauber, *Ann. Chem. Pharm.* **78**, 68 (1851).

4) G. vom Rath, *Z. Kryst.* **12**, 545 (1887).

5) Riban, *C. R.* **93**, 1023 (1881).

6) L. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **85**, 253.

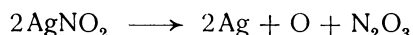
7) W. Haidinger, *J. k. k. geol. R.A.* **1**, 180 (1850).

8) G. D. Buckner u. G. A. Hulet, *Trans. Am. Elektrochem. Soc.* **22**, 372 (1912).

9) W. A. Kahlbaum, K. Roth u. P. Siedler, *Z. anorg. Chem.* **29**, 272 (1902).

10) V. Kohlschütter u. E. Eydmann, *Ann. d. Chem.* **398**, 1 (1913).

von V. Kohlschütter und E. Eydmann durch einen Sekundärprozeß entstanden, indem das wahrscheinlich nach



primär in feiner Verdünnung entstandene Silber im geschmolzenen AgNO_3 in Kristalle umgewandelt wird.

Sie erhielten auch aus „amorphem“ Silberpulver anderer Herkunft beim Erhitzen unter geschmolzenem Silbernitrat in 3 Stunden auf 220° gut ausgebildete Kristalle. —

Auch darin erblicke ich einen Beweis, daß die sog. amorphen Silberarten kristallisiertes Silber in feiner Verteilung sind, und daß durch Erhitzung ev. unter Einwirkung von Schmelzmitteln eine Erhöhung des Dispersitätsgrades eintritt, die zur Bildung erkennbarer Kristalle führt.

In neuester Zeit hat C. Choudri¹⁾ Silberkristalle auf folgende Weise erhalten: auf schwammiges, durch Glühen aus Silbertartrat gewonnenes Silber wird Salpetersäure (1,42) bei gewöhnlicher Temperatur einwirken gelassen. Die niederen Stickstoffoxyde müssen durch Kochen der Salpetersäure mit Harnstoff zuerst aus dieser entfernt werden. Nach 2 Wochen erhält man lange, nadelförmige, reguläre Silberkristalle. Zuerst bildete sich Silber in Form sehr dünner Nadeln, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen.

Haarsilber. Von Bedeutung für die Vorkommen in der Natur sind die zahlreichen Versuche, die zur Darstellung von Haarsilber angestellt wurden. Sie gingen von der Tatsache aus, daß das haarförmige Silber in der Natur am häufigsten mit oder auf Schwefel-Silberverbindungen, meist Argentit (Ag_2S) vorkommt. (Siehe unten bei Genesis.)

Als erstes findet man bei Schreiber²⁾ die Angabe, daß Henckel beobachtete, daß bei mäßigem Erhitzen aus Silberglanz gediegenes Silber in feinen Härchen hervorwächst. Später stellte G. Bischof³⁾ Versuche an, um Bildungsweisen nachzuahmen, deren sich auch die Natur bedient haben könnte. Er fand, daß bei ca. 400° (der Schmelztemperatur des Zinks) durch Einwirken von Wasserdampf auf gefälltes Schwefelsilber, das letztere reduziert werde, und sich baum-, moos- und drahtförmige Gestalten bildeten. Auch beim Erhitzen von Schwefelsilber, das nicht ganz mit Schwefel gesättigt war, sah er, als er es auf ca. 500° erhitzte und dann unter Luftzutritt erkalten ließ, Silberfäden aus der Masse herausdringen. Spätere Versuche, die C. F. Plattner⁴⁾ anstellte, zeigen, daß schon bei niedrigen Temperaturen diese Reaktion vor sich geht; er erhielt bei Überleiten von Luft schon bei Temperaturen zwischen 110 und 120° Haarsilber. F. A. Moesta⁵⁾ erhielt bei der Einwirkung von Wasserdampf schon bei 100° diese Reduktion und betont gegenüber G. Bischof, daß nicht die dem Wasserdampf beigemengte atmosphärische Luft die Reaktion hervorrufe, denn er fand, daß die dann kondensierten Wasserdämpfe Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure enthielten. F. A. Moesta, der leider nur die Resultate seiner Versuche ohne nähere Angaben veröffentlichte, betonte, daß

¹⁾ C. Choudri, Journ. Am. Chem. **37**, 2037 (1915); nach Chem.-Ztg. Cöthen **40**, 390 (1916).

²⁾ Schreiber, Journ. de phys. 1874, 385.

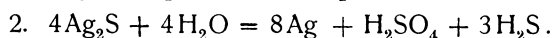
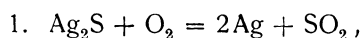
³⁾ G. Bischof, Pogg. Ann. **60**, 285 (1843).

⁴⁾ C. F. Plattner, Die metallurgischen Röstprozesse. Freiberg 1856, 148.

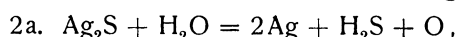
⁵⁾ F. A. Moesta, Über das Vorkommen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Silbers in der Natur. Marburg 1870, 39.

die Reaktion am kräftigsten bei künstlichem Schwefelsilber erfolgt und daß sie sehr von der Temperatur abhängig sei. Bei Glühhitze erhielt er außer den baum-, moos- und drahtförmigen Gestalten nach 5—6 stündiger Einwirkung kompaktes gediegenes Silber bis zu 1 g Gewicht. Aus den Angaben F. A. Moestas geht als sicher allerdings nur hervor, daß bei 100° Zerlegung des Schwefelsilbers eintritt; ob er Haarsilber selbst bei dieser Temperatur erhalten hat, geht aus seinen Angaben nicht sicher hervor.

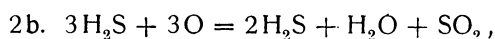
Die angeführten Versuche gingen also nach folgenden Reaktionsschemen vor sich:



Letztere Gleichung kann man auch in der nachfolgenden Weise darstellen:



durch weitere Oxydation kann sich dann gebildet haben:



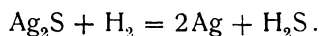
woraus dann weiter entstanden ist:



daneben kann sich auch H_2SO_4 gebildet haben. Letztere Formen der Gleichung nahm J. H. L. Vogt (siehe unten S. 166) an.

Daß auch Wasserstoff diese Reaktion herbeiführt, haben E. B. Münster¹⁾ und J. Margottet²⁾ gezeigt. Letzterer führte die Reduktion von Schwefel-, Selen-, und Tellurverbindungen des Silbers durch, und erhielt fadenförmige Gebilde. Daß es sich bei allen diesen Versuchen nicht um eine bloße Zersetzung von Silbersulfid handelt, sondern daß damit eine Umgestaltung des reduzierten Silbers zu den beschriebenen haar- usw. -förmigen Gebilden verbunden sei, betonte später A. Liversidge.³⁾ Sehr schönes Haarsilber erhielt er bei 200—400° in der Muffel aus geschmolzenem Silbersulfid, wobei er das Wachstum der Fäden schon nach einigen Minuten deutlich beobachten konnte. Die Oberfläche des Schwefelsilbers blieb scheinbar unverändert. A. Liversidge nannte diese Bildung Thermoreduktion. Aber auch aus AgCl bei Temperaturen unterhalb des Silberschmelzpunktes erhielt er im Wasserstoffstrom feine Härchen metallischen Silbers.

W. M. Hutchings⁴⁾ (die Untersuchungen von J. Margottet, A. Liversidge und W. M. Hutchings sind gleichzeitig) erhielt moosartige Gebilde aus Ag_2S durch Einwirkung von Wasserdampf, durch starkes Erhitzen an der Luft und gleich J. Margottet bei Einwirkung von Wasserdampf. Letztere Reaktion kann man sich nach dem Schema deuten:



Später untersuchte diese Bildungsart L. Opificius⁵⁾; er erhielt durch Erhitzen von gepulvertem Schwefelsilber im Wasserstoffstrom eine Masse dünner Här-

¹⁾ E. B. Münster, Om hytteproduktet sten. archiv. f. Math. og. Natur v. Kristiania 1876, 350; zitiert nach J. H. Vogt, Z. prakt. Geol. 7, 113 (1899).

²⁾ J. Margottet, C. R. 85, 1142 (1877).

³⁾ A. Liversidge, Ch. N. 35, 68 (1877); Z. Kryst. 3, 112 (1879).

⁴⁾ W. M. Hutchings, ebenda S. 117.

⁵⁾ L. Opificius, Chem.-Ztg. 12, 649 (1888).

chen, aus dickeren Stücken Ag_2S aber bis zu 3 mm starke Fäden. Er wies darauf hin, daß man auf diese Weise gefälschte Sammlungsstufen von Haar- und Drahtsilber erzeugen kann, indem man Schwefelsilber in Vertiefungen von Gesteinen oder Mineralen, die als Träger derartiger Bildungen in der Natur gelten können, bringt und diese Steine dann im Porzellantiegel im Wasserstoffstrom erhitzt. Die Fäden wachsen dann aus dem Stein heraus und mit ihm fest zusammen.

Über die Haarbildung usw. vgl. aus der älteren Literatur auch bei Gurlt,¹⁾ C. v. Leonhardt²⁾ und J. Regnault,³⁾ T. A. Readwin⁴⁾ und J. H. Collins,⁵⁾ J. H. Gladstone,⁶⁾ Patera.⁷⁾

Später haben Friedrich und Leroux⁸⁾ die Zersetzung von Schwefelsilber näher untersucht. Sie fanden, daß Haarsilber sich künstlich nicht bei niedrigen Temperaturen aus natürlichem Silbersulfid bildet, sondern nur dann, wenn es teilweise zuerst abgeröstet war. Wohl aber erhielten sie aus künstlichem Silbersulfür, das kleine Mengen gediegenen Silbers enthielt, derartige Gebilde bei Temperaturen über 180° . Sie erhitzen auch Schiffe von Schwefelsilber, das metallisches Silber eingebettet enthielt und beobachteten unter dem Mikroskop, daß die eingelagerten Silberkristalle zunächst scharfe Grenzen erhielten und aus dem Schliff heraustreten, worauf an einzelnen Punkten plötzlich, ohne daß man eine allmähliche Entstehung hätte beobachten können, Fäden entstanden, die beim Fortschreiten der Erhitzung stoßweise wuchsen und sich wurmartig krümmten. Die Fäden hatten einen Durchmesser von Bruchteilen eines Millimeters bis zu 1 mm und erreichten eine Länge bis zu 1 cm. Die Haarsilberbildung war am reichsten am Rande des Schliffes. Sie folgern daraus, daß zur Bildung von Haarsilber die Entstehung metallischen Silbers Hauptbedingung sei. Friedrich und Leroux fanden auch, daß das Silbersulfür beim Bestrahlen mit Sonnenlicht oder Bogenlicht zersetzt wird, wobei sich pulveriges Silber bildet. Wenn man das Sonnenlicht durch Linsensysteme konzentriert, tritt diese Zersetzung schon nach wenigen Sekunden ein.

Die meisten Angaben der bisher erwähnten Forscher hat in neuerer Zeit O. Mügge⁹⁾ nachgeprüft und zahlreiche Experimente angestellt. Nach seinen Beobachtungen beginnt die Silberbildung aus Schwefelsilber im H-Strom bei 180° , wird aber beträchtlich erst bei ca. 300° . Die Härchen beginnen dort zu erscheinen, wo die das Stück haltende Pinzette einen ganz schwachen Druck ausübte.¹⁰⁾ Im Gegensatz zu Friedrich und Leroux ergab sich kein Unterschied zwischen künstlichem und natürlichem Schwefelsilber. Zwischen Erhitzen in der Luft und im Wasserstoffstrom war kein wesentlicher Unterschied festzustellen. Sogar völliger Ausschluß von Luft, Wasserstoff und Wasserdampf verhinderte die Bildung von Haarsilber durchaus nicht gänzlich.

¹⁾ Gurlt, Pyrogene künstliche Mineralien. Freiburg 1857, 10.

²⁾ C. v. Leonhardt, Hüttenerzeugnisse. Stuttgart 1858, 368.

³⁾ J. Regnault, Erdmanns Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie 11, 389.

⁴⁾ T. A. Readwin, Chem. N. 35, 144, 186 (1877) und Min. Mag. 5, 158; 7, 228.

⁵⁾ J. H. Collins, Chem. N. 35, 154 (1877).

⁶⁾ J. H. Gladstone, Chem. N. 26, 109.

⁷⁾ Patera, Jahresber. ü. d. Fortschritte der Chemie etc. 1888, 656.

⁸⁾ Friedrich u. Leroux, Metallurgie-Zeitschr. 3, 361 (1906).

⁹⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc 1913, II, 1.

¹⁰⁾ Daß nicht der Pinzettenstahl einwirkte, bewies, daß Aufspießen des Stückes auf eine Stahlnadel ohne Wirkung blieb.

So zeigte ein Stück Silberglanz von 4,977 g nach 5 Minuten Erhitzung im Kohlensäurestrom schon ein Mattwerden angeschliffener Flächen; nach 3 Stunden hatte sich entlang dem CO_2 -Strom ein gelblicher Beschlag von Schwefel gebildet, einige feine Silberfäden waren entstanden und 0,022 g waren verloren gegangen.

Nachprüfung der Versuche von F. A. Moesta hatten ein negatives Resultat.

Nach O. Mügge scheint selbst bei hohen Temperaturen nicht nur ein Zerfall, sondern eine Neubildung von Ag_2S vor sich zu gehen. Es bilden sich aber auf dem Silberglanz nicht nur Haare, sondern auch Kegelchen mit konzentrischen Streifen parallel ihrer Basis, flache Warzen und Überzüge; alle deuten aber auf flüssigen oder breiartigen Zustand des Silbers. Er kommt zu dem Schlusse, daß das gediegene Silber erst durch die Zersetzung des natürlichen oder künstlichen Silbersulfürs bei höherer Temperatur entsteht, bei Gegenwart von O oder H, in geringen Mengen aber auch durch bloße Dissoziation.

Die Zerlegung des Schwefelsilbers durch Belichtung, wie sie zuerst Friedrich und Leroux angaben, konnte O. Mügge durch eigene Versuche bestätigen.

Zu gleicher Zeit untersuchten die Bildung des Haarsilbers V. Kohlschütter und E. Eydmann¹⁾ und versuchten durch Untersuchung charakteristischer Fälle diejenigen Faktoren zu ermitteln, die die Erscheinungsformen der Stoffe bestimmen und eine Erklärung des allgemein bekannten Phänomens zu geben. Sie arbeiteten nur mit künstlichem Schwefelsilber. Die Resultate, die sie durch Einwirkung von O, H_2O in Dampfform und H erhielten, decken sich mit denen O. Mügges und den früheren im allgemeinen. Sie untersuchten dann aber die Reduktion durch Metalle. Schwefelsilber im Glühröhr erhitzt, in die Mitte ein blanker Kupferdraht gesteckt, ergab um den Draht herum einen Kanal mit Silberhaaren angefüllt, die alle nach dem Kupfer zu gewachsen waren und an ihm mit den Spitzen festhingen. Mit Al war die Wirkung geringer, mit Pt blieb sie vollkommen aus, während ein Ag-Draht Haarsilber ergab.

V. Kohlschütter und E. Eydmann erhitzen das Sulfid im Vakuum auf $260\text{--}280^\circ$, wobei sich Haare bildeten. Als sie Sulfid, mit einem Kupferblech bedeckt, auf 400° erhitzen, überzog sich dieses mit schwarzem Kupfersulfid und es entstanden Silberhaare. Bei einem Versuch wurde das Sulfid in einem langen Schiffchen mit 3 Streifen von Kupfer-Silber-Platinblech bedeckt, der Rest unbedeckt gelassen. Nach halbstündigem Erhitzen auf 400° war unter dem Platin und an den unbedeckten Stellen auch mit dem Mikroskop keine Silberabscheidung zu sehen; das Cu war stahlschwarz und unter ihm eine Menge Silberhaare entstanden. Beim Ag-Blech hatten sich einige Haare gebildet. Damit ist wohl der Beweis erbracht, daß die einfache Dissoziation Haarsilber liefert. Die umgewandelte Menge wird dann größer, wenn man für Bindung des Schwefels sorgt, und das geschieht eben durch das Metall Kupfer (Kupfersulfid hat die kleinste Schwefeltension unter den benutzten Metallen). Aber der Versuch mit Silberblech hat gezeigt, daß sich Silbersulfid ebenso sehr bildet als wie zersetzt.

¹⁾ V. Kohlschütter u. E. Eydmann, Ann. d. Chem. **390**, 340 (1912).

Das Phänomen der Haarbildung selbst versuchen V. Kohlschütter und E. Eydmann in folgender Weise zu erklären. Silbersulfid besitzt die Fähigkeit, in einem — wenn auch geringen — Grade ohne Zersetzung zu verdampfen; dadurch unterscheidet sich das Schwefelsilber von allen anderen ähnlichen Verbindungen, die sich früher zersetzen als verflüchtigen. Das Metall ist, während es aus der Verbindung austritt, noch in einem dem molekularen Zerteilungsgrade des Dampfes entsprechenden intermediären Zustand, also gleichsam gasförmig bei niedriger Temperatur, ein „Pseudogaszustand“. Aus diesem Zustand geht das Silber in Zustände größerer Verdichtung über. V. Kohlschütter und E. Eydmann glauben, daß das Silber sich aus dem schwer, aber nicht unverdampfbar Schwefelsilber am leichtesten an Stellen niederschlägt, an denen schon eine Spur von Silber vorhanden ist, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei ihren Versuchen, daß vor der Haarbildung immer kleine Silberpünktchen entstehen, an den Stellen, wo sich dann die Haare in Massen ansetzen, so daß das niedergeschlagene Metall gleichsam als Keim für die weitere Kondensation wirkt. Die weitere Silberabscheidung erfolgt dann unter den zuerst abgesetzten Teilchen, indem von der Seite des Sulfides her neues Material untergeschoben wird; so wird es allmählich emporgehoben, und zwar nicht von allen Seiten gleichmäßig, wodurch Krümmungen und Schraubungen in den länger werdenden Fäden auftreten.

Dieses verschiedene Verhalten des Schwefelsilbers, verschieden von den anderen Silberverbindungen, wie Chlorid, und anderen Halogenverbindungen, besteht auch vornehmlich darin, daß es allein aus seinem ursprünglich amorphem Zustand bei höheren Temperaturen, nach G. Spring¹⁾ im Vakuum schon bei 267° in ein kristallisiertes Produkt übergeht. Diese Umwandlung setzt einen hohen Dampfdruck, also eine merkliche Verflüchtigung der unzersetzten Verbindung voraus. Allerdings geben V. Kohlschütter und E. Eydmann zu, daß ihnen eine Verflüchtigung bei den für die Haarsilberbildung entsprechenden Temperaturen auch im hohen Vakuum nicht gelungen ist, doch ließ es sich im S-Dampf und bei noch tieferen Temperaturen im Dampf von Quecksilbersulfid sehr rasch zu größeren Kristallen umkristallisieren, was man durch gesteigerte Verflüchtigung erklären kann.

Siehe über diese Theorie bei Genesis S. 167.

Auch auf wässrigem Wege kann sich nadelförmiges Silber bilden; so gab E. Masing²⁾ an, durch Einwirkung von Pyrit auf eine Silberlösung nadelförmige Gebilde von Silber erhalten zu haben, es bleibe allerdings dahingestellt, ob diese mit dem Moos- usw. Silber zu identifizieren sind.

Vorkommen und Entstehung.

Gediegenes Silber kommt in erster Linie auf Gängen in kristallinen Schiefen, besonders im Gneis vor. Aber auch in Eruptivgesteinen tritt es auf und manche Silberlager finden sich in Sedimenten. Überhaupt scheint Silber in feiner Verteilung weit verbreitet zu sein.

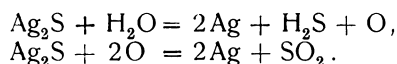
Von den Silberlagerstätten in kristallinen Schiefen ist vor allem das Vorkommen von Kongsberg in Norwegen bekannt geworden und über die Entstehung des Silbers dortselbst sind mehrere Ansichten geäußert worden und

¹⁾ G. Spring, Z. phys. Chem. **18**, 553 (1893).

²⁾ E. Masing, Jahresber. ü. d. Fortschritte d. Chem. etc. 1889, 3.

der größte Teil der im folgenden zusammengestellten Ansichten über die Genesis des Silbers hat seinen Grund im Studium vom Kongsberger Vorkommen.

G. Bischof¹⁾ fand, daß man metallisches Silber aus Schwefelsilber erhält, wenn heiße Wasserdämpfe oder heiße Luft darüber geleitet werden; er glaubte auch, daß das gediegene Silber der Natur vielfach auf diese Weise entstanden sei; also Silber-Schwefelverbindungen sind nach G. Bischof das primäre Erz des gediegenen Silbers. Dieser Prozeß kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

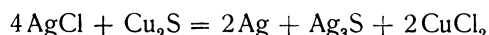


Nach E. B. Münster²⁾ und J. Margottet³⁾ kann auch Wasserstoff dieselbe Wirkung ausüben. Nach G. Bischof liegt die Temperatur dieser Bildung zwischen 450 und 500°.

In ähnlicher Weise arbeiteten A. Liversidge⁴⁾ und C. F. Plattner,⁵⁾ doch ist die von ihnen angewandte Temperatur noch niedriger als 200—400°, C. F. Plattner wendete sogar mit Erfolg bei einigen seiner Versuche 120° an. F. A. Moesta erhielt ähnliche Resultate schon bei 100°, wobei er Wasserdampf verwendete. Namentlich zur Bildung des draht- und moosförmigen Silbers wird eine solche Bildungsweise angenommen. Über diese Versuche ist im vorstehendem Kapitel der Wichtigkeit für das natürlich vorkommende Silber entsprechend ausführlich berichtet worden.

Aber auch eine primäre Bildung von Silber wird als wahrscheinlich angenommen. Namentlich ältere Autoren halten Lateralsekretion als Bildungsbedingung, weil das Auftreten des Kongsberger Silbers an die Fahlbänder geknüpft ist.

Durocher⁶⁾ brachte die Silberbildung von Kongsberg mit dem Umstand in Zusammenhang, daß alle Sulfide und Arsenide Chlorsilber zerstören nach der Gleichung:



Nach Chr. A. Münster⁷⁾ ist Lateralsekretion aber unwahrscheinlich, da sie unerklärt läßt, warum die Lösungen gerade die Fahlbänder anreicherten. Auch das Fehlen von Chlor enthaltenden Mineralien in Kongsberg spricht nach Chr. A. Münster gegen Durochers Ansicht. Diesen letzteren Einwurf Chr. A. Münsters halte ich für durchaus ungerechtfertigt, weil die Wahrscheinlichkeit, daß die Chloride von den Lösungen zur Gänze fortgeführt wurden, sehr groß ist.

Chr. A. Münster hat sich dann noch eingehend mit der Entstehung der Silberlager und besonders des gediegenen Silbers von Kongsberg beschäftigt. Die Kongsberger Silbererz führenden Gänge durchschneiden die Fahlbänder

¹⁾ G. Bischof, Pogg. Ann. **60**, (1843); Chem. Geol. 1866, III, 856 ff.

²⁾ E. B. Münster, Arch. f. Math. og Nat. Christiania 1876, 330.

³⁾ J. Margottet, C. R. **85**, 1142 (1877).

⁴⁾ A. Liversidge, Ch. N. **35**, 68 (1877).

⁵⁾ C. F. Plattner, Die metallurgischen Röstprozesse Freiberg 1856, 148.

⁶⁾ Durocher, zitiert nach Chr. A. Münster und P. Krusch; siehe das folgende Zitat.

⁷⁾ Chr. A. Münster, Vidensk. I. math. nat. 1894 Christiania; nach P. Krusch, Z. prakt. Geol. **4**, 93 (1896).

und sind dort silberhaltig, wo das Nebengestein metallhaltig ist, während die Gänge außerhalb der Fahlbänder taub sind. Chr. A. Münster erklärte diese Erscheinung durch elektrolytische Prozesse; die Kiesbänder haben nach ihm als Stromleiter gedient. Die Lösung, die der elektrolytischen Zersetzung unterworfen wurde, enthielt nach ihm das Silber als Carbonat (Ag_2CO_3). Chr. A. Münster denkt an das ehemalige Vorhandensein von Kalksteinen, die Silberkiese enthalten haben, und die durch Kohlensäure enthaltende Wässer aufgelöst worden sind. Diese Silbercarbonat führenden Wässer können nun das Silber (und die dasselbe begleitenden Gangmineralien) auf den Spalten infolge elektrolytischer Vorgänge, teils aber durch Einwirkung der Sulfide — also ähnlich wie es Durocher annimmt — auf die Silberlösungen absetzen. Daneben wirken aber auch verwesende Substanzen, die Schwefel enthalten und führen zur Bildung von Silberglanz. Auf das wenig Wahrscheinliche dieser Hypothese, was die Genesis der Lösung betrifft, wies A. Bergeat¹⁾ hin, während er sich der Theorie von der Wirksamkeit galvanischer Ströme anschließt.

Nach J. H. L. Vogt²⁾ sind in Kongruenz mit den erwähnten von G. Bischof ausgehenden Ansichten die Haar-, Moos-, Draht-, Blechsilber genannten Ausbildungsformen des gediegenen Silbers durch Reduktion aus Silberglanz und anderen Silbererzen entstanden. Er macht darauf aufmerksam, daß Silberglanz in vielen Fällen mit einer dünnen Haut von gediegenem Silber überzogen ist. Dagegen hält er das untergeordnete vorkommende kristallisierte Silber — besser ausgedrückt in ausgebildeten Kristallen vorkommende Silber — für primärer Natur, als aus Lösungen direkt abgeschieden. Für die Bildung des primären Erzes, also Silbersulfid und gediegenes Silber, nimmt J. H. L. Vogt die Ascension der Lösungen an.

J. H. L. Vogt gibt auch eine Übersicht über die Paragenesis und Altersfolge der Kongsberger Silbermineralien (s. später bei Argentit).

Zu diesen Ausführungen sei bemerkt, daß, wie J. H. L. Vogt nachwies, manches für ascendierende Lösungen spricht, so das Auftreten von Eruptivgesteinen; dennoch möchte ich die Möglichkeit der Bildung durch Lateralsekretion nicht völlig von der Hand gewiesen wissen. Namentlich manche neuere chemische Untersuchungen — so die von R. E. Liesegang — haben dargetan, daß die Lateralsekretion viele Erscheinungen zu erklären vermag und daß in neuerer Zeit diese Theorie wieder vielfach Anwendung findet. Jedenfalls muß festgestellt werden, daß, wenn auch nichts für Lateralsekretion direkt spricht, doch auch nichts dagegen spricht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Kongsberger Silbererze der Hauptsache nach aus gediegenem Silber, das aus Sulfid sekundär hervorgegangen ist, und aus wahrscheinlich primärem Silbersulfid und gediegenem Silber besteht. Über den Ursprung der Silberlösungen sind die Meinungen geteilt und Ascension, wie Lateralsekretion können die Ursache gewesen sein. Ebenso ist das in Lösung befindliche Silbersalz nach einer Ansicht Carbonat, nach der anderen Chlorid.

In den Erzgängen von Choñarcillo und in Atacama, die Silberhalogene führen, kommt neben Chromsilber, Jod- und Bromsilber auch in ziemlichen

¹⁾ A. Bergeat im Referat der Arbeit des Chr. A. Münster in Z. Kryst. **30**, 667 (1899).

²⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. geol. **7**, 113 und 177 (1899).

Mengen gediegenes Silber vor. Fr. A. Moesta,¹⁾ der diese Lagerstätte näher untersuchte und die Bildung der Halogene auch experimentell studierte, gibt für die derartigen Bildungen auf Grund der Naturbeobachtungen und Experimentalerfahrungen folgendes Reaktionsschema:



In neuerer Zeit sind aber, wie S. 160 – 164 ausführlich geschildert wurde, die Versuchsbedingungen zur Darstellung draht-, haar-, moosartigen usw. Silbers — und das sind die meisten Vorkommen gediegenen Silbers — auf die die meisten der vorstehenden Ansichten über die Silbergenese gegründet sind, nachgeprüft worden und namentlich die für die Verhältnisse in der Natur so wichtig scheinenden Versuche von C. F. Plattner und Fr. A. Moesta haben sich als anscheinend nicht reproduzierbar erwiesen, so daß heute ihre Gültigkeit sehr in Frage steht. Demgegenüber stehen aber wieder Beobachtungen von T. A. Reedwin²⁾ und J. H. Collins,³⁾ die auch O. Mügge⁴⁾ mitteilt, wonach aus Silberglanz hervorgegangene und hervorragende Silberdrähte bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb eines Jahres in der Sammlung gewachsen sind. Auch die Beobachtung W. Hittorfs,⁵⁾ daß, wenn ein Strom eines Greveschen Elementes Schwefelsilber durchfließt, bei gewöhnlicher Temperatur gediegenes Silber entsteht und ferner desselben Forschers Beobachtung, daß bei 170° Silberglanz eine beträchtliche Erweichung erfuhr, scheinen dafür zu sprechen, daß bei niedrigerer Temperatur, als die neueren Experimentaluntersuchungen gezeigt haben, Silber aus dem Sulfid entstehen kann. O. Mügge, der selbst die Versuche Fr. A. Moestas nicht bestätigt fand, nimmt doch eine derartige Bildung für das natürliche Haarsilber an. Er berechnet, daß, wenn man annimmt, daß bei gewöhnlichem Sauerstoffdruck und 180° ein Silberfädchen von 0,1 mm Länge in 10 Minuten entsteht und daß die Reduktionsgeschwindigkeit für je 10° auf die Hälfte sinkt, daß dann die Bildung eines Drahtes von 10 mm Länge bei 30° nur etwa 2 Jahre dauert. Die Annahme des Sinkens der Reaktionsgeschwindigkeit für die Temperaturverminderung auf so niedrige Temperaturen wie 30° erscheint allerdings ziemlich problematisch, doch will O. Mügge offenbar mit dieser Berechnung nur zeigen, daß die Zeit eben die Temperatur ersetzen kann und die Reaktion in der Natur ja einen sehr langen Zeitraum zur Verfügung hat, worin man ihm unbedingt wird beipflichten müssen.

Der von V. Kohlschütter und E. Eydmann⁶⁾ geäußerten Ansicht der Entstehungsweise des Haarsilbers im Laboratorium durch Bildung aus einem „Pseudogaszustand“ (siehe S. 164) kann sich O. Mügge nicht anschließen, und er weist darauf hin, daß nach einer solchen Bildungsweise nicht Haare, deren Spuren nach dem Abschleifen der Kristalle von Silberglanz in diesem noch zu verfolgen sind, die also fest mit ihm verwachsen sind, entstehen müßten, sondern Kristalle oder Skelletbildungen. Er hält es für unwahrscheinlich, daß das den wachsenden Haaren zugeführte Material von der Oberfläche des Silbersulfides stammt.

Wenn man alle die hier wiedergegebenen Meinungen über die Bildung

¹⁾ Fr. A. Moesta, l. c.

²⁾ T. A. Reedwin, Ch. N. **35**, 144, 186, 195 (1877).

³⁾ T. A. Collins, ebenda **35**, 154 (1877).

⁴⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1913, II, 6.

⁵⁾ W. Hittorf, Pogg. Ann. **84** (1851).

⁶⁾ V. Kohlschütter u. E. Eydmann, l. c.

von gediegenem Haarsilber überblickt und die verschiedenen ausgeführten Versuche, so wird es recht schwer, sich ein Bild über die Wege zu schaffen, die die Natur bei der Entstehung dieser Gebilde eingeschlagen hat. Ich möchte daher einige Punkte, die mir wichtig scheinen, hervorheben. Als unbedingt feststehend kann angenommen werden, daß diese haarförmigen Gebilde stets durch irgendwelche Prozesse aus dem Schwefelsilber entstanden sind. Da nun auch beim gediegenen Kupfer derartige Bildungen vorkommen, aber in ihrer Häufigkeit, also in dem Verhältnis haarförmig zu nicht haarförmig das Silber weitaus voransteht, kann nicht gezweifelt werden, daß diese Fähigkeit, haarförmiges Silber zu bilden, in den Eigenschaften des Sulfides zu suchen ist, also für die natürlichen Verhältnisse in den Eigenschaften des Argentits. A. Liversidge¹⁾ hat allerdings auch aus Kupferglanz in gleicher Weise, wie beim Silber, moosartige Gebilde erhalten, in der Natur aber sind sie verhältnismäßig selten. Jedenfalls spielt da der Umstand eine wesentliche Rolle, auf den V. Kohlschütter und E. Eydmann²⁾ hinwiesen, daß die Affinität zu Schwefel beim Kupfer weit größer als beim Silber sei und sie haben hierfür auch den einwandfreiesten experimentellen Beweis erbracht. Ob die Theorie der beiden Forscher für die Bildung in der Natur Bedeutung hat oder nicht, läßt sich nicht entscheiden, sie haben selbst manches dafür angeführt, während O. Mügge mehrere Einwände vorgebracht hat. Jedenfalls sind sie die einzigen, die den Vorgang chemisch-physikalisch zu erklären versucht haben und es ist ihnen jedenfalls der Beweis gelungen, daß die Ursache der moos- usw. artigen Bildungen im Sulfid zu suchen sei.

Vorkommen von Silber im Meerwasser, in Pflanzen und vulkanischer Asche. Nach J. L. Proust³⁾ findet sich Silber in Spuren im Meerwasser; Malaguti, Durocher und Sarzeand⁴⁾ fanden in 100 l etwa 1 mg. F. Field⁵⁾ fand im Kupferbelag von Silber durch langes Fahren im Meerwasser Anreicherung an Ag, das nach ihm durch Ausfällen aus dem Meerwasser entstanden sein dürfte. Siehe darüber auch Bleckrode⁶⁾ und Tuld und Piesse.⁷⁾ A. Liversidge⁸⁾ fand Gold und Silber im Meerwasser der Küste von Neu Südwales und zwar ca. 3 mg pro 100 kg.

Auch in verschiedenen Pflanzenaschen wurde Ag nachgewiesen, so in Pencilpora alvicornis und mehreren Fucusarten (F. terratus und ceramoides).

Auch im Quellwasser wurde Silber nachgewiesen; so fand J. Bardet⁹⁾ in von 64 von ihm untersuchten französischen Quellen in den meisten auf spektroskopischem Wege Silber.

Auch in vulkanischer Asche wurde Silber nachgewiesen; so fand J. W. Mallet¹⁰⁾ ca. 0,0012% Ag in der Asche des Cotopaxi (Bahia de Caraguez, pacifische Küste) aus dem Jahre 1885. Er¹¹⁾ fand auch Silber im Staub des Mt. Tunguragua vom Jahre 1886.

¹⁾ A. Liversidge, l. c.

²⁾ V. Kohlschütter u. E. Eydmann, l. c.

³⁾ J. L. Proust, Journ. Phys. 1787 u. 1799.

⁴⁾ Malaguti, Durocher u. Sarzeand, Jahresberichte 1849, 612.

⁵⁾ F. Field, Gazz. chim. It. 1857, 93.

⁶⁾ Bleckrode, Pogg. Ann. **102**, 478 (1857).

⁷⁾ Tuld u. Piesse, Cosmos **12**, 59.

⁸⁾ A. Liversidge, Journ. Roy. Soc. New Wales **20**, 235 (1895); Z. Kryst. **28**, 221 (1897).

⁹⁾ J. Bardet, C. R. **157**, 224 (1913).

¹⁰⁾ J. W. Mallet, Ch. N. **55**, 17 (1887); Z. Kryst. **15**, 146 (1889).

¹¹⁾ Derselbe, Proc. Roy. Soc. **47**, 277, 1890; Z. Kryst. **20**, 515 (1892).

Cäsium.

Von **Richard Pribram** (Wien).

Vorkommen. Das Cäsium¹⁾ war das erste Metall, welches von R. Bunsen²⁾ mit Hilfe der von ihm und G. Kirchhoff ausgearbeiteten Methode der Spektralanalyse entdeckt wurde. Er fand es 1860 in der Mutterlauge der Dürkheimer Solquellen und benannte es nach den beiden charakteristischen blauen Linien, die es im Spektrum zeigt. (caesius = himmelblau.)

Besonders reich ist das Vorkommen im Pollux, einem Mineral, das im wesentlichen aus Cäsium-Aluminiumsilicat besteht und sich nicht selten in Amerika findet. Nach C. Chabrié³⁾ enthält der amerikanische Pollux 13% Cs₂O. Im Pollux aus den Drusen im Granit der Insel Elba fand F. Pisani⁴⁾ 34,01% Cs₂O neben 44,03% SiO₂, 15,97% Al₂O₃ und 3,88% Li₂O. Auch im Lepidolith von Elba hat F. Pisani Cäsium gefunden.

Cäsium findet sich in den meisten jener Mineralien, welche bei der Besprechung des Vorkommens von Rubidium angeführt sind. Erwähnt möge noch werden, das von J. L. Smith⁵⁾ konstatierte Vorkommen in vielen Leuciten, im Margarodit und Glimmer von Warwick. A. Kromayer⁶⁾ hat es in den Quellen von Frankenhausen, O. Silvestri⁷⁾ in jenen von Monte Catino (Toscana) nachgewiesen. Th. Yorke⁸⁾ gibt an, daß die heißen Quellen von Clifford im Liter 1,7 mg Cs enthalten, während R. Bunsen in dem Dürkheimer Wasser nur 0,17 mg Cs im Liter fand. Wie das Rubidium, wird auch das Cäsium von einigen Pflanzen aufgenommen, scheint aber in manchen Giftwirkungen zu äußern (Lucanus⁹⁾).

E. Sonstadt¹⁰⁾ fand es im Seetang.

Isolierung, Nachweis und Bestimmung. Nach C. Chabrié¹¹⁾ läßt sich Cäsium aus dem Pollux abscheiden, indem man das Mineral fein pulvert, bei 130° C gut trocknet, mit der 100fachen Menge Fluorwasserstoff erhitzt, filtriert, mit Ammoniumcarbonat neutralisiert und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, nochmals filtriert, zur Trockene verdampft und das Cs₂CO₃ dem Rückstande durch einstündiges Kochen mit absolutem Alkohol, in welchem es löslich ist, entzogen.

Die Cäsiumsalze sind mit den Kalium- und Rubidiumsalsen isomorph und denselben im ganzen Verhalten bis auf Löslichkeitsunterschiede sehr ähnlich. Hervorzuheben ist die leichte Löslichkeit von Cäsiumcarbonat in absolutem Alkohol, während Rubidiumcarbonat sich in letzterem nur sehr

1) de Forcrand spricht sich unter Angabe der Motive für die Schreibweise „Caesium“ gegenüber anderen Vorschlägen aus. C. R. 142, 1318.

2) R. Bunsen, Ann. d. Chem. 122, 347.

3) C. Chabrié, C. R. 152, 678.

4) F. Pisani, Ann. d. Chem. 132, 31; C. R. 58, 714.

5) J. L. Smith, Amer. Journ. Sill. [2] 49, 335; Chem. ZB. 1870, 371.

6) A. Kromayer, Arch. Pharm. [2] 94, 219; Chem. ZB. 1863, 1023.

7) O. Silvestri, Journ. Pharm. [3] 45, 107.

8) Th. Yorke, Bull. Soc. chim. [2] 18, 220.

9) Lucanus, Landw. Versuchsst. 7, 363; 8, 128.

10) E. Sonstadt, Ch. N. 22, 24 u. 44.

11) C. Chabrié, Ann. chim. phys. [7] 26, 212; C. R. 133, 295.

wenig löst. Charakteristisch ist das Spektrum des Cäsiums und das blaue Linienpaar ist auch in der Bunsenflamme leicht zu erhalten. Die wesentlichsten in der Flamme auftretenden Linien sind:

$$\text{Cs}\lambda \quad 6219-4597-4560.$$

W. Schuler¹⁾ gibt für λ 4560 für verschiedene Salze folgende Empfindlichkeit an:

$$\text{CsCl } \frac{1}{30000} \text{ mg, CsBr } \frac{1}{15000} \text{ mg, CsNO}_3 \frac{1}{15000} \text{ mg, Cs}_2\text{SO}_4 \frac{1}{10000} \text{ mg, CsAl(SO}_4)_3 \frac{1}{7000}.$$

F. Exner und E. Haschek²⁾ haben im Bogenspektrum 14, im Funkenspektrum 66 Linien gemessen. Die kräftigsten derselben sind im

Bogenspektrum:	Wellenlänge	Intensität ³⁾
	4555,50	200 \bar{u}
	4593,39	50 \bar{u}
	6723,60	50 + \bar{u}
	6974,50	5 + \bar{u}
Funkenspektrum:		
	4277,28	20
	4555,49	8
	4593,40	3
	4603,99	15

Zur Vornahme qualitativer Reaktionen verwendet man die leicht herstellbaren Lösungen von Cäsiumchlorid. Bei Silicaten muß selbstverständlich eine Aufschließung vorangehen. In den Chloridlösungen erzeugt Platinchlorwasserstoff eine gelbe kristallinische Fällung, die in Wasser schwerer löslich ist, als die entsprechende Kaliumverbindung. 100 T. Wasser lösen:

$$\text{bei } 0^\circ \text{ 0,024 T., bei } 100^\circ \text{ 0,377 T.}$$

Weinsäure fällt, wie bei K und Rb, weißes, kristallinisches Tartrat $\text{CsHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, nach O. D. Allen⁴⁾ lösen 100 g Wasser:

$$\text{bei } 25^\circ \text{ 9,7 T., bei } 100^\circ \text{ 98,0 T. Salz.}$$

Cäsiumsalze geben Fällungen mit konzentrierten salzsauren Lösungen von FeCl_3 , BiCl_3 , ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , CuCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 , SnCl_4 , SbCl_3 .

Auch Phosphormolybdänsäure fällt Cs, sowie die K- u. Rb-Salze (F. Debray⁵⁾). Als sehr empfindliches Reagens auf Cäsiumverbindungen hat F. Parmentier⁶⁾ Silicomolybdänsäure empfohlen. Für die Trennung des Cäsiums von anderen Alkalien kommen in Betracht die bereits erwähnten Chloroplatinate, die Alaune und die Doppelsalze von CsCl mit SnCl_4 , PbCl_4 oder SbCl_3 . Am besten scheint sich das von R. Godeffroy⁷⁾ und A. Cossa⁸⁾ in Anwendung gezeigte SbCl_3 zu bewähren. Um dasselbe bei der Trennung des Cäsiums vom Rubidium zu benutzen, versetzt man die konzentrierte Lösung des Ge-

¹⁾ W. Schuler, Ann. d. Phys. [4] **5**, 931 (1901).

²⁾ F. Exner u. E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Leipzig u. Wien, F. Deuticke, Bd. II, 48, Bd. III, 48.

³⁾ Die Intensitäten wachsen mit der Zahl \bar{u} = umgekehrt.

⁴⁾ O. D. Allen, Z. f. anal. Chem. **2**, 70.

⁵⁾ F. Debray, Bull. Soc. chim. [3] **10**, 369 (1868).

⁶⁾ F. Parmentier, C. R. **94**, 213.

⁷⁾ R. Godeffroy, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 378; **8**, 9.

⁸⁾ A. Cossa, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 812.

menges der beiden Chloride mit einer Lösung von Antimontrichlorid in starker Salzsäure, wobei sich Cäsiumantimonchlorür SbCl_3 , 6CsCl ausscheidet, welches man auf einem gehärteten Filter abfiltriert. Nach dem Auswaschen mit starker Salzsäure löst man das Salz in verdünnter HCl und fällt das Sb durch H_2S aus. Auf diese Weise kann Cäsium auch von Ammonium und den anderen Alkalisalzen, welche leicht lösliche Doppelsalze mit SbCl_3 geben, getrennt werden; man hat nur darauf zu achten, daß die Flüssigkeit stark sauer sei, damit nicht Antimonoxychlorid ausfalle, welches übrigens bei Zusatz von Salzsäure sofort verschwindet.

Eine ähnliche Methode beruht auf der Fällbarkeit des Cäsiums mit Zinntetrachlorid als Cäsiumzinnchlorid $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CsCl}$, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß auch Rubidiumsalze mit Zinntetrachlorid einen, wenn auch nicht ganz unlöslichen, so doch immerhin schwer löslichen Niederschlag erzeugen, ferner daß die Anwesenheit von Ammoniumsalzen in der Flüssigkeit eine Verunreinigung des Cäsiumzinnchlorids mit Ammoniumzinnchlorid bedingt. Bei Zusatz von Cäsium oder Rubidiumnitrat zu einem Gemisch von Wismutnitrat und Natriumnitrit entstehen, wie Walter Craven Ball¹⁾ gefunden hat, gelbe, kristallinische Niederschläge von Trippelnitriten, deren Bildung ein sehr empfindlicher Nachweis für Rubidium und besonders für Cäsium ist. Verwendet man an Stelle von Natriumnitrit das Kaliumnitrit, so bildet sich bei völliger Abwesenheit von Natriumsalzen kein Niederschlag. Sehr geringer Zusatz von Natriumsalz bewirkt aber die quantitative Abscheidung des Trippelsalzes $5\text{Bi}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{CsNO}_2 \cdot 6\text{NaNO}_2$ aus der mit CsNO_3 versetzten Lösung des Wismutkaliumnitrits.

Eine Methode der quantitativen Bestimmung von Cs und Rb gründen John Edwin Mackenzie und Hugh Marshall²⁾ darauf, daß die Metalle der Alkaligruppe mit den Erdalkalimetallen Doppelsulfate bilden. Erhitzt man z. B. CaSO_4 mit Cs_2SO_4 und H_2SO_4 im Platintiegel auf Rotglut, so wird die zugesetzte Menge Cs_2SO_4 als Gewichtszunahme von CaSO_4 gefunden.

Der Vorschlag von H. L. Wells,³⁾ die geringe Löslichkeit des Cäsiumchlorid-Bleitetrachlorids Cs_2PbCl_6 zur quantitativen Bestimmung von Cäsium zu benutzen, dürfte wohl kaum zu befriedigenden Resultaten führen. Bei Gegenwart von Rubidium fallen trotz der Differenzen in der Löslichkeit leicht erhebliche Mengen desselben mit dem Cäsium aus. Eine indirekte annähernde Bestimmung soll sich aber, wie H. L. Wells angibt, erzielen lassen, wenn man zunächst das Gemisch der bei 100° getrockneten Bleitetrachloriddoppelsalze wägt, diese dann in die entsprechenden Alkalisulfate überführt und wieder wägt. Eine Vereinigung dieses Verfahrens mit anderen Trennungsmethoden könnte vielleicht zu weitgehender Reinigung der Cäsium- und Rubidiumverbindungen führen.

Auf Versuche von J. S. Goldbaum und Edgar S. Smith,⁴⁾ welche die Trennung des Cäsiums vom Rubidium auf Grund des von W. Freudenberg⁵⁾ entwickelten Prinzips der verschiedenen Spannungen zum Gegenstande haben kann hier nur hingewiesen werden.

¹⁾ Walter Craven Ball, Journ. Chem. Soc. London **87**, 761; **95**, 2126–2130.

²⁾ John Edwin Mackenzie u. Hugh Marshall, Proc. Chem. Soc. **24**, 199; Journ. Chem. Soc. London **93**, 1726.

³⁾ H. L. Wells, Z. anorg. Chem. **4**, 341.

⁴⁾ J. S. Goldbaum u. Edgar S. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **80**, 1705.

⁵⁾ W. Freudenberg, Z. f. phys. Chem. **12**, 97.

Die Goldanalyse.

Von **A. Klemenc** (Wien).

Da das Gold in den Mineralien und Gesteinen fast stets nur gediegen vorkommt, werden sich diesem Umstande alle Methoden zur Gewinnung des Metalls unterwerfen. Im Prinzip ist die Abscheidung des Goldes auch aus sonst kompliziert zusammengesetzten Mineralien relativ leicht, weil die sehr geringe Affinität des Goldes gegenüber allen anderen Elementen es besonders auszeichnet. Ein besonderes Kennzeichen der meisten Gold führenden Erze ist ihr geringer Goldgehalt. Diese bestimmten Merkmale des Goldes bedingen, daß die Methoden des qualitativen und quantitativen Nachweises des Goldes im allgemeinen verschieden sind von den gewöhnlichen analytischen Methoden der Mineralanalyse.

Das Gold kommt, nach dem was wir bis heute wissen, nicht gediegen nur in einem einzigen Falle als Erz, chemisch an ein anderes Element gebunden vor, und zwar in Verbindung mit Tellur,¹⁾ Schrifterz (Siebenbürgen, Californien, Colorado), Tellursilber, wo ein Teil des Silbers durch Gold ersetzt ist (Calaverit, Petzit, Blättererz, Nagyagit), und schließlich als Weißtellur, welches besonders reich zusammengesetzt ist (Au, Ag, Pb, Te, Sb).

Die an den Mineralchemiker herantretende Aufgabe, in einem Gold führenden Erz Sand usw. das Gold sowohl qualitativ als auch quantitativ zu bestimmen, ist keine leichte, sie wird sich sehr nach der Natur des zu untersuchenden Minerals richten und die Ausführung erfordert reichliche Übung in jedem Falle. Ob bei einem Material der richtige Weg der Goldextraktion eingeschlagen wird, wäre wohl ohne besondere Schwierigkeiten in vielen Fällen zu prüfen, was namentlich bei einer Untersuchung, die kein Gold ergeben hat, zu empfehlen wäre. Man fügt größeren Mengen des Materials einige gewogene kleine Mengen Goldstaub oder gefälltes Gold zu und vermengt innig. Dann wird ein bestimmter Teil davon genommen und nach der zuerst gewählten Methode, nachdem mit diesem Material dieselben Operationen, Rösten, Verschlacken usw. vorgenommen werden wie beim untersuchten Material, auf Gold untersucht. Wird darauf ein richtiger Goldgehalt gefunden, so war die Methode wahrscheinlich richtig, andernfalls muß der Vorgang geändert werden.

Wie immer das Material beschaffen ist, so muß es, sobald es zur chemischen Untersuchung kommt, möglichst fein gepulvert sein, und da oft sehr große Mengen in Arbeit zu nehmen sind, werden mechanische Zerkleinerungs- und Pulverisierungsvorrichtungen nötig sein.

Nach seinem analytischen Verhalten gehört das Gold in die Schwefelammongruppe, das heißt, es wird aus den Salzen in saurer Lösung als Sulfid gefällt und dieses ist in Schwefelammonium löslich, durch Säuren ist es daraus wieder fällbar. Es besitzt also mit Arsen, Antimon und Zinn gegen jenes gleiches chemisches Verhalten.

Trennung des Goldes von Arsen, Antimon und Zinn.²⁾ Das Gemisch der Sulfide wird mit Ammoniumcarbonat behandelt, wobei das Arsen-

¹⁾ Knaffl, Dingl. poly. Journal **168**, 191 (1863).

²⁾ Ed. Classen, Ausgewählte Methoden der anal. Ch., S. 241 (1901).

sulfid in Lösung geht, dann löst man die zurückgebliebenen Sulfide in konzentrierter Salzsäure, wobei das Goldsulfid ungelöst zurückbleibt, das nach dem Glühen metallisch erhalten werden kann.¹⁾ Zur weiteren Identifizierung wird in Königswasser gelöst und die Lösung für eine der empfindlichen für Gold charakteristische Reaktionen verwendet.

Ein anderer Weg wird von de Koninck und Lecrenier²⁾ angegeben. Nach diesem wird das Gemisch der Schwefelmetalle in einem Strom von Chlorwasserstoffgas im Porzellanschiffchen erhitzt, die flüchtigen Produkte werden in eine Vorlage aufgefangen, Gold bleibt im Porzellanschiffchen zurück. Ähnlich ist die Methode von R. Fresenius.³⁾

Das unsichere Arbeiten mit Schwefelammonium umgeht die Methode der Fällung mit Hydrazinsulfatlösung in alkalischer Lösung von Knoevenagel und E. Ebler.⁴⁾ Diese Methode hat den Vorzug, daß Gold und Platin in eine Gruppe gleicher chemischer Eigenschaft gegenüber Hydrazinsulfat fallen, man also beide Metalle stets zusammen erhält. Der gut ausgewaschene Schwefelwasserstoffniederschlag wird unter Erwärmen mit Königswasser behandelt, der Säureüberschuß verdampft und nach dem Verdünnen mit wenig Wasser die Lösung samt dem Ungelösten in ein Gemenge von 20 % iger Natronlauge und 20 ccm kalt gesättigte Hydrazinsulfatlösung zutropfen gelassen. Das Gemenge wird langsam bis zum Sieden erhitzt, dann mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erkalten durch ein doppeltes Filter filtriert. Man wäscht den Niederschlag so lange mit heißem Wasser aus, bis im Waschwasser keine alkalische Reaktion nachweisbar ist. Der Niederschlag enthält metallisches Quecksilber, Kupfer, Cadmiumhydroxyd, Wismuthydroxyd, Spuren von Silber, Gold und Platin. Wird nun der Niederschlag mit heißer Salpetersäure behandelt, so wird alles bis auf das Gold und das Platin, die metallisch zurückbleiben, gelöst.

Durch Auflösung in Königswasser, mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure und Aufnehmen mit möglichst wenig Wasser wird mit konzentrierter Salmiaklösung das Platin als $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ gefällt.⁵⁾ Im Filtrat wird das Gold mit Ferrosulfat gefällt. Ist auf mehrere oder alle Platinmetalle Rücksicht zu nehmen, so wird zur qualitativen orientierenden Untersuchung der von F. Mylius und Dietz⁶⁾ angegebene Gang verwendet werden müssen.

Es ist klar, daß eine derartige qualitative Untersuchung höchstens eine Orientierung bilden kann, ob das Metall in irgendwie erheblichen Mengen vorhanden ist oder nicht. Geringe Beimengungen von zum Beispiel Platin in

¹⁾ Daß bei der Behandlung der Sulfide mit gewöhnlichem gelben Schwefelammonium auch etwas Platin in Lösung geht, ist hier zu beachten.

²⁾ de Koninck u. Lecrenier, Rev. univer. d. mines (3) 2, 98 (1888).

³⁾ R. Fresenius, Z. f. anal. Chem. 25, 200 (1886).

⁴⁾ Knoevenagel u. E. Ebler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3055 (1902).

⁵⁾ Eindampfen wird namentlich, wenn Platinmetalle vorhanden sind, besser vermieden. Man engt mehrere Male bis zum Vertreiben der Salpetersäure vorsichtig am Wasserbade ein, längeres Erhitzen kann zur Folge haben, daß schwerlösliche Salze ausscheiden können. Es wäre hier der von I. Koifman, Arch. Sc. phys. et nat. (4) 40, 22 (1915), Geneve, gewählte Weg zu empfehlen, der in die heiße wässrige Lösung während des Einengens eine halbe Stunde lang Chlor einleitet, wodurch verhindert wird, daß Ausscheidung schwerlöslicher Salze namentlich jener aus der Platinreihe eintritt.

⁶⁾ F. Mylius u. Dietz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 3187 (1898). — F. Mylius, Z. anorg. Chem. 89, 1 (1914). — Willstätter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1830 (1903).

Gold, oder umgekehrt, lassen sich auf diesem Wege kaum exakt entscheiden und nur die quantitative Untersuchung vermag hier restlos Auskunft zu geben.

In Verlauf der angegebenen qualitativen Untersuchung erhält man schließlich eine wässrige Goldlösung von allgemein sehr verschiedenem Goldgehalt. Bei irgend erheblichen Mengen kann man das Gold mit Ferrosulfat, Oxalsäure, salzsaurem Hydrazin als Metall fällen. Oxydierende Stoffe dürfen sonst nicht zugegen sein, etwa vorhandene Salpetersäure wäre durch Eindampfen bzw. Einengung der Lösung mit Salzsäure zu entfernen. Die Reduktion durch Eisensalze geht besser in der Wärme vor sich. Man setzt zu der Goldlösung in einem großen Überschuß eine klare Ferrosulfatlösung dazu, bedeckt und erwärmt mehrere Stunden am Wasserbad. Das Gold scheidet sich dann als sehr feines, braunes Pulver ab, bei großer Verdünnung bleibt es in Suspension, die Lösung erscheint im durchfallenden Lichte schwärzlich blau. Bei der Reduktion durch Oxalsäure sind größere Mengen Salzsäure schädlich.

Das Gold läßt sich in noch sehr großer Verdünnung nachweisen. Eine Lösung von Goldchlorid (AuCl_3) mit Zinnchlorür versetzt, gibt einen Niederschlag, dessen Aussehen von der Konzentration der Lösung abhängt. Bei größerer Konzentration fällt metallisches Gold mit schwarzbrauner Farbe aus, in schwachsauren, stark verdünnten Lösungen aber erzeugt Zinnchlorür einen rosa bis purpurfarbenen Niederschlag (Cassius, Goldpurpur). Goldpurpur ist in Ammoniak ebenso wie in verdünnter Alkalilauge mit roter Farbe löslich. Bei Verdünnungen, die weniger als 0,03 mg in 100 ccm Lösung enthalten, tritt die Braunfärbung nicht mehr deutlich auf, sondern die Lösung wird nur gelb.¹⁾

Empfindlich ist die Reduktion nach Vanino und Seemann²⁾ in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd. Man kann nach dieser Gold in einer Verdünnung von 0,3 mg Gold in 100 ccm Lösung noch nachweisen. Die Fällung des Goldes in der alkalischen Lösung mit Wasserstoffsperoxyd tritt sofort ein. Die stark verdünnten Lösungen zeigen Blaufärbungen, die angegebene geringe Konzentration eine schwach rötliche Färbung mit bläulichem Schimmer.

Eine ebenso scharfe und empfindliche Reaktion auf Gold ist von Carnot³⁾ angegeben. „Zu einigen Tropfen einer verdünnten Goldlösung gibt man einige Tropfen einer Lösung von Arsensäure, 2—3 Tropfen Eisenchlorid und 2—3 Tropfen Salzsäure, verdünnt mit 100 ccm Wasser und fügt ein Stückchen Zink hinzu. Die Flüssigkeit nimmt nun um das Zink herum alsbald eine purpurne Färbung an, die sich beim Bewegen der Flüssigkeit in derselben verbreitet und diese rosa oder purpurn färbt; diese Färbung erhält sich während einer halben Stunde.“ Vanino und Seemann, welche diese Methode nachgeprüft haben, finden, daß die Grenze der Nachweisbarkeit auch in der Gegend von etwa 0,03 mg in 10 ccm Lösung liegt.

Colorimetrische Bestimmung des Goldes.⁴⁾ Man erhitzt die Lösung, welche auf Goldspur untersucht werden soll, zum Sieden und gießt sie

¹⁾ Der Nachweis mit Titantrichlorid nach Stähler und Bachran, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2906 (1911) scheint ebenso empfindlich zu sein, wie die Cassiusprobe.

²⁾ Vanino u. Seemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1968 (1899).

³⁾ Carnot, C. R. **97**, 105 (1883); Pharm. Zent. **27**, 321; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1969 (1899).

⁴⁾ Rose, Ch. N. **66**, 271 (1892). — Cassel, Eng. Min. Journ. **76**, 661 (1903). Carnot, Bg.- u. hütt. Z. **55**, 215 (1896); Z. f. anal. Chem. **39**, 191 (1900). — Maxson, Z. anorg. Chem. **49**, 172 (1906).

so rasch als möglich in ein Becherglas, welches 10 ccm einer gesättigten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Zinnchlorür enthält und vermischt die beiden Flüssigkeiten möglichst rasch. Man erhält noch bei einer Verdünnung von 1 g Gold in 10^5 Liter Wasser einen blauroten Niederschlag, welcher sich in der Farbe deutlich von dem unterscheidet, wenn reines Wasser statt der Goldlösung genommen wird. Da die Niederschläge sehr beständig sind, kann man darauf durch Vergleich eine quantitative Bestimmung gründen. Gegenwart von NaCl, CaSO₄, KCl, KBr, NH₄Cl, etwas freie Salzsäure einzeln oder zusammen hindern die Reaktion nicht. Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich. Bei der Neutralisation mit Salzsäure erhält man denselben Niederschlag wieder. Im synthetisch hergestellten Meerwasser, enthaltend 1 g Gold in $2 \cdot 10^4$ Liter zeigt noch deutliche Goldreaktion, nur ist die Farbe dunkler. Im natürlichen Seewasser konnte allerdings keine quantitative Bestimmung, zu welcher diese Methode auch geeignet ist, erhalten werden, und waren auch nicht zu erwarten seit Sonstadt¹⁾ feststellte, daß nur ein geringer Teil hier durch Zinnchlorür gefällt wird (Rose).

Über mikrochemischen Nachweis des Goldes:

- H. Behrens, Z. f. anal. Chem. **30**, 152 (1891).
Donau, M. f. Ch. **25**, 545 (1904); Z. f. Chem. u. Ind. der Koll. **2**, 273 (1908).
Emich, M. f. Ch. **23**, 76 (1902); **22**, 670 (1901).
Emich u. Donau, M. f. Chem. **28**, 825 (1907).

Die allgemeine quantitative Trennung und Bestimmung des Goldes.

Die Bestimmungsform des Goldes ist durchweg das Metall. Hat man das Gold aus einem Erz oder Gestein durch Lösung entzogen, so bestimmt man meistens das Gold auf nassem Wege durch Fällung.

Bei der Abscheidung des Goldes kommen, wie schon erwähnt, folgende Reduktionsmittel in Betracht. Ferrosulfat, Oxalsäure, Formaldehyd und Wasserstoffsulfoxid. Soll das Gold mittels Ferrosulfat oder Oxalsäure ausgefällt werden, so darf die Lösung keine freie Salpetersäure enthalten. Enthält sie solche, so entfernt man sie durch mehrmaliges Verdampfen der Lösung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und verdünnt nachher mit Wasser. Zu dieser verdünnten Lösung setzt man einen geringen Überschuß von klarer Ferrosulfatlösung, bedeckt und erhitzt mehrere Stunden im Wasserbade, filtriert, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, bis alles Eisen entfernt ist, dann mit reinem Wasser, trocknet, bringt soviel vom Niederschlage wie möglich in einen Porzellantiegel, äschert das Filter in der Platinspirale ein,²⁾ fügt die Asche der Hauptmasse hinzu, glüht und wägt. Auf diese Weise läßt sich das Gold von fast allen Metallen, auch von Platin, quantitativ trennen. Ist auch Silber vorhanden, so muß die Probe vorher mit Salzsäure zur Abscheidung des Silbers versetzt werden.

Zur Ausfällung des Goldes mit Oxalsäure verdünnt man die schwachsaure Goldlösung mit Wasser, fügt Oxalsäure oder Ammonoxalat und ein wenig Schwefelsäure hinzu und läßt 48 Stunden bedeckt an einem warmen

¹⁾ Sonstadt, Ch. N. **26**, 159.

²⁾ In Ermangelung einer Platinspirale verascht man das Filter im Tiegel.

Orte stehen. Das in gelben Blättchen abgeschiedene Gold wird dann, wie oben angegeben, mit Salzsäure und schließlich mit Wasser gewaschen.

Über die Fällung des Goldes mit Wasserstoffsuperoxyd siehe Vanino und Seemannt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1968 (1899).

Jodometrische Bestimmung des Goldes siehe Vanino, Z. f. anal. Chem. **55**, 377 (1906).

Peterson, Z. anorg. Chem. **19**, 59 (1899).

Peterson, Z. f. anal. Chem. **38**, 663 (1889).

Den maÑanalytischen Methoden ist jedoch keine besondere Bedeutung zuzuschreiben.

Das Gold kann elektrolytisch bestimmt werden:

Lukow, Z. f. anal. Chem. **19**, 14 (1880).

Exner, Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 896 (1903).

Withrow, Journ. Am. Chem. Soc. **28**, 1350 (1906).

Fischer u. Reinartz, Elektrolyt. Schnellmethoden 1908, 123.

Ed. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse 5. Aufl. 118.

Perkin u. Prabble, Elektrochemist and Metallurgist **3**, 490 (1904).

Das Goldprobiervverfahren (Dokimastische Bestimmung).

Bei Erzen, welche größere Goldmengen enthalten, wird das Gold durch zugesetztes Blei bzw. Bleiglätte nach Zusatz von Flußmitteln, extrahiert und der so gewonnene Bleiregulus, das Gold und Silber enthalten kann, auf reines Gold weiter verarbeitet. Es ist nun möglich, die Goldmenge aus der Legierung auf chemischem Wege durch Auflösen in Königswasser usw. zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung zu bringen. Viel rascher und sicherer ist jedoch in so einem Falle die trockene Scheidung durchzuführen. Das Prinzip ist folgendes. Eine Legierung von Blei, Kupfer, Silber und Gold wird unter Luftzutritt auf einer Kupelle aus Knochenasche geschmolzen, wobei sich die unedlen Metalle oxydieren, die Oxyde schmelzen und werden von der porösen Kupelle aufgesogen. Gold und Silber bleiben als Korn zurück, dieses wird gewogen und mit chlorfreier Salpetersäure die Trennung von Silber und Gold durchgeführt.

Die Anwendung von Blei bei der Kupellation hat mit Vorsicht zu geschehen, denn es hat umfangreiche Beobachtung gezeigt, daß um so mehr Gold verloren geht, je mehr Blei bei der Kupellation verwendet wird, und je höher die Temperatur beim Abtreiben gewählt wird. Es darf auch nicht zu wenig Blei verwendet werden, weil sonst das Edelmetall durch Einsickern in die Kupelle verloren geht (Kupellenraub). Die Fehlerquellen lassen sich nur durch eine entsprechende Vorprüfung, die eine ungefähre Zusammensetzung der Legierung zu bestimmen gestattet, beseitigen.

Die Trennung des Goldes vom Silber mit chlorfreier Salpetersäure ist nur dann quantitativ, wenn die Gold-Silberlegierung auf drei Teile Silber und mehr ein Teil Gold enthält. Wenn dieses Verhältnis nicht vorhanden ist, so muß der Legierung, um die Scheidung zu ermöglichen, Feinsilber (goldfrei!) so viel dazu gegeben werden, bis das notwendige Verhältnis erreicht wird. Diese sehr häufig geübte Operation nennt man die Quartation.

Die aus eigentlichen Golderzen erhaltenen Metallkörner sind meist reicher an Gold als an Silber, während die aus güldischen Silbererzen, Kiesen und

steinigen Produkten usw. meist unter $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ Gold enthalten, so daß hier zur Abscheidung kein Silberzusatz nötig ist.

Die eigentliche Methode des Kupellierens usw. soll hier nicht behandelt werden, da diese in zahlreichen leicht zugänglichen Handbüchern und Lehrbüchern für analytische Chemie niedergelegt ist.

Literatur zum Goldprobierversfahren — („Probierkunde“).

1. Dammer, Handbuch der anorg. Chem. **3**, 753 (1893).
2. Muspratt, Handbuch, IV. Aufl. **3**, 1708.
3. J. Percy, Metallurgie des Silbers und Goldes. Braunschweig 1881, S. 44 ff.
4. Kerl, Metallurgische Probierkunst. Leipzig 1882, S. 356 f.
5. C. Balling, Fortschritte im Probierwesen, Berlin 1887.
6. P. Berthier, Traité des essais par la voie sèche, Paris 1848, 2 Bde.
7. C. F. Plattner, Probierkunst mit dem Lötrohr. Leipzig 1907, S. 313.
8. Schneider, Ö. Z. f. B. H. **81**, 96 (1906).
9. E. H. Miller, E. J. Hall, M. J. Falk, Metallurgie 1904, 27.
10. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie. Wien-Leipzig, 7. Aufl. II. Bd. (1917).
11. H. Rössler, Untersuchungen über die auf den Münzen gebräuchliche Goldprobe. Frankfurt a. M., Mahlau u. Waldschmidt.
12. Dinglers poly. Journ. **144**, 41 (1857).
13. Ricketts and Müller, Notes on Assaying, New York.

Das Kupellationsverfahren gibt, wenn die Vorschriften genau befolgt werden, genaue Resultate, aber Mängel sind auch hier vorhanden, deren Kenntnis in Anbetracht des großen Wertes des Goldes notwendig ist. L. Charpentier¹⁾ gibt an, daß bei der genauesten Beobachtung der vorgeschriebenen Arbeitsweise beim Kupellieren, Lamieren usw. man eine Genauigkeit von $0,3\frac{1}{100}$ erreichen kann. Aus ungefähr 300 Analysen, ausgeführt im Pariser Münzlaboratorium, hat derselbe die Ursachen, die Abweichungen im Resultate ergeben können, in 14 Punkten zusammengefaßt.

Um bei sehr geringem Goldgehalt des Korns zu entscheiden, ob nach der Behandlung mit Salpetersäure die zurückbleibenden schwarzen Pünktchen aus Gold bestehen, läßt man diese aus dem Glaskolben in ein Porzellanschälchen gleiten, wäscht diese in dem Schälchen mit Wasser, Alkohol und Äther vorsichtig aus und glüht. Die so behandelten Teilchen werden dann mit der Lupe betrachtet, wird ein gelbes glänzendes Metall beobachtet, so liegt Gold vor. Oder man löst die in ein Proberöhrchen gebrachten Stäubchen nach dem Auswaschen in Königswasser, dampft zur Trockne und erhitzt die Röhre stark, wo sich dann dünne gelbe Ringe zeigen, die mit freiem Auge oder mit der Lupe wahrnehmbar sind. Auch können die Stäubchen unter dem Mikroskop als Gold erkannt werden, wenn man eine Spur Königswasser dazu gibt und das Auftreten einer gelben Lösung beobachtet. Auf diesem Wege lassen sich auch Spuren von Silber durch die Violett-färbung erkennen. Über eine andere mikroskopisch quantitative Bestimmung des Goldes in Mineralien siehe Guerreau.²⁾

Abtreiben des Bleis in der Kupelle:

Oemichen, Z. f. angew. Chem. 1893, 723.

O. Pufahl, in Lunge Chem. techn. Unt. Meth.

¹⁾ L. Charpentier, C. R. **108**, 612 (1899).

²⁾ Guerreau, Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 790 (1902).

Über die Goldscheidung mittels Zink und Cadmium, die eine Vereinfachung gegenüber den gewöhnlichen Abtreibmethoden bedeuten sollen, siehe Kerl, Metall. Probierkunst, S. 384.

Auffindung und Analyse des Goldes in Mineralien und Gesteinen.

Da der Gehalt der goldführenden Erze und Gesteine sehr klein ist, ist es üblich, den Gehalt an Gold pro Tonne = 1000 kg anzugeben. Ferner ist bei einer Untersuchung auf die richtige Durchschnittsprobe zu achten, wofür es verschiedene Methoden gibt. Am häufigsten wird die Kreuzungsprobe angewendet. Näheres siehe bei Kerl, Metallurgische Probierkunst, S. 11.

a) **Physikalische Methoden zur Auffindung des Goldes:** Das Probieren der Golderze auf den Goldgehalt ist vieler Variationen fähig. Wird man sich bei goldreichen Erzen ein ungefähres Bild über den Goldgehalt machen wollen, so wird das Gold nach der mechanischen Waschprobe mit dem Sichertrog aus der feinpulverisierten Gesteinsprobe abgeschieden. Das sich angesammelte Gold wird durch Amalgamation entzogen. Die Anwendung des Sichertroges oder der Batea, welche letztere namentlich in Südamerika verwendet wird, siehe die verschiedenen Handbücher, z. B. Muspratt **3**, 1711, 1750.

Da das Gold oft sehr ungleichmäßig in den Gesteinen verteilt ist, ist die Verwaschung größerer Mengen desselben zu einer richtigen Beurteilung des Gehaltes besser als eine Ansiede- oder Tiegelprobe.¹⁾

Auch die spezifische Gewichtsprobe wurde zur Auffindung von Gold in den Gesteinen verwendet.²⁾

Spektralanalytischer Nachweis des Goldes kommt nicht in Betracht. Wohl aber wird der Spektralanalyse mittels Röntgenstrahlen große Bedeutung für die Mineralchemie zuzuschreiben sein. Raschheit der sicheren Auffindung in Mineralien beliebiger Zusammensetzung sichern ihr den Vorrang vor allen anderen Methoden. Grundlegend dafür ist die Arbeit von Siegbahn und seinen Schülern, Zschr. f. Physik **4**, 61 (1920).

b) Chemisches Verfahren: 1. Goldarme Erze.

Nachweis von Gold in Quarzen und Kiesen. Die Methode von Skey³⁾ und Ohly.⁴⁾ Die Extraktion des Goldes geschieht mit Jod oder Brom,⁵⁾ wobei es besser ist, Jod zu nehmen, welches in Form als Jodtinktur gelöst angewendet wird. Vor Chlor haben die beiden Halogene den Vorteil, nicht nur leichter anwendbar zu sein, als auch die, daß die entsprechenden Wasserstoffsäuren leichter zersetzbar sind und so weniger leicht fremde in Säure lösliche Bestandteile des Minerals lösen. Vor der Amalgamation hat diese Extraktion den Vorteil, leichter und rascher zum Ziel zu führen.

¹⁾ Siehe die diesbezügliche Anwendung in den Bergwerkslaboratorien der Vereinigten Staaten. The Massachusetts Institut of Technology, quarterly 1890, Vol. 3, Nr. 1, p. 45 (Richards).

²⁾ Köhler, Bg.- u. hütt. Z. 1878, S. 150. — Gisevius, ebenda 1884, S. 66; Min. and scienc. Press. San. Francisco 1881, Vol. 43, Nr. 14.

³⁾ Skey, Ch. N. **22**, 245 (1870).

⁴⁾ Ohly, Eng. and Min. J. **67**, 419 (1898); Z. f. anal. Chem. **41**, 307 (1909).

⁵⁾ Die Anwendung von Brom ist besonders vorteilhaft, da dieses mit Gold komplexe sehr beständige Verbindungen gibt. Gutbier u. Rosenschenk, Z. anorg. Chem. **39**, 112 (1904). — Blacke, Hill. Am. J. (4) **16**, 381, 433 (1903).

2 g eines gerösteten, ungefähr 30 g Gold in der Tonne enthaltenden Erzes wurde eine kurze Zeit mit dem der Probe gleichen Volumen alkoholischer Jodlösung geschüttelt und absitzen gelassen. Ein Stück schwedisches Filtrierpapier wurde dann mit der klaren Lösung getränkt und eingäschert. Die Asche war purpurrot gefärbt und entfärbte sich auf Zusatz von Bromwasser, woraus mit Sicherheit auf Anwesenheit von Gold zu schließen ist. Die in der angewandten Probe vorhandene Menge Gold betrug nach obigem Gehalt etwa $6,10^{-5}$ g. Die ganze Prüfung dauert 20 Minuten.

1 g desselben Erzes wurde mit der zehnfachen Menge Erde gemischt, so daß der Goldgehalt auf den zehnten Teil der ursprünglichen Probe herabgedrückt war. Nachdem die Probe, mit ihrem gleichen Volumen Jodtinktur vermischt, zwei Stunden lang unter gelegentlichem Umrühren gestanden hatte, wurde ein Stück Filtrierpapier mit der Lösung getränkt, dann getrocknet und diese Operation fünfmal wiederholt.

Auch in diesem Falle war die Asche purpurrot gefärbt und gab Goldreaktion.

32 g eines fein gepulverten kieselsäurehaltigen Hämatits wurden mit gefällttem Gold im Verhältnis von ungefähr 3 g pro Tonne innig gemischt, dann geglüht und mit Bromwasser behandelt. Nach 2 Stunden wurde die Lösung, welche ungefähr $7 \cdot 10^{-5}$ Gold enthielt, filtriert und durch Eindampfen konzentriert; dieselbe gab eine deutliche Reaktion mit Zinnchlorür.

100 g des mit Gold im Verhältnis von ca. $7 \cdot 10^{-1}$ pro Tonne versetzten Hämatits wurde wie vorhin behandelt, aber dieses Mal vollständig ausgewaschen und Filtrat und Waschwasser konzentriert. Die Goldreaktion mit Zinnchlorür war, wenn auch schwächer, so doch deutlich sichtbar.

Mit Jodtinktur wurde ein ähnliches Resultat bei den zwei letzten Proben erhalten, nur wurde in Anbetracht der schwächeren Wirkung des Jods die Digestion auf zwölf Stunden ausgedehnt.

Vergleichshalber wurden Versuche nach dem Amalgamierverfahren angesetzt, welche ergaben, daß nach demselben ein Goldgehalt von weniger als ca. 3 g pro Tonne nicht mehr mit Sicherheit in derselben Zeit nachgewiesen werden kann, wenn man eine Probe von 100 g in Arbeit nimmt.

Diese Versuche zeigen somit die Vorzüge des Jod- oder Bromverfahrens vor der Amalgamation bei der qualitativen und in gewissen Fällen auch bei der quantitativen Goldprobe. Da ein Gehalt von ca. $7 \cdot 10^{-1}$ g Gold pro Tonne in einer Probe von 100 g noch leicht und schnell nach dieser Methode aufzufinden ist, so können wohl noch geringere Mengen entdeckt werden, wenn man größere Proben behandelt. In den meisten Fällen jedoch genügt diese Genauigkeit.

Das Verfahren eignet sich auch besonders zur Extraktion des Goldes aus geschwefelten Erzen, weil durch die Röstung und die damit bezweckte Substituierung des Schwefels durch Sauerstoff das Gewicht sich um 25% vermindert, während das Volumen sich nur wenig verringert, so daß also eine gewisse Auflockerung des Materials erzielt wird, welche die Wirkung des Lösungsmittels begünstigt. Dabei gehen von den anderen Bestandteilen so geringe Mengen in Lösung über, daß letztere nach dem Konzentrieren ohne weiteres auf Gold geprüft werden kann. Jodtinktur ist dem Bromwasser vorzuziehen, wenn das Gold nur spurenweise vorhanden ist oder sehr fein durch die Masse des Erzes verteilt ist.

Beim Rösten der Schwefelkiese muß die Temperatur gegen Ende bis zu starker Rotglut gesteigert werden, damit das Eisensulfat zersetzt wird, weil sonst Eisen in Lösung gehen würde. Enthält das Erz erheblich viel Calciumcarbonat, so empfiehlt es sich, dasselbe nach der Röstung auf Zusatz von Ammoniumcarbonat noch einmal schwach zu glühen, damit nicht zuviel Kalk in die Jod- oder Bromlösung gelangt. Andererseits ist eine zu hohe Temperatur zu vermeiden, weil in diesem Falle die leichter schmelzbaren Silicate einen Teil des Goldes verschlacken könnten.

Die Methode ist nach Skey auch für quantitative Zwecke brauchbar, insofern sich durch Vergleich der Asche des mit der Goldlösung getränkten Papiers mit einer Reihe von Papieraschen von bekanntem Goldgehalte der Gehalt des Erzes abschätzen läßt.

Döring¹⁾ findet jedoch, daß Gold durch wässrige, alkoholische und ätherische Jodlösung nicht gelöst wird. Jodkaliumlösungen lösen rascher, leicht löslich ist das Gold in wässriger jod-jodwasserstoffsaurer Lösung.

Methode von Cotton.²⁾ Hier wird die Extraktion des Goldes aus den Erzen durch gleichzeitige Einwirkung von Quecksilber und Cyankalium angestrebt.

Von dem feingepulverten Mineral wird eine dem Goldgehalte entsprechende Quantität, z. B. 1 kg oder auch mehr, bei Dunkelrot geröstet, um Sulfide und Arsenide, welche vom metallischen Quecksilber nicht angegriffen werden, zu zerstören. Darauf rührt man die Probe mit Wasser zu einem dünnen Brei an, dem man 100 g Quecksilber zusetzt. Man rührt von Zeit zu Zeit um und fügt nach Verlauf von 2 Tagen 100 g Cyankalium hinzu, wonach man das Ganze unter zeitweiligem Umrühren noch 2 Tage stehen läßt. Alsdann trocknet man die Masse in einer Porzellan- oder Steingutschale und sammelt das Quecksilber teils durch direktes Abgießen, teils durch Abwaschen mit Wasser.

Da das Abdestillieren einer großen Menge Quecksilber unbequem ist, so löst man die größte Menge desselben in Salpetersäure, was den weiteren Vorteil hat, daß mit dem Quecksilber auch die Hauptmenge des darin gelösten unedlen Metalles entfernt wird.³⁾ Wenn nur noch einige Gramm Quecksilber übrig sind, gießt man die Lösung ab, wäscht und verdampft das Quecksilber in einer kleinen Porzellanschale. Man erhält den schwärzlichen Rückstand von Gold nach einiger Zeit nach dem Verschwinden des Quecksilbers in der Rotglut.

Das Verfahren empfiehlt sich für Laboratorien, welche nicht mit einer Einrichtung zum Kupellieren ausgerüstet sind und aus dem Grunde, weil man von armen Erzen beliebige Mengen verarbeiten kann.

Bei den norwegischen silberhaltigen Erzen geben indes die analytischen Extraktionsmethoden mittels Chlor, Königswasser und namentlich Brom minderwertigere Resultate. Es schützt nämlich das unlösliche Halogensilber das Gold vor dem chemischen Angriff der Reagenzien. Richtige Resultate werden erst auf trockenem Wege erhalten. Schmelk.⁴⁾

Anwendung der Plattnerschen Chlorationsmethode auf Erze. Diese Methode eignet sich besonders auch für goldarme Erze. Das fein ge-

¹⁾ Döring, Bg.- u. hütt. Z. **59**, 49 (1900).

²⁾ Cotton, Journ. Pharm. Chem. [5] **21**, 85 (1894).

³⁾ Gold ist indes in konzentrierter Salpetersäure nicht unerheblich löslich! Dewy, Z. anorg. Chem. 1910, 965.

⁴⁾ Schmelk, Chem.-Ztg. 1898, 271.

riehene Material wird in einer starken Zweiliterflasche mit $1\frac{1}{2}$ Liter einer mit Chlor gesättigten, konzentrierten Natriumchloridlösung übergossen, 10 ccm Brom dazu gegeben und die Flasche während mehrerer Tage häufig geschüttelt. Der Bromzusatz wird eventuell nach einiger Zeit noch um etwas vergrößert. Die am Boden der Flasche sich ansammelnde Flüssigkeit wird abgehebert oder dekantiert, dann noch mehrere Male mit konzentrierter Salmiaklösung; das freie Chlor und Brom wird weggekocht und 100 ccm Salzsäure und 100 ccm gesättigter, wässriger Lösung von Schwefeldioxyd zugesetzt. Dieses wird fortgekocht, dann trägt man allmählich 25 ccm kalt gesättigte Schwefelammoniumlösung ein und kocht eine Viertelstunde lang, worauf filtriert wird. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter im Porzellantiegel verascht, Substanz und Asche im Ansiedeschalen mit 20—30 g Proberblei gemischt und verschlackt, das Blei abgetrieben und das erhaltene Korn geschieden. Kiesabbrände von Pyriten und Arsenkiesen werden zweimal mit Kohle vermischt, geröstet und dann ebenso behandelt.

C. F. Rammelsberg¹⁾ empfiehlt bei Abbrände von Arsenerzen, welche ein Teil Gold in 2700—4200 Teilen enthalten, die Extraktion des feuchten Materials mit Chlor oder Chlorwasser. Nach Auslaugung und Entfernung des freien Chlors wird der durch Eindampfen konzentrierte Auszug mit Eisensulfat oder Quecksilber gefällt.

Als wesentliches Erfordernis zum Gelingen dieser Probe wird eine vollständige Abröstung und die Anwendung salzsäurefreien Chlorgases angegeben, weil sonst Schwefelwasserstoffgas entsteht, welches bereits gebildetes Goldchlorid als Schwefelgold ausfällt, auch reagiert das Chlor direkt mit dem Schwefel der vorhandenen Sulfide. Da Eisen ebenfalls Chlor aufnimmt und von der Zerkleinerung her, z. B. von den Pochstempeln, stammen kann, kann man dieses aus dem Untersuchungsmaterial mit einem Magneten herausnehmen (Kerl).

Die Methode der Chlorextraktion ist mehrfach geprüft, bzw. verwendet worden.²⁾ Skey und Wagner³⁾ empfehlen statt Chlor, Bromwasser. Eine Modifikation dieser Methode ist von Fournier angegeben.⁴⁾

Der Gehalt an Gold kann auch colorimetrisch nach der Extraktion in der Lösung bestimmt werden.⁵⁾ Siehe ferner Goyder.⁶⁾

2. Goldreichere Erze. Sehr reiche Golderze werden mehrmals mit Königswasser (1HNO_3 , 2HCl) digeriert, filtriert und aus dem Filtrat das Gold mit Eisensulfat gefällt und mit Blei abgetrieben. Über die Methode Schmelzen goldhaltiger Kiese mit Schwefel und kohlen-sauren Alkalien siehe F. M. Stapff.⁷⁾

Ist der Gehalt des Materials an Gold nicht zu gering, so hat man zu seiner Bestimmung zwei Wege, die je nach der Zusammensetzung desselben einzuschlagen sind. Es ist dies die Ansiedeprobe und die Tiegelprobe. In beiden wird das Gold vom Blei aufgenommen, dieses abgetrieben und der

¹⁾ Percy-Rammelsberg, Die Metallurgie des Silbers und Goldes. Braunschweig 1881, S. 44.

²⁾ Wagner, Polyt. Journ. **219**, 544. — Burfeind, Bg.- u. hütt. Z. 1888, 423.

³⁾ Skey u. Wagner, Z. f. anal. Chem. **10**, 221.

⁴⁾ Fournier, C. R. **144**, 378 (1907).

⁵⁾ Pozzi-Escot, Ann. Chim. anal. appl. **12**, 90 (1907).

⁶⁾ Goyder, Ch. N. **70**, 194, 202 (1894); Z. f. anal. Chem. **39**, 188 (1900).

⁷⁾ F. M. Stapff, Bg.- u. hütt. Z. 1858, 420.

erhaltene Regulus durch die Quartation getrennt. Die fremden Beimengungen werden dabei verschlackt, was durch entsprechende Zusätze zu geschehen hat.

Ansiedeprobe. (Für jede Art von Erz geeignet.) Die Probe wird in der Weise ausgeführt, daß man das Erz je nach Gehalt 0,5—10 g abwägt und in einem tönernen Ansiedescherven von 50—60 mm oberem äußeren und 36—52 mm innerem Durchmesser, 16—18 mm Tiefe und 26 mm äußerer Höhe bringt und zuerst mit der Hälfte des Kornbleies innig vermengt, die andere Hälfte Blei wird darüber ausgebreitet und Borax oder Glas darüber gestreut. Die Menge des anzuwendenden Kornbleies richtet sich sehr nach der Zusammensetzung des Minerals bzw. Gesteins.

Bleiglanz erfordert das 4—6 fache, Schwefelkies das 9—10 fache, Zinkblende und Kupferkies das 10—15 fache der abgewogenen Menge. Bestehen die Erze aus nur sauren erdigen Bestandteilen (SiO_2 , Ton), so werden diese vom Blei vollkommen zu einem Glas aufgelöst. Sind basische Bestandteile vorhanden (Kalk, Magnesia), oder beim Rösten erhaltene Metalloxyde (Fe_2O_3 , CuO , ZnO usw.), so gibt man ein saures Auflösungsmittel dazu; Borax oder Glasmehl. Die erhaltene Schmelze soll leicht fließen; wenn das nicht der Fall ist, so muß mit den Zusätzen variiert werden. Da namentlich Kalk und Zink enthaltende Mineralien sehr zähe flüssige Schmelzen geben, muß hier der Zusatz an Flußmitteln sehr reichlich sein, bis zu 50 % und mehr von der Einwage. Das Erhitzen geschieht in einer Muffel, und zwar so, daß der beschickte Ansiedescherven in die bereits heiße Muffel hinein gegeben wird. Es muß die Mischung zu einer klaren Schmelze, in welcher keine ungeschmolzenen Partien vorhanden sein dürfen, schmelzen. Bei dem Einschmelzen senkt sich das Blei zu Boden und nimmt dabei die größte Menge Gold auf, während die spezifisch leichteren Substanzen (Erde, Schwefelmetalle, Borax) auf die Oberfläche gehen und hier anfangs ungeschmolzen bleiben. Bei der steigenden Temperatur und dem nicht völlig anzuschließenden Luftzutritt oxydieren sich die Schwefelmetalle teils direkt durch die Luft, teils durch gebildetes Bleioxyd und die Oxyde schmelzen nebst Erden mit Bleioxyd und Borax zu einer Schlacke zusammen (das Glatwerden der Oberfläche). Diese enthält aber immer noch Schwefelmetall (Oxysulfurete), sowie Goldteilchen eingeschlossen und hat sich am Rande des Scherbens angehäuft. Man öffnet jetzt die Muffelmündung und läßt bei verminderter Feuerung Luft in größerer Menge hinzutreten, wo sich dann Blei in größerer Menge oxydiert und dessen Sauerstoff an die Schwefelmetalle in die Schlacke übergeht (Periode des Kaltgehens). Sobald diese die ganze Oberfläche des Bades überzieht, ist der Prozeß beendet, weil ein weiterer Luftzutritt auf das Blei nicht mehr einwirken würde. Bedarf es bei sehr streng flüssigen Erzen eines sehr bedeutenden Boraxzusatzes, so würde derselbe schon beim Einschmelzen die ganze Oberfläche zuschlacken und den erforderlichen Luftzutritt von Blei abhalten, weshalb man in solchem Falle anfangs nur wenig Borax hinzufügt und den Rest am Ende dieser Periode. Da sich während derselben die Probe stark abkühlt, und Bleiteilchen an der Schlacke hängen bleiben könnten, so gibt man bei geschlossener Muffelmündung noch eine 5—10 Minuten lange starke Hitze (letztes Heißtun), nimmt dann die Probe heraus, läßt sie abkühlen und trennt den güldischen Bleikönig von der Schlacke durch Hammerschläge. Oder behufs schnelleren Erkaltens faßt man die Scherben am Boden mittels einer Gabelkluft und gießt den Inhalt desselben in die halbkugelförmige Vertiefung (Buckel) von 25—30 mm Durchmesser und 20 mm Tiefe eines angewärmten

Gieß- oder Buckelbleches von Eisen- oder Kupferblech mit Spechelöchern. Die Buckel werden mit Kreide oder Röteln ausgestrichen. Beim Verschlacken der Bleikönige behufs Verkleinerung derselben (Konzentrieren) empfiehlt Menick¹⁾ einen Salpeterzusatz. Ein Silbergehalt des Erzes sammelt sich mit dem Golde in Blei an (aus Muspratt, Handbuch).

Nissenson²⁾ gibt an, daß Gegenwart von Wismut, sei es im Blei oder im Erz, die Ergebnisse bei der Ansiedeprobe fälschen kann.

Beim Abtreiben kann jedoch das Wismut das Blei ersetzen.³⁾

Silber- und Goldbestimmung im Nadoritt (antimonsäurehaltiges Bleierz). 10 g Nadoritt (44% Pb, 22% Pb) mit 25 g Bleiglätte in einem eisernen Tiegel eingeschmolzen, Schlacke mit 15 g Glätte nochmals geschmolzen (nachgespült), die vereinigten Reguli im Ansiedescherben verschlackt, der reine Regulus abgetrieben.⁴⁾

Über Schmelzen erdiger oder eisenoxydhaltiger Golderze siehe Muspratt, Handbuch 4. Aufl. 1891, 1719.

Telluride werden nicht durch Ansieden verbleit, weil Gold mit Tellur sehr flüchtig ist. Sie werden im Tiegel geschmolzen. Nach Girard geben Tellur und Schwefel enthaltende Minerale ihr Gold auch nach dem Rösten und Entschwefeln schwer an das Blei ab. Leichter, wenn man etwa 0,1—0,2 g dazu gibt.⁵⁾

Analyse Tellur enthaltender Erze nach dem Verfahren von Hillebrand und Allen.⁶⁾

Die fein zerkleinerten Proben werden durch ein Sieb von 150 Maschen pro Zoll getrieben und dann die Goldbestimmung auf nassem oder trockenem Wege durchgeführt. Im ersten Falle wird das Erz mittels Salpetersäure und Bromwasser gelöst und ausgezogen. Das eingedampfte und mit Salzsäure behandelte Filtrat wird von Gips durch Filtration getrennt und die Lösung sofort mit Ferrosulfat versetzt, wobei das Gold vollständig frei von Tellur abgeschieden wird.

Die trockene Probe wird im Batterieartiegel ausgeführt. Auf ein Teil Erz verwendet man ein Teil Natriumbicarbonat, sechs Teile Bleiglätte, 10 g geschmolzenen Borax und eine Salzdecke. Die Charge für die Schlackenprüfung soll aus einem Teil Glätte 2 g Weinstein, Salz, diejenige für die Kupellierung aus einem Teil Soda, ein einhalb Teilen Boraxglas, zwei Teilen Weinstein, Salz und zwei Teilen Bleiglätte bestehen. Die Ergebnisse der beiden Methoden sind gleiche, sofern für die trockene Probe eine Korrektur für die Goldverluste in der Schlacke und bei der Kupellation angebracht wird. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn bei heller Rotglut noch reichlich Federglätte vorhanden ist.

Untersuchungen von Blättertellur und Schriftez siehe Wöhler, Mineralchemie 1865, S. 107.

Bestimmung des Goldes im Rheinsand. 500 g Sand werden mit 300 g Pottasche, 200 g Soda und 50 g Borax vermengt. Über das Gemenge

¹⁾ Menick, Polyt. Journ. **200**, 334.

²⁾ Nissenson, Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, 512.

³⁾ Chaudet, Anal. Chem. phys. **8**, 113 (1818).

⁴⁾ Schäfer in Dammer chem. tech. d. Neuzeit II. Bd. 1911; Met. 1905, 431.

⁵⁾ Girard, Ann. chim. anal. appl. **5**, 287 (1900).

⁶⁾ Hillebrand u. Allen, Analyst 478 (1876); Z. f. anal. Chem. **16**, 254 (1877); Bulletin 253 (1905); C. B. 1905, I, 1740.

wird im glattrandigen Tiegel 20 g goldfreies Kornblei gestreut. Dann gibt man darüber noch eine dünne Sodaschicht und darüber eine Kochsalzschicht und schmilzt im Windofen. Analyse vom goldführenden Sand, Fournier.¹⁾

Über die qualitative Bestimmung des Goldes im Meerwasser siehe oben. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung im Meerwasser wurde von Sonstadt angegeben.²⁾

Die Bestimmung von Gold in den Pyriten, Merrik.³⁾

II. Tiegelprobe. Man schmilzt das Probiertgut mit Flußmitteln (Pottasche, Soda, Borax usw.). Bleioxyd und Reduktionsmittel (Kohlenstaub, Kolophonium, Mehl, Weinstein) in Tiegeln zusammen, wobei erdige Bestandteile durch die Flußmittel in einen Teil Bleioxyd verschlackt werden, während ein anderer Teil des Bleioxydes durch die Reduktionsmittel in metallisches Blei übergeführt wird (falls man nicht gleich nur metallisches Blei angewandt hat), welches dann das Gold (nebst Silber) aufnimmt. Diese Proben haben vor Ansiedepoben den Vorzug größerer Genauigkeit, weil bei der Anwendbarkeit einer größeren Menge vom Probiertgut (25—50 g und mehr) die Verluste sich verringern und weil sie bequemer und billiger sind wegen nicht Erfordernisses einer größeren Anzahl (oft 20 und mehr) Proben, was besonders bei armem Probiertgut sehr in die Wagschale fällt. Dagegen eignen sich dieselben besonders nur für erdige oder eisenoxydhaltige Erze oder Produkte mit Gedienggold (Goldseifen), weniger für Schwefel-, Arsen-, Antimon- und Tellurmetalle. Diese bedürfen zuvor einer Röstung, um in Oxyd übergeführt zu werden, weil sie beim Schmelzen selbst nur unvollkommen zersetzt werden würden, während sie bei geeigneter Ansiedeprobe eine kräftige Oxydation erleiden.

Vergleichende Versuche über die Ergebnisse der Ansiede- und Tiegelprobe hat Görz ausgeführt (l. c.).

Nissenson⁴⁾ gibt an, daß Gegenwart von Wismut, sei es in Blei oder in Erz die Ergebnisse bei der Ansiedeprobe fälschen kann.

Beim Abtreiben kann jedoch das Wismut sogar das Blei ersetzen.⁵⁾

Die Ansiede- und Tiegelprobe geben bei vergleichenden Versuchen übereinstimmende Resultate.⁶⁾

Über den Vorgang beim Nachweis sehr kleiner Goldmengen nach dem Behandeln des Kornes mit Salpetersäure siehe oben (S. 177).

Literatur:

Tate, Ch. N. **61**, 43, 54 (1890).

Merrick, Am. Chemist **1**, 350 (1870); Ch. N. **24**, 14, 42, 269 (1871); **25**, 37, 51 (1873).

Blossom, Am. Chemist. **1**, 380 (1870).

Peters, Eng. a. Min. J. 1883, 35; Poly. J. **250**, 235 (1883).

Über Amalgamation:

R. Ullrich, Bg.- u. hütt. Z. **34**, 311 (1875); Poly. J. **217**, 517 (1875).

¹⁾ Fournier, C. R. **144**, 378 (1907).

²⁾ Sonstadt, Ch. N. **74**, 316 (1896); Z. f. anal. Chem. **41**, 302 (1902).

³⁾ Merrik, Ch. N. **26**, 63, 142 (1872).

⁴⁾ Nissenson, Z. f. Berg- u. Hüttw. 1900, 512.

⁵⁾ Chaudet, Ann. chim. phys. **8**, 113 (1818).

⁶⁾ Arrents, Bg.- u. hütt. Z. 1867, 85. — Görz, ebenda 1886, 441.

Abscheidung von Gold, Silber, Platin, Kupfer aus Bleilagerungen in wenigen Stunden siehe Morissan, Ver. St. P. 890160, 9/6, 1908; Metall. 1908, 734.

Platinmetalle und Gold. Über den Einfluß der Platinmetalle bei der Quartation siehe die eingehende Darstellung von E. Pŕiwoznik.¹⁾

Platin, in geringen Mengen den Golderzen beigefügt, löst sich bei der Behandlung des Korns mit Salpetersäure mit Silber auf; sind größere Mengen vorhanden, so muß durch neuerliches Abtreiben mit Silber und Blei die Auflösung wiederholt werden, bis das Gewicht konstant ist. Ob Platin vorhanden, erkennt man an der rauhen kristallinischen Oberfläche der Korns, ganz besonders dann, wenn nicht mit Silber inquartiert wurde. Bei etwa größeren Mengen (3—4%) bleibt der „Blick“ aus. Iridium und Rhodium sind in Salpetersäure nicht löslich, man löst in Königswasser und fällt das Gold mit Eisenvitriol.

Pettenkofen²⁾ findet, daß ein Platiningehalt den Silberrückhalt des Goldes erhöht. Über die Behandlung von Goldkörnern, die einen größeren Gehalt an Platinmetall haben, siehe bei Kerl, Metall. Probierkunst, S. 379, 391, 395.

Das Gold findet sich besonders in dem Platinvorkommen im Ural häufig in Körnern neben dem Gold und man kann mit Hilfe einer Lupe das Metall von dem Platinmetall trennen. Selten ist das Gold hier legiert (J. Koifman). Die Trennung der Metalle Platin, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer, Eisen, Gold ist Gegenstand eingehender und erfolgreicher Studien, die auf Veranlassung von Prof. Duparc im mineralogischen Institut der Universität in Genf unternommen werden. Vom Standpunkte des Mineralchemikers sind die ausgearbeiteten Methoden sehr wertvoll. Die Gesamttrennung der genannten Metalle voneinander in den Platinerzen des Urals (Taguil, Iss, Omoutnaya, Kitlin, Iow, Kamenoutchka) siehe J. Koifman³⁾ und das entsprechende Kapitel bei den Platinmetallen in diesem Handbuch.

¹⁾ E. Pŕiwoznik, Österr. Z. Berg- u. Hüttw. **43**, 272 (1895); Z. f. anal. Chem. **35**, 73 (1896). — Ferner Kerl, Metall. Probierkunst 1882, Scheidung durch Elektrolyse, Bg.- u. hütt. Z. 1880, 411. — Krüß, Ann. d. Chem. **238**, 608. — Carmichael, Mett. 1904, 49.

²⁾ Pettenkofen siehe E. Pŕiwoznik, loc. cit.

³⁾ J. Koifman, Arch. scient. phys. et nat. Geneve **40**, 24 (1915).

GOLD.

Von **H. Leitmeier** (Wien).

Das Gold zeichnet sich vor allen anderen Metallen (mit Ausnahme von Platin und den Metallen der Platingruppe) dadurch aus, daß es verhältnismäßig schwer stabilere Verbindungen eingeht und auch in der Natur unter den Mineralien nur wenige Verbindungen von Gold bekannt sind, z. B. Nagyagit, Tellurgold.

Das Gold findet sich in der Natur zum überwiegend größten Teil als freies Gold, an kein anderes Element gebunden. Daher ist das wichtigste Goldmineral das gediegene Gold. Es kommt aber verhältnismäßig selten in größeren Mengen vor und dies nur dort, wo es durch mechanische Kräfte (Wasser) aus seinem ursprünglichen Entstehungsort fortgeführt und nach mehr oder weniger langem Transporte abgelagert wurde. Derartige sekundäre Goldvorkommen sind die Lagerstätten, die stets am meisten Gold geliefert haben, gegen die in bezug auf Quantität die primären Goldlagerstätten zurücktreten.

Obwohl Gold, unser edelster Mineralkörper, unser Wertmesser für alle materiellen Güter, zu den seltenen Naturkörpern gehört, ist es — wenn auch in ganz geringem Maße — doch überall verbreitet. Gold wurde in fast allen Flüssen nachgewiesen, die Gebirge, die vorzugsweise aus Massengesteinen bestehen, durchlaufen; die Sande aller größeren Flüsse sind goldhaltig und die Zahl derer, aus denen Gold gewonnen wurde oder heute noch gewonnen wird, ist sehr groß. Freilich wechselten die Methoden der Goldgewinnung durch die allmählich veränderte Wertung aller Gegenstände sehr stark und heutigen Tages ist die Goldgewinnung aus Flußabsätzen, die relativ nur ganz geringe Mengen enthalten, fast ganz verschwunden, während sie vor etwa 100 Jahren noch in vielen Orten Menschen ihren Lebensunterhalt bot.

Aus den Flüssen gelangte Gold auch ins Meerwasser. Man hat an vielen Orten der verschiedenen Küstengebiete den Goldgehalt des Meerwassers bestimmt und auch zahlenmäßige Daten gegeben. Aus diesen wiederum hat man nach dem Kubikinhalt der Meere die im Meerwasser aufgespeicherte Goldmenge berechnet. Dabei haben sich natürlich — absolut genommen — ungeheure Goldmengen ergeben. Derartige Zahlenwerte, die ja praktisch genommen eigentlich wertlos sind, machen natürlich auf Exaktheit nicht den mindesten Anspruch und werden daher hier nicht gebracht. Allerdings hat man an einigen Küstengebieten, wo die Untersuchungen einen verhältnismäßig hohen Goldgehalt ergeben haben, begonnen, Gold technisch zu gewinnen, indem man es zuerst durch besondere Verfahren konzentrierte.

Das meiste primäre Gold findet sich in sulfidischen Erzen und die wichtigsten primären Goldlager sind Lagerstätten der Sulfide, allen voran des Schwefelkieses. Es findet sich dort als mechanische Beimengung, oder auch vielleicht in Form von fester Lösung, sicher aber in fein verteiltem Zustande. Die moderne Chemie mit ihrer ausgebreiteten Lehre von der Wichtig-

keit des Dispersitätsgrades, hat gezeigt wie ungeheuer fein verteilt manche Körper — und da steht Gold in erster Reihe — in anderen enthalten sein können. Bei der Besprechung der Entstehung der Goldlagerstätten wird darauf zurückzukommen sein.

Gediegenes Gold.

Kristallisiert regulär.

Die Kristalle von meist oktaedrischem, oder dodekaedrischem, sehr selten würfeligem Habitus sind nicht häufig. Meist treten, wo Gold in größeren Einzelkörpern vorkommt, blechförmige, drahtförmige, schuppige Massen auf; dann aber Körner von allergrößter Feinheit bis zu großen Klumpen. Das Gold kann aus seinen Lösungen in kolloider Form abgeschieden werden (siehe den Abschnitt kolloides Gold im späteren).

Allotrope Formen.

Andere, physikalisch und chemisch verschiedene Formen des kristallisierten Goldes sind bis jetzt keineswegs sichergestellt.

Aus Thomsens thermochemischen Untersuchungen (III. 400) kann man neben der gewöhnlichen Goldform auf ein Au_a und Au_b schließen. Nach ihm wäre $Au_a = Au + 3210 \text{ Kal.}$; $Au_b = Au + 4700 \text{ Kal.}$ Aber die Potentialdifferenzen sind sehr gering. Über derartige Formen siehe bei van Heteren,¹⁾ C. Cohen und van Heteren²⁾ u. a. Über sog. braunes Gold siehe bei N. Awerkiew,³⁾ Hanriot,⁴⁾ Hanriot und F. Raoult.⁵⁾

H. Louis⁶⁾ nimmt mindestens zwei allotrope Zustände des Goldes an; dem einen entspricht die gewöhnliche gelbe Varietät *a*, dem anderen die rote, braune, oder purpurfarbene, glanzlose, amorphe *b*. Das natürlich vorkommende Gold der Form *a* kristallisiert gut, ebenso langsam erkaltetes, flüssiges Au. H. Louis weist dann darauf hin, daß das aus konzentrierter Lösung ausgefällte Gold stets in Kristallen fällt, das aus sehr verdünnter Lösung ausgefällte auch bei 800facher Vergrößerung keine Spuren von Kristallisation zeigt. Auch andere Verschiedenheiten werden von ihm angegeben. Durch Erhitzen auf 200—600°, durch Druck, Stoß, Reibung werden alle Formen des Goldes in die gewöhnliche gelbe Form übergeführt. Das *b*-Gold läßt sich gar nicht, oder nur sehr schwer amalgamieren.

Daraus erklärt sich, daß manches natürliche Gold, z. B. das von Witwatersrand, von Amalgam nicht angegriffen wird.

Beim langsamen Erhitzen sog. amorphen Goldes (Gold *b*) auf 600—700° konnte festgestellt werden, daß die Umwandlung in Gold *a* allmählich vor sich geht. Das Zusammenschrumpfen des Goldes begann bei 380° und dauerte bis 680° bei einem Versuch, bei einem 2. Versuch begann es bei 120—360° und dauerte bis 550—660°, wobei die Verdichtung stetig erfolgte.⁷⁾

¹⁾ van Heteren, Chem. ZB. 1905, II, 503.

²⁾ C. Cohen u. van Heteren, ebenda 1906, II, 1040; Z. f. Elektroch. 12, 589 (1906).

³⁾ N. Awerkiew, Z. anorg. Chem. 61, 4, 1909; Journ. russ. Ges. 40, 840 (1908).

⁴⁾ Hanriot, C. R. 141, 1355 (1910); 152, 138, 369, 705 (1911).

⁵⁾ Hanriot u. F. Raoult, C. R. 153, 182 (1911); 155, 1086 (1912); Bull. Soc. chim. [4] 9, 1052 (1911).

⁶⁾ H. Louis, Transact. Am. Inst. of Min. Engin. 1894; Z. prakt. Geol. 2, 329 (1894).

⁷⁾ H. Louis, Transact. Am. Inst. of Min. Engin. 1894; Z. prakt. Geol. 3, 84 (1895).

Diese Versuche sprechen gegen die Allotropie von Gold *a* und *b*. Verschiedene spezifische Gewichte, die H. Louis erhielt, dürften in erster Linie auf Poren und auf verschiedenen Feingehalt des Goldes zurückzuführen sein.

Analysenzusammenstellung.

Die Anordnung der Goldanalysen erfolgte nach der Reinheit und zwar nach fallendem Goldgehalt. An vielen Vorkommen wurde nur der Au-Gehalt bestimmt, solche Analysen sind im allgemeinen hier nicht aufgenommen worden. Es gibt viele Goldanalysen aus technischen Zwecken ohne Angabe des Analytikers, auch diese haben hier keine Aufnahme gefunden.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ	19,099	18,95	—	—	18,43
Cu	0,35	0,05	—	—	—
Ag.	0,16	1,76	2,00	2,19	2,54
Au.	98,96	98,13	98,00	97,81	97,46
Fe	0,05	—	—	—	—
	99,52	99,94	100,00	100,00	100,00

1. Von der Goldseife Schabrowskoi, südöstlich von Gornoschit, Ostseite des Uralhauptzuges; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 177.
2. Von N. Scotia, Tangier River, Canada; anal. Marsh, Am. Journ. **15**, 44 (1853).
3. Von Bucaramanga, Columbia; anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. **10**, 316 (1827).
4. Waschgold aus einem fleischfarbenen Ton der Gegend von Elmina, Westküste von Afrika; anal. K. Wibel, Abh. naturw. Ver. zu Hamburg **2**, 87 (1852) und N. JB. Min. etc. 1873, 245 (F. Wibel).
5. Von Montebello in Peru; anal. D. Forbes, Phil. Mag. **30**, 142 (1865).

	6.	7.	8.	9.	10.
δ	—	18,22	—	—	—
Bi	—	0,13	—	—	—
Cu	—	0,10	—	—	—
Ag.	2,77	2,88	3,58	3,58	3,60
Au	97,23	96,79	96,42	96,42	96,40
	100,00	99,90	100,00	100,00	100,00

6. Staubgold von der Westküste Afrikas; anal. K. Wibel; Abh. naturw. Ver. Hamburg **2**, 87 (1852) und N. JB. Min. etc. 1873, 245 (F. Wibel).
7. Von der Grube Schilowoißssetsky am Flusse Issét, bei Schilowa, westl. von Kamenskij Zavód (Rußland) (sog. Bismutaurit); anal. K. Nenadkewitsch; Trav. d. Mus. géol. Pierre le Grand, Acad. Imp. d. St. Pétersbourg **1**, 81 (1907); Ref. Z. Kryst. **47**, 289 (1910).
8. Von Queensland, Süd-Australien; anal. H. Thomas, Phil. Mag. **1**, 261 (1851).
9. Aus Californien ohne nähere Fundortsangabe; anal. H. Thomas, Phil. Mag. **1**, 261 (1851).
10. Staubgold von der Küste Westafrikas; anal. K. Wibel, wie An. 4.

	11.	12.	13.	14.	15.
δ	—	18,791	—	18,771	51,6
Fe + Cu . .	0,90	—	—	—	—
Ag	3,10	3,58	3,92	4,00	3,59
Au	96,00	95,81	95,68	95,50	95,48
Quarz	—	—	—	—	—
Rückstand .	—	0,61	—	0,50	0,10
	100,00	100,00	99,60	100,00	99,17

11. Von Andocollo in Chile; anal. F. Domeyko, Ann. min. **6**, 167 (1844).
 12. Von Jekaterinburg; anal. Awdejew, Pogg. Ann. **53**, 153 (1841).
 13. Von Buthurst, Neu Süd Wales; anal. Henri, Phil. Mag. **34**, 205 (1849).
 14. Wie Analyse 12.
 15. Von Süd-Australien; anal. B. Kerl, Bg.- u. hütt. Z. **12**, 38 (1853).

	16.	17.	18.	19.	20.
δ . . .	—	18,791	18,77	—	—
Cu . . .	—	0,33	0,84	—	—
Fe . . .	—			0,08	—
Ag . . .	4,58	4,34	3,86	4,66	5,08
Au . . .	95,42	95,33	95,30	94,95	94,92
	100,00	10,000	100,00	99,69	100,00

16. Blättchen und Körner von Seifengold von Buttons Creek bei Marabastad im nördlichen Transvaal; anal. E. Cohen, Mitteil. d. naturw. Vereins f. Neuvorpommern und Rügen **19**, 70 (1887); Z. Kryst. **17**, 294 (1890).

17. Von Jekaterinburg; anal. Awdejew, Pogg. Ann. **53**, 153 (1841).
 18. Von ebenda; anal. wie oben.
 19. Von Blak Boy Flat, Tasmanien; anal. Ward nach J. D. Dana, Min. 1868, 4.
 20. Von Analuen, Süd-Australien; anal. Ward wie oben.

	21.	22.	23.	24.	25.
δ . . .	—	—	18,31	—	18,440
Cu . . .	—	—	—	—	0,36
Fe . . .	—	—	0,04	—	
Ag . . .	5,18	5,04	5,23	5,36	5,23
Au . . .	94,82	94,76	94,73	94,64	94,41
	100,00	99,80	100,00	100,00	100,00

21. Ganggold von Buttons Reef bei Marabastad im nördlichen Transvaal; anal. E. Cohen, Mitteil. d. naturw. Vereins f. Neuvorpommern und Rügen **19**, 70 (1887); Z. Kryst. **17**, 294 (1890).

22. Wie Analyse 19.
 23. Vom Rio de Tipuani, Depart. La Paz (Bolivia); anal. D. Forbes, Phil. Mag. **29**, 129 (1865).
 24. Von Adelong, Süd-Australien; anal. Ward nach J. D. Dana, Min. 1868, 4.
 25. Von Boruschkoi bei Nischne Tagilsk, Ural; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 174 (1831).

	26.	27.	28.	29.	30.
δ . . .	18,22	18,67	—	—	—
Bi . . .	2,92	—	—	—	—
Cu . . .	0,11	—	—	—	—
Ag . . .	2,84	5,81	5,55	5,85	5,85
Au . . .	94,22	94,19	94,09	94,00	94,00
Pt . . .	—	—	—	0,15	—
Rückstand .	—	—	0,36	—	—
	100,09	100,00	100,00	100,00	99,85

26. Von der Grube Schilowoïssesky am Flusse Issét bei Schilowa, westlich von Kamenskij Zavód (Rußland); anal. K. Nenadkewitsch, Trav. d. Mus. Géol. Pierre le Grand, Acad. Imp. d. Sc. St. Pétersbourg **1**, 81 (1907); Z. Kryst. **40**, 289 (1910).

27. Vom Rio Tipuani, Depart. La Paz Bolivia; anal. D. Forbes, Phil. Mag. **29**, 129 (1865).
 28. Von Jekaterinburg; anal. Awdejew, Pogg. Ann. **83**, 153 (1891).
 29. Vom Senegal; anal. Levol, Ann. chim. phys. **27**, 310 (1849).
 30. Von Brasilien; anal. Dacret, nach J. D. Dana, Min. 1868, 4.

	31.	32.	33.	34.	35.
Cu . . .	0,41	0,08	—	0,10	—
Fe . . .	—	0,04	—		—
Ag . . .	5,35	5,94	6,01	6,23	5,72
Au . . .	93,86	93,78	93,75	93,67	93,66
Rückstand .	—	—	0,24	—	0,62
	99,62	99,84	100,00	100,00	100,00

31. Vom Lombige River, Angola; anal. Monteiro, Angola and the River Congo, London 1875. Nach C. Hintze, Min. I. 315.

32. Goldblättchen in zersetztem Eisenkies von Beresowsk in der Umgebung von Jekaterinburg; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 175 (1831).

33. Von Jekaterinburg, wie Analyse 28.

34. Von Adelong, wie Analyse 24.

35. Von Jekaterinburg, wie Analyse 28.

	36.	37.	38.	39.	40.
δ . . .	—	—	18,83	17,84	—
Ag . . .	5,62	6,47	6,47	6,49	6,60
Au . . .	93,54	93,53	93,53	93,51	93,40
Rückstand .	0,84	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

36. Aus Seifen von Jekaterinburg; anal. wie die vorige Analyse.

37. Vom Mount Morgan in Queensland, Süd-Australien; anal. H. Thomas, Phil. Mag. **1**, 261 (1851).

38. Aus Californien; anal. H. Thomas; Phil. Mag. **1**, 261 (1851).

39. Von Playa Gritada in Bolivia; anal. D. Forbes, Phil. Mag. **29**, 129 (1865).

40. Gold aus dem Rhein (feine Blättchen) zwischen Kehl und Daxlanden; anal. Kachel, N. JB. Min. etc. 1838, 596.

	41.	42.	43.	44.	45.
Cu . . .	—	0,09	0,06	—	—
Fe . . .	—		0,32	—	0,11
Ag . . .	6,63	6,56	6,28	6,62	6,65
Au . . .	93,37	93,35	93,34	93,33	93,24
	100,00	100,00	100,00	99,95	100,00

41. Seifengold von Buttons Creek, Marabastad-Goldfeld in Transvaal; anal. E. Cohen, Mittel. d. naturw. Vereins f. Neuvorpommern und Rügen **19**, 70 (1887). Ref. Z. Kryst. **17**, 294.

42. Von Giandara in Tasmanien; anal. Ward nach J. D. Dana, Min. 1868, 4 (siehe auch F. W. Clarke, Researches Southern Gold Fields, Sydney 1860, 276).

43. Goldkristall aus einer nicht näher bezeichneten Goldseife der Umgegend von Jekaterinburg; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 176.

44. Von Kenieba, am Senegal; anal. Moissenet, Annales d. mines **17**, 13 (1860).

45. Mit Quarz, aus Persien, ohne näheren Fundort; anal. Ch. Catlett, Bull. geol. surv. U.S. Washington **60**, 137 (1890).

	46.	47.	48.	49.	50.
δ . . .	—	—	18,83	16,33	16,236
Cu . . .	0,27	0,18	—	—	—
Fe . . .			—	—	—
Ag . . .	6,56	6,72	6,94	7,00	6,70
Au . . .	93,17	93,15	93,06	93,00	93,00
	100,00	100,05	100,00	100,00	99,70

46. Von Adelong in Süd-Australien; anal. Ward nach J. D. Dana, Min. 1868, 4; auch F. W. Clarke, Researches Southern Gold Fields, Sydney 1860, 276.
 47. Von Andacollo in Chile; anal. Domeyko, Annal. d. mines 6, 167 (1844).
 48. Von Mount Morgan in Queensland; anal. H. Thomas, Phil. Mag. 1, 261 (1851).
 49. Aus Californien; anal. E. F. Teschemacher, Quart. Journ. Chem. Soc. 2, 193 (1849).
 50. Von ebenda; anal. Rivot, Annales des mines 14, 105 (1848) und 16, 177 (1849).

	51.	52.	53.	54.	55.
Cu . . .	0,06	—	} 0,11	} 0,02	} 0,08
Fe . . .	0,08	—			
Ag . . .	7,02	7,23	7,27	7,08	7,34
Au . . .	92,80	92,77	92,62	92,60	92,58
	<u>99,96</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>99,76</u>	<u>100,00</u>

51. Vom Issét beim Dorfe Uktuss, in der Umgebung von Jekaterinburg. Vorkommen zusammen mit Brauneisen; anal. G. Rose, Reise II, 416, auch Pogg. Ann. 23, 178.
 52. Von Giandara in Tasmanien; anal. Ward in F. W. Clarkes Researches in Southern Gold Fields, Sydney 1860, 276.
 53. Von ebenda; anal. wie oben.
 54. Von Petropawlowsk am linken Ufer der Beresowka, 1,6 km nordw. von Beresowsk; anal. G. Rose, Reise II, 415 und Pogg. Ann. 23, 177.
 55. Von Giandara, wie Analyse 52 u. 53.

	56.	57.	58.	59.	60.
δ . . .	—	—	16,07	—	—
Cu . . .	—	} 0,22	—	—	—
Fe . . .	0,17		—	—	—
Ag . . .	7,10	7,31	7,47	8,10	8,10
Au . . .	92,55	92,47	91,96	91,90	91,90
	<u>99,82</u>	<u>100,00</u>	<u>100,—¹⁾</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

56. Von Blak Boy Flat, Tasmanien; anal. Ward bei F. W. Clarke, Researches in Southern Gold Fields, Sydney 1860, 276; auch J. D. Dana, Min. 1868, 4.
 57. Von Giandara in Tasmanien; anal. wie oben.
 58. Aus dem oberen Tale des Rio de Tipuani, Bolivia; anal. D. Forbes, Phil. Mag. 29, 129 (1865).
 59. Von Giron in Bolivia; anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. 10, 316 (1877).
 60. Von El Llano, Vega de Supia in Popayan, Columbia; anal. J. B. Boussingault, N. JB. Min. etc. 1839, 330.

	61.	62.	63.	64.	65.
δ . . .	—	18,50	—	—	—
Cu . . .	0,09	1,00	} 0,35	0,25	0,74
Fe . . .	—	0,51		—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	1,22	—
Ag . . .	8,03	6,63	7,85	7,47	7,03
Au . . .	91,88	91,86	91,80	91,76	91,74
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,70</u>	<u>99,97</u>

61. Von Beresowsk bei Jekaterinburg (Kristalle); anal. G. Rose, Pogg. Ann. 23, 175 und Reise II, 414.
 62. Von Victoria auf der Vancouver Insel, Canada; anal. F. Wibel, N. JB. Min. etc. 1873, 244.

¹⁾ Der Rest war unlöslich.

63. Von Andacollo in Chile; anal. Domeyko, Ann. min. **6**, 167 (1844).
 64. Waschgold, eingetauscht von den Eingeborenen bei der Punta Arenas in der Magellanstraße; anal. W. Flight, Proc. Cryst. Soc. 1882, 84. Ref. Z. Kryst. **7**, 432 (1883).
 65. Aus Tibet (wahrscheinlich Ost-Tibet); anal. L. Kalczinszky, Földtani Közlöny **16**, 12 mnd 84 (1886). Ref. Z. Kryst. **43**, 73 (1888).

	66.	67.	68.	69.	70.
δ . . .	—	—	17,955	16,65	17,74
Cu . . .	} 0,59	—	} —	} 0,29	—
Fe . . .		—			—
Ag . . .	7,79	8,48	8,50	8,35	8,03
Au . . .	91,62	91,52	91,40	91,36	91,21
Rückstand .	—	—	—	—	0,76
	100,00	100,00	99,90	100,00	100,00

66. Aus den Gängen von Punitaqui beim Cerro de Tamaya in den Küsten-Cordilleren des nördlichen Chile; anal. Domeyko, Ann. d. min. **6**, 167 (1844).
 67. Von Analuen, Southern District der südlichen Goldfelder von New South Wales; anal. Ward u. F. W. Clarke, Researches in Southern Gold Fields, Sydney 1860, 276.
 68. Vom Ufer des American Fork, Californien; anal. Rivot, Ann. mines. **14**, 67 u. 105 (1848).
 69. Von Boruschkoi bei Nischne Tagilsk; anal. G. Rose, Reise II, 412 und Pogg. Ann. **23**, 174 (1831).
 70. Von Jekaterinburg ohne nähere Angabe; anal. Awdejew, Pogg. Ann. **53**, 135 (1841).

	71.	72.	73.	74.	75.
δ . . .	15,07	—	17,40	15,70	—
Cu . . .	—	0,30	—	—	—
Fe . . .	—	—	—	0,20	} 1,00
Sn . . .	—	—	—	—	
Pb . . .	—	—	—	—	
Co . . .	—	—	—	—	
Ag . . .	8,85	8,70	9,03	8,70	8,02
Au . . .	91,01	91,00	90,97	90,90	90,89
Quarz . .	0,14	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	99,80	99,91

71. Von Wicklow am Fuße des Croghan Kinshela Mountain, Irland; anal. D. Forbes, Phil. Mag. **37**, 324 (1869).
 72. Aus dem nördlichen Brasilien; anal. Levol, Ann. chim. phys. **27**, 310 (1849).
 73. Aus Californien ohne nähere Fundangabe; anal. Oswald, Pogg. Ann. **78**, 96 (1849).
 74. Vom Ufer des American Fork in Californien; anal. Rivot, Anal. d. Min. **14**, 67, 105, (1848).
 75. Von Fingal in Tasmanien; anal. Ward bei F. W. Clarke, Researches in Southern Gold Fields, Sydney 1880, 276.

	76.	77.	78.	79.	80.
δ . . .	—	16,69	17,588	14,60	16,33
Fe ₂ O ₃ . .	—	—	—	—	1,00
Fe . . .	—	—	—	0,38	—
Ag . . .	8,98	9,14	9,02	8,80	6,80
Au . . .	90,89	90,86	90,76	90,70	90,33
Rückstand .	—	—	—	—	0,66
	99,87	100,00	99,78	99,88	98,79

76. Goldblättchen von Bantaphan auf Malakka (Siam); anal. A. Terreil, C. R. 59, 1047 (1864).
 77. Waschgold aus dem Chuquiaguillo, einem Nebenflusse des La Pay in Peru; anal. D. Forbes; Phil. Mag. 30, 142 (1865).
 78. Von Boruschkoi bei Nischne Tagilsk; anal. G. Rose, Reise II, 412; Pogg. Ann. 23, 174 (1831).
 79. Von einem nicht näher bestimmten Vorkommen, Californien; anal. Rivot, Ann. mines 14, 67 (1848).
 80. Ebenso aus Californien; anal. E. F. Teschemacher, Quart. Journ. Chem. Soc. 2, 193 (1849).

	81.	82.	83.	84.	85.
δ	17,26	16,52	17,55	—	15,62
Cu	—	—	—	0,86	—
Ag	9,26	9,05	9,94	9,01	9,24
Au	90,16	90,12	90,05	90,01	89,83
Fe ₂ O ₃ + SiO ₂ .	—	0,83	—	—	—
Quarz	0,32	—	—	—	0,74
	99,74	100,00	99,99	99,88	99,81

81. Von Clogau in North Wales; dunkles Gold (siehe Anal. 85); anal. D. Forbes, Phil. Mag. 34, 11 (1867).
 82. Von St. Austell Moor, Cornwall; anal. D. Forbes, Phil. Mag. 37, 323 (1869).
 83. Von Aschanti in Westafrika; anal. A. H. Church bei F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 8.
 84. Von einem nicht näher bezeichneten Fundorte in Californien; anal. V. Henry, Phil. Mag. 34, 205 (1849).
 85. Von Clogau in North Wales; liches Gold; anal. D. Forbes wie Analyse 81.

	86.	87.	88.	89.	90.
δ	17,96	—	—	—	14,63
Cu	0,35	—	} 0,34	—	0,53
Fe	—	—		—	—
Ag	9,45	10,43	10,05	10,41	10,07
Au	89,76	89,57	89,61	89,59	89,40
Rückstand .	0,08	—	—	—	—
	99,64	100,00	100,00	100,00	100,00

86. Von der Grube Woitzky, Gov. Archangelsk; anal. K. Nenadkewitsch, Trav. d. Mus. géol. Pierre le Grand Acad. Imp. d. Sc. de St. Pétersbourg 1907, 81. Ref. Z. Kryst. 289 (1910).
 87. Von Californien, nicht näher bezeichneter Fundort; anal. A. Hofmann, Erdmanns Journ. prakt. Chem. 48, 222 (1849).
 88. Von Analuen, Southern District, südliche Goldfelder von New South Wales; anal. Ward bei F. W. Clarke, Researches in Southern Gold Fields, Sydney 1860, 276.
 89. Von Mitta Mitta in Australien; anal. Ward bei F. W. Clarke, Researches in Southern Gold Fields, Sydney 1860, 276; nach J. D. Dana, Min. 1868, 5.
 90. Körnergold aus Westafrika; anal. K. Wibel, Abl. nat. Ver. Hamburg II, 87 (1852). Zitiert nach F. Wibel, N. JB. Min etc. 1873, 245.

	91.	92.	93.	94.	95.
δ	17,484	16,57	17,55	—	15,96
Cu	—	—	—	—	0,85
Fe	—	—	0,20	2,1	—
Ag	10,65	10,76	10,50	8,1	7,88
Au	89,35	89,24	89,10	89,0	88,75
Rückstand .	—	—	—	—	1,40
	100,00	100,00	99,80	99,2	98,88

91. Von Zarewo-Nikolajewskoi, im Distrikt von Miasc; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 175 (1831); auch Reise II, 43 und 413.

92. Vom Chaudière in der Provinz Quebec in Canada; anal. T. St. Hunt, Am Journ. **15**, 448 (1853).

93. Vom Feather River in Californien; anal. Rivot, Ann. min. **14**, 1878, 67, 105.

94. Von Wicklow, am Fuße des Croghan Kinshela Mountain, Irland; anal. Scott in Wilde, Catal. Gold. Ant. in the Coll.; R. Irish, Ac. 1862; auch zitiert von D. Forbes, Phil. Mag. **37**, 325 (1869).

95. Von einem nicht näher bezeichneten Vorkommen in Californien; anal. V. Henry, Phil. Mag. **34**, 205 (1849) und H. Erdmann, Journ. prakt. Chem **96**, 405 (1879).

	96.	97.	98.	99.	100.
δ	—	—	—	—	14,706
Cu	0,09	—	1,42	1,40	—
Fe	0,35	—	—	—	—
Ag	10,64	11,42	6,45	10,30	11,76
Au	88,65	88,58	88,57	88,30	88,24
Quarz . . .	—	—	3,33	—	—
	99,73	100,00	99,77	100,00	100,00

96. Von Newjansk im Ural; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 415 (1831); auch Reise II, 415 und I, 259.

97. Von El Llano im Becken von Vega de Supia; anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. **10**, 317 (1827).

98. Von Pachim, nordöstlich von Bangkok in Siam; anal. A. Terreil, C. R. **59**, 1047 (1864).

99. Von der Kupfergrube Monte Loreto bei Castiglione Chiavarese, Prov. Genua; anal. Jervis, Tesori sotterran. Ital. **2**, 317 (1874).

100. Von Malpaso bei Mariquita in Antioquia (Columbien); dunkelgelbe Körner; anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. **10**, 315 (1827).

	101.	102.	103.	104.	195.
δ	—	14,690	16,20	17,60	—
Cu	—	—	0,69	—	—
Ag	11,85	12,06	11,40	12,23	12,30
Au	88,15	87,94	87,91	87,77	87,70
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

101. Poröses Gold von Baja bei Pamplona in Santander, Columbien; anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. **10**, 318 (1827).

102. Dunkle Körner von einer Seife am Rio Sudio bei Mariquita in Columbien; anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. **10**, 316 (1827).

103. Körnergold von der Westküste Afrikas ohne nähere Angabe; anal. K. Wibel, Abh. nat. Ver. Hamburg **2**, 87 (1852); zitiert nach F. Wibel, N. JB. Min. etc. 1873, 245.

104. Vom Chaudière in der Provinz Quebec in Canada; anal. T. St. Hunt, Am. Journ. **15**, 448 (1853).

105. Von Nischne Tagilsk; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 176 (1871); Reise II, 415.

	106.	107.	108.	109.	110.
δ	17,402	—	—	—	—
Cu	0,09	0,08	—	0,05	—
Fe	—	0,24	—	0,23	—
Ag	12,07	12,12	12,70	12,41	10,53
Au	87,40	87,31	87,30	87,17	86,97
	99,56	99,75	100,00	99,86	97,50

106. Von Alexandro-Andrejewskoi bei Miasc im Ural; anal. G. Rose; Pogg. Ann. **23**, 176 (1831); auch Reise II, 43, 414.

107. Von Nischne Tagilsk im Ural; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 176 (1831) und Reise II, 415.

108. Von St. Lawrence, Quebec, Canada; anal. Pêligot, Ann. min. **4**, 443 (1853).

109. Wie Analyse 107.

110. Vom Senegal; anal. Dacret bei Levol, Ann. Chim. Phys. **27**, 310 (1849).

	111.	112.	113.	114.	115.
δ . . .	—	—	16,50	—	15,63
Cu . . .	0,9	—	—	} 0,22	0,29
Fe . . .	—	—	0,35		0,54
Ag . . .	11,8	13,27	12,39	13,20	12,33
Au . . .	86,8	86,73	86,60	86,60	86,57
	99,5	100,00	99,34	100,02	99,73

111. Vom Senegal; anal. Levol, Ann. chim. phys. **27**, 310 (1849).

112. Vom Chaudière, Quebec, Canada; anal. T. St. Hunt, Am. Journ. **15**, 448 (1853).

113. Von Wanlockhead, an der Grenze von Lanarkshire und Dumfriesshire, Schottland; anal. A. H. Church, nach C. F. Rammelsberg, Hdb. Min. Chem. 1875, 7.

114. Von Giandara in Tasmanien; anal. Ward bei F. W. Clarke, Researches in Southern Goldfields, Sydney 1860, 27; zitiert nach J. D. Dana, Min. 1868, 5.

115. Von einem nicht näher bezeichneten Fundort in Californien; anal. H. Thomas, Phil. Mag. **1**, 261 (1851).

	116.	117.	118.	119.	120.
δ . . .	17,02	—	—	—	16,90
Cu . . .	—	—	} 0,24	—	—
Fe . . .	—	—		—	—
Ag . . .	13,60	14,0	13,75	14,77	14,71
Au . . .	86,40	86,0	85,69	85,23	85,21
	100,00	100,0	99,68	100,00	99,92

116. Vom Chaudière, Quebec, Canada; anal. T. St. Hunt; Am. Journ. **15**, 448 (1853).

117. Vom St. Lawrence, Quebec, Canada; anal. Pêligot, Ann. Min. **4**, 443 (1853).

118. Von Guaïcu in Chile; anal. Domeyko; Ann. Min. **6**, 167 (1844).

119. Von Omeo in Australien; anal. Ward bei F. W. Clarke, Researches in Southern Gold Fields, Sydney 1860, 276; zitiert nach J. D. Dana, Min. New York 1868, 5.

120. Von Ostrij Bugöz im westlichen Teil des Nagolnij Krjasch, Donetzbecken (Rußland); anal. J. Samojloff; Mat. 2. Min. Rußlands **23**, 229 (1906); Z. Kryst. **46**, 286 (1909).

	121.	122.	123.	124.	125.
δ . . .	15,79	—	—	—	—
Cu . . .	0,35	0,04	—	} 0,2	0,19
Fe . . .	0,34	0,13	—		
Ag . . .	13,99	14,68	15,5	15,3	15,39
Au . . .	84,89	84,89	84,5	84,5	84,04
Quarz . .	0,43	—	—	—	—
	100,00	99,74	100,0	100,0	99,62

121. Bei Gwynfynydd bei Dolgelly im Flusse Mawddach, in North Wales; anal. D. Forbes, Phil. Mag. **34**, 16 (1867).

122. Von der Grube St. Barbara bei Füzes in Siebenbürgen; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 180 (1831).

123. Seifengold von Ojas-Anchas in Antioquia (Columbien); anal. J. B. Bous-singault, Pogg. Ann. **10**, 318 (1827).

124. Vom Senegal; anal. Levol, Ann. chim. phys. **27**, 310 (1849).

125. Poröses Gold von Casuto in Chile; anal. Domeyko, Ann. Min. **6**, 167 (1844).

	126.	127.	128.	129.	130.
δ . . .	16,869	—	—	15,799	
Ag . . .	13,19	17,6	17,89	18,47	18,45
Au . . .	86,81	82,4	82,11	81,27	81,11
Quarz . .	—	—	—	0,26	0,44
	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

126. Drahtförmiges Stück von Petropawlowsk bei Bogoslowk im nördlichen Ural; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 175 (1831); auch Reise **2**, 413 (1842).

127. Von Trinita bei Santa-Rosa de Osos, Columbia; dunkles Klümpchen; anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. **10**, 316 (1827).

128. Von Chillon in Chile; anal. Crosnier, Anal. Min. **19**, 185 (1851); zitiert nach N. JB. Min. etc. 1855, 205.

129. u. 130. Von Kildonan, Sutherland (Schottland); anal. D. Forbes, Phil. Mag. **37**, 327 (1869).

	131.	132.	133.	134.	135.
δ . . .	—	15,612	—	16,63	16,03
Cu . . .	—	—	15,84	—	—
Fe . . .	—	0,12	Spuren	—	—
Ag . . .	18,7	19,86	2,27	20,11	19,47
Au . . .	81,0	80,34	80,12	79,89	79,69
	99,7	100,32	98,23	100,00	100,00 ¹⁾

131. Quarzgold von Mariposa in Californien; anal. F. Claudet bei Burkart, N. JB. Min. etc. 1870, 173.

132. Von Kildonan, Sutherland (Schottland); anal. F. Heddle, Min. Soc. **5**, 314 (1884).

133. Von Columbia, Süd-Amerika, ohne nähere Angabe des Vorkommens; anal. W. H. Seamon bei J. W. Mallet, Chem. News **44**, 189, 190, 203, 208 (1881); nach Z. Kryst. **9**, 630 (1884).

134. Vom Monte Nello, Carabaya, Peru; anal. D. Forbes, Phil. Mag. **30**, 142 (1865).

135. Von Jekaterinburg; anal. Awdejew, Pogg. Ann. **53**, 153 (1891)

	136.	137.	138.	139.	140.
δ . . .	—	16,03	16,54	—	—
Cu . . .	—	0,57	—	0,03	—
Fe . . .	—		—	—	—
Ag . . .	20,78	20,43	21,3	23,12	20,67
Au . . .	79,22	79,00	78,7	76,41	75,86
Quarz . .	—	—	—	—	2,44
	100,00	100,00	100,0	99,56	98,97

136. Von Sutherland; anal. Mallins bei F. Heddle, Min. Mag. **5**, 314 (1884).

137. Von einem nicht näher angegebenen Vorkommen bei Jekaterinburg im Ural; anal. Awdejew, Pogg. Ann. **43**, 153 (1841).

138. Waschgold aus dem Rio de Cajones in Yungas, Peru; anal. D. Forbes, Phil. Mag. **30**, 142 (1865).

139. Kristalle von Titribi in Columbien; anal. G. Rose, Pogg. Ann. **23**, 179 (1831).

140. Von einem nicht näher bezeichneten Fundorte in Californien; anal. B. Pietzsch, Arch. f. Pharm. u. Chem. **98**, 142 (1860).

¹⁾ Das Fehlende ist Verunreinigung.

	141.	142.	143.	144.	145.
δ . . .	—	—	—	15,17	—
Cu . . .	9,0	—	—	20,39	—
Fe . . .	—	—	—	Spur	—
Ag . . .	16,0	25,2	25,3	4,49	26,0
Au . . .	75,0	74,8	74,7	74,33	74,0
Unlös. . .	—	—	—	0,26	—
	100,0	100,0	100,0	99,47	100,0

141. Aus der Umgebung von Genua; anal. A. Gautier bei Didag, Ann. Min. 18, 335 (1850).

142. Vom Sebastianstollen bei Marmato, Columbia; anal. J. B. Boussingault, N. JB. Min. etc. 1839, 330.

143. Von San Antonio, Columbia; anal. wie oben.

144. Vom Berge Karabasch. östl. vom Sojmanowschen Tal im Ural; anal. K. Ne-nadkewitsch; Trav. d. Min. Géol. Pierre le Grand pr. l'Ac. d. Sc. St. Petersbourg, 5, 37 (1911); Z. Kryst. 53, 69 (1914).

145. Kristalle, oberhalb des Dorfes Titribi in Columbien; anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. 10, 314 (1827).

	146.	147.	148.	149.	150.
δ . . .	—	—	—	12,67	—
Cu . . .	—	4,27	—	—	—
Zn . . .	—	0,77	—	—	—
Sn . . .	—	0,28	—	—	—
Pb . . .	—	0,20	—	—	—
Ag . . .	26,32	20,92	26,5	26,48	26,6
Au . . .	73,68	73,54	73,5	73,45	73,4
	100,00	99,98	100,0	99,93	100,0

146. Kristalle von der Grube del Guamo bei Marmato, Columbia; anal. J. B. Boussingault; Pogg. Ann. 10, 317 (1827).

147. Westafrikanisches Körnergold; anal. K. Wibel, Abh. nat. Ver. Hamburg 2, 87 (1852); zitiert nach C. Hintze, Handb. d. Min. I, 315.

148. Von Candado bei Marmato, Columbia; anal. J. B. Boussingault, N. JB. Min. etc. 1839, 330.

149. Von Marmato bei La Vega de Supia in Popayan, Columbia; anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. 10, 314 (1827).

150. Von der Grube Otra bei Titribi, Columbia (Kristalle); anal. J. B. Boussingault, Pogg. Ann. 10, 316 (1827).

	151.	152.	153.	154.	155.
δ . . .	—	16,0022	13,82	15,627	15,627
Cu . . .	—	—	—	} 0,84	—
Fe . . .	—	—	—		—
Ag . . .	27,0	27,60	28,0	28,30	28,50
Au . . .	73,0	72,49	72,0	70,86	70,50
Unlös. . .	—	—	—	—	1,00
	100,0	100,09	100,0	100,00	100,00

151. Von Tiemblaculo bei Marmato, bei La Vega de Supia in Popayan (Columbia); anal. J. B. Boussingault, N. JB. Min. etc. 1839, 330.

152. Blätteriges Gold von Vöröspatak, Siebenbürgen; anal. J. Loczka, Érték a term. tud. Kör. Kiadja a. m. tud. Akad. 15, 1885 Nr. 1. Ref. Z. Kryst. 11, 261 (1886).

153. Von Felső-Verkes bei Vöröspatak; anal. M. Lill von Lilienbach bei M. Hörnes, *J. k. k. geol. R. A.* **13**, 1863, Verh. 8.

154. Von der Umgebung von Jekaterinburg; anal. Awdejew, *Pogg. Ann.* **53**, 153 (1841).

155. Wie Analyse 154.

	156.	157.	158.	159.	160.
δ . . .	—	15,008	15,46	14,149	—
Cu . . .	—	—	0,14	—	—
Fe . . .	—	—	0,20	—	—
Ag . . .	31,3	33,22	34,01	35,07	35,48
Au . . .	68,7	66,38	65,31	64,93	64,52
Quarz . . .	—	0,42	0,34	—	—
	100,0	100,02	100,00	100,00	100,00

156. Aus einem nicht näher bezeichneten Fluß in Antioquia, Columbien; anal. J. B. Boussingault, *N. JB. Min. etc.* 1839, 330.

157. Kriställchen von Vöröspatak, Siebenbürgen; anal. J. Loczka, *Értek a term. tud. Kör. Kiadja a. m. tud. Akad.* **15**, Nr. 1 (1885). *Ref. Z. Kryst.* **11**, 261 (1886).

158. Vom Montgomery Co., Virginia; anal. Porcher bei J. W. Mallet, *Chem. News* **44**, 189 (1881).

159. Von Santa Rosa de Osos, Columbia (blaßgelbes, etwas grünliches Korn); anal. J. B. Boussingault, *Pogg. Ann.* **10**, 319 (1827).

160. Von Siebenbürgen; anal. J. B. Boussingault, *Pogg. Ann.* **10**, 318 (1827) und *Ann. chim. phys.* **34**, 408 (1827).

	161.	162.	163.	164.	165.
δ . . .	—	15,15	—	—	—
Fe . . .	—	—	0,33	—	—
Ag . . .	36,0	36,4	38,38	38,74	42,9
Au . . .	64,0	63,6	60,98	60,49	57,1
	100,0	100,0	99,69	99,23	100,0

161. Von Schlangenberg; anal. M. Klaproth, *Beiträge* **4**, 3 (1807); zitiert nach C. Hintze, *Min.* **I**, 314.

162. Von den Bodie-Minen in Californien; anal. Hanks und Attwood, *Rep. State Min. Cal.* 1880, 25; zitiert wie oben.

163. Von Siränöwsk im Ural; anal. G. Rose, *Pogg. Ann.* **23**, 185 (1831).

164. Von Vöröspatak, Siebenbürgen; anal. G. Rose, *Pogg. Ann.* **23**, 185 (1831).

165. Vom Comstock Lode am Abhang des Mount Davidson im Berglande der Virginia Range im District Washve in Nevada; anal. Attwood, *Am. Journ.* **9**, 229 (1875).

	166.	167.
Cu	15,14	25,10
Zn	9,09	17,31
Sn	—	0,94
Pb	1,92	1,98
Ag	18,58	5,07
Au	55,27	49,56
	100,00	99,96

166–167. Beides (durch Messing verfälschtes) Körnergold von Westafrika; anal. K. Wibel, *Abh. nat. Ver. Hamburg* 1852, 87.

Eine Anzahl von Goldanalysen aus Borneo hat P. Tschirwinsky dem Herausgeber mitgeteilt. An ihnen wurde zum Teil Pt, einmal auch Ir und Pd

bestimmt. Analytiker ist G. P. Tschernik, Sur la minéralogie de l'île de Borneo, Trav. d. Mus. géol. Pierre le Grand l'Acad. Imp. des sc. d. St. Petersburg **6**, 78 (1912).

	168.	169.	170.	171.	172.
δ . . .	17,587	17,534	—	—	17,392
Cu . . .	5,32	4,94	4,77	5,01	4,82
Fe . . .	0,07	0,02	Spuren	—	Spuren
Hg . . .	—	—	—	Spuren	—
Ag . . .	3,53	4,26	4,88	5,08	5,72
Au . . .	90,99	90,21	89,81	89,14	89,00
Pt . . .	—	0,31	0,22	0,47	nicht best.
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,91	99,74	99,66	99,70	99,54
	173.	174.	175.	176.	177.
δ . . .	—	—	17,060	—	17,096
Cu . . .	5,03	3,57	1,05	0,83	4,84
Fe . . .	0,05	Spuren	0,05	Spuren	0,06
Ag . . .	6,71	10,03	15,72	16,11	12,63
Au . . .	87,77	86,18	83,04	82,87	82,18
Bi . . .	Spuren	—	—	—	—
Pt . . .	nicht best.	—	—	—	nicht best.
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,56	99,78	99,86	99,81	99,71

Zum Schlusse noch zwei Analysen von Gold, das besonders reich an Pt-Metallen ist:

	178.	179.
δ	19,532	21,692
Cu	0,85	0,03
Fe	0,20	0,55
Ag	2,90	2,13
Au	84,61	62,06
Bi	—	Spuren
Pt	} 10,45	3,82
Ir		30,36
Pd		Spuren
	<hr/>	<hr/>
	99,01	98,95

A. Liversidge¹⁾ hat einige Goldklumpen von kristallinischer Struktur untersucht und in einem solchen vom Molneuxflusse in Neuseeland, der durch eingeschlossenes Eisenoxyd dunkel gefärbt war, 92,128% Au, in einem anderen von Klondyke, der wegen seines Silbergehaltes blaß gefärbt war, 64,6% Au gefunden.

Zum reinsten bis jetzt gefundenen Gold gehört das Sponge-Gold (vgl. bei Genesis der Goldlagerstätten) aus West-Australien, von dem eine Bestimmung zu praktischen Zwecken hier wiedergegeben sei.

¹⁾ A. Liversidge, Journ. a. Proc. R. Soc. New South Wales **34**, 259 (1900). Ref. Z. Kryst. **36**, 95 (1902).

Au	99,91
Ag	0,09

Sogenanntes Sponge-Gold aus Kalgoorlie in West-Australien; anal. E. S. Simpson nach P. Krusch, Z. prakt. Geol. **11**, 331 (1903).

Der Feingehalt von Seifengold ist großen Schwankungen unterworfen. Nach den Erfahrungen des Klondik-Distriktes handelt es sich bei diesen Verunreinigungen fast ausschließlich um Silberlegierungen. Nach Mitteilungen von R. G. Mc Cownell¹⁾ ist das Verhältnis Au:Ag in diesen Legierungen bei den reichsten 5:1, bei den ärmsten 1,4:1, also im Durchschnitt 2,3:1. Durch Auslaugung von Silber können auf chemischem Wege Veränderungen in der Zusammensetzung des Seifengoldes hervorgerufen werden; also eine chemische Reinigung des Goldes. Das geht auch daraus hervor, daß nach Mc Cownells Angaben das feinkörnige Gold stets silberärmer ist als das grobkörnige und daß der Kern von Klondike-Goldklumpen stets silberreicher ist als die Partien an der Oberfläche. Letzteres geht aus den folgenden von Connor angefertigten Analysen hervor:

	Kern	Oberfläche
1. Silber	35,8	29,4
Gold	64,2	70,6
2. Silber	39,9	33,5
Gold	60,1	66,5
3. Silber	37,3	30,3
Gold	62,7	69,7
4. Silber	46,1	41,0
Gold	53,9	59,0
5. Silber	33,0	35,5
Gold	67,0	66,5

Der Goldklumpen Nr. 5 macht eine Ausnahme insofern, als der Goldgehalt im Innern und Äußeren ziemlich gleich ist; dieses Stück war noch mit Quarz verwachsen und deshalb nach Cownells Ansicht weniger verändert.

Goldseifen aus Britisch Guiana:²⁾

	Feingehalt
Bezirk Barima	{ 914
	{ 934
	{ 890
	{ 911
„ Groete Creek	911
„ Essequibo	{ 941
	{ 941
	{ 949
	{ 941
	{ 932

¹⁾ R. G. Mc Cownell, Geol. Surv. of Canada. Nr. 979 (1907); nach Ref. N. JB. Min. etc. 1909, I, 235.

²⁾ E. E. Lungwitz, Z. prakt. Geol. **8**, 213 (1910).

		Feingehalt
Bezirk	Connamerook	{ 882,3
		{ 897,5
		{ 896
" Potaro		{ 918
		{ 911
		{ 914
		{ 900
" Cuyani		{ 913
		{ 913
		{ 917
		{ 960
" Paruni		{ 944
		{ 925

Nach A. Liversidge¹⁾ ist aber Adergold reicher an Au als Seifengold. Man kann daher Cownells Untersuchungsresultate nicht ohne weiteres verallgemeinern. Abgesehen davon scheint es wenig wahrscheinlich, daß Wasser allein aus einer Gold-Silberlegierung im Laufe der Zeit Silber zu entfernen vermag und es erscheint wohl wahrscheinlicher, daß die Beobachtung Cownells eine zufällige ist.

Nachstehende Tabelle ist eine Zusammenstellung von Goldanalysen einer Reihe von Vorkommen aus Neu Süd Wales, ausgeführt nach dem Verschmelzen, um das Verhältnis von Ag zu Au klarzustellen²⁾:

		Fundort	Au in 1000 Teilen	Ag in 1000 Teilen
im Norden	{	Boonoo Boonoo	654—695	337—298
		Fairfield	872	121
		Timbarra	708—898	280—97
		Peel River	929	67
		Rocky River	934—962	61—63
		Nundle	923—937	66—63
im Westen	{	Bathurst	827—903	164—92
		Sofala	929—933	66—63
		Tuena	943	54
		Ophir	915	82
		Tambaroora	943—954	54—42
		Turon	918—928	78—68
		Hargraves	915	83
Windeyer	946—959	53—37		
im Süden	{	Burrangong	948	48
		Adelong	946—951	52—45
		Braidwood	928—934	67—62
		Emu Creek	971	27
		Delegate	971	27
		Nerigundah	983	15

¹⁾ A. Liversidge, Ch. N. 70, 21 (1894).

²⁾ Nach einer Arbeit F. B. Millers aus Jahresber. d. chem. Technologie 16, 101 (1871).

Sämtliche hier mitgeteilten Analysen zeigen, daß das Gold dieser Vorkommen, außer Silber, nur noch sehr wenige andere Metalle enthalten kann, da die meisten Analysen 99,9 erreichen. Namentlich die Vorkommen im Süden scheinen sehr rein zu sein, gleichzeitig sind dies die an Silber ärmsten, also die besten. Über diese Erscheinung siehe auch bei Besprechung der genetischen Verhältnisse.

Über den durchschnittlichen Gehalt an Au des Rohmaterialies, das auf Gold verarbeitet werden kann, gibt eine Zusammenstellung¹⁾ Aufschluß, die damit auch einen Überblick über die Verteilung des Goldes im Muttermineral gibt:

I. Aus Lagern und Gängen:

Au-haltige Kiese von Pestarema in Italien	0,0000234—0,0000413 ‰ Au
„ „ „ vom Val Toppa „ „	0,0000157—0,00063
Golderze von Bockstein in Salzburg	0,0000015—0,000006
„ von Zell am Ziller in Tirol	0,000004
„ vom Banat in Ungarn	0,000003
„ von Glacau, Wales	0,000043
„ von Esperanza u. Bandera, Argentinien	0,0000017—0,000005
„ von Moreo-Velho in Brasilien	0,000022

II. Aus Quarzgängen:

Vom Ural	0,000013 ‰ Au
Von Callao	0,00017
„ Congo-Socco in Brasilien	0,000009—0,521173
„ Bobail in Colorado	0,00013326—0,00020739
„ Luchnow in Australien	0,0005295
„ Neu Süd Wales.	0,0000148—0,0000874
„ Victoria	0,0000149

Schlämme des Witwatersrand-Vorkommens, die ca. 30 ‰ der Pochtrübe ausmachen, haben im getrockneten Zustande nachstehende durchschnittliche Zusammensetzung²⁾:

Alkalien	0,08
MgO	1,48
Al ₂ O ₃	14,08
Fe ₂ O ₃	5,15
SiO ₂	74,51
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0,07
S	0,78
H ₂ O (gebunden)	2,86

Physikalische Eigenschaften.

Brechungsquotienten. Die Angaben sind so schwankend und widersprechend, daß nur die Zahlenwerte wiedergegeben seien, ohne sie zu diskutieren. Ältere Messungen bei W. Voigt³⁾ und G. Quincke.⁴⁾

¹⁾ Nach Muspratt, Technische Chemie; bearbeitet von B. Kerl 3, 1682 (1891).

²⁾ Nach J. Loevy, Chem.-Ztg. 28, 293 (1904); die Analyse ist ebenfalls von J. Loevy ausgeführt.

³⁾ W. Voigt, Wied. Ann. 63, 142 (1884).

⁴⁾ G. Quincke, Pogg. Ann. Jubiläumsbd. 1874, 336.

A. Kundt¹⁾ bestimmte an elektrolytisch niedergeschlagenem Gold:

N_{rot}	$N_{\text{weiß}}$	N_{blau}
0,38	0,58	1,00

Bei verschiedenen Temperaturen fand A. Kundt²⁾:

Temperatur	N_{rot}	N_{blau}
18°	0,52	0,06
76	—	1,34
78	—	1,39
118	0,79	1,60
128	—	1,72

D. Shea³⁾ erhielt die Werte für verschiedene Strahlen:

$N_{\text{Li}\alpha}$	N_{D}	N_{F}	N_{G}
0,29	0,66	0,82	0,93

und A. Pflüger⁴⁾ gibt an:

N_{Li}	N_{F}
0,20	1,04

Die Farbe des Goldes ist an den in der Natur vorkommenden reinsten Goldkristallen namengebend goldgelb. Dünne Goldblättchen zeigen beim Durchleuchten blaue bis grünliche Farbe. Die Angaben, bis zu welcher Dicke das Gold farbendurchscheinend ist, sind sehr verschieden (J. Mallet,⁵⁾ W. Betz,⁶⁾ Ch. G. Ehrenberg,⁷⁾ G. T. Beilby⁸⁾) haben Angaben gemacht). Goldpulver ist braun gefärbt. Nach verschiedenen neuen Untersuchungen dürfte die Farbe des absolut reinen Goldes, wie dies für die meisten anderen Metalle angenommen wird, grau sein.

Über die Farbe des kolloiden Goldes siehe bei diesem im späteren.

Reflexionsvermögen. Aus Untersuchungen von E. Hagen u. H. Rubens⁹⁾ teils auf photometrischem Wege, teils durch Messung der Wärmewirkung der auffallenden und reflektierten Strahlen, ergeben sich folgende Werte für das Reflexionsvermögen R in Prozenten der auffallenden Strahlung, wenn λ die Wellenlängen bezeichnet:

λ in $\mu\mu$	251	288	305	326	357	385	420				
R	38,8	34,0	31,8	28,6	27,9	27,1	29,3				
λ in $\mu\mu$	450	500	550	600	650	700	800	900	1000	1200	1500
R	33,1	47,0	74,0	88,9	89,4	92,3	94,9	96,4	97,1	97,6	97,3

1) A. Kundt, Wied. Ann. **34**, 477 (1888).
 2) Derselbe, ebenda **36**, 830 (1889).
 3) D. Shea, ebenda **47**, 202 (1892).
 4) A. Pflüger, ebenda **58**, 495 (1896).
 5) J. Mallet, Phil. Trans. **203**, 43 (1904); nach Chem. ZB. 1904 I, 1194.
 6) W. Betz, Ann. d. Phys. (Wied. Ann.) [4] **18**, 590 (1905).
 7) Ch. G. Ehrenberg, Pogg. Ann. **24**, 40 (1832).
 8) G. T. Beilby, Rep. Brit. Assoc. 1901, 604; Ch. N. **84**, 163 (1903).
 9) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 16 (1902).

Spätere Messungen der gleichen Forscher,¹⁾ die im Ultrarot vorgenommen wurden, ergaben:

λ in μ	elektrolytisches	chemisch niedergeschlagenes	zerstäubtes Gold
0,65	88,9	89,6	89,1
0,70	92,3	91,3	—
1,0	—	94,7	93,6
1,5	97,3	96,7	94,8
2,0	96,8	96,5	94,9
3,0	—	96,7	95,6
4,0	96,0	97,2	96,0
5,0	97,0	96,9	95,7
7,0	98,3	97,3	95,7
8,0	97,8	96,8	96,1
9,0	98,0	96,7	96,1
10,0	97,8	97,7	96,4
11,0	98,3	97,7	96,5
12,0	97,8	97,9	97,2
14,0	97,9	98,7	96,7

Für das Emissionsvermögen J für Gold fanden E. Hagen u. H. Rubens²⁾ bei 170° und $\lambda = 25,5 \mu$, $J = 1,39$; berechnet auf Grund der Maxwellschen Theorie ergab sich der Wert für $J = (100 - R) = 1,56$.

W. Meier³⁾ gibt für einen galvanischen Goldspiegel, der auf galvanischem Wege durch Vergoldung eines Stahlspiegels hergestellt war, folgende Werte:

Wellenlänge in $\mu\mu$	Brechungsquotient	Adsorptionsindex	Extinktionskoeffizient	Reflexionsvermögen
257,3	0,918	1,243	1,142	27,6 ^{0/0}
274,9	1,061	1,195	1,268	27,5
298,1	1,100	1,239	1,374	30,4
325,5	1,255	1,295	1,625	35,1
661,1	1,300	1,346	1,750	37,7
398,2	1,294	1,400	1,812	39,4
441,3	1,175	1,572	1,846	42,3
467,8	1,101	1,659	1,826	43,2
508	0,908	2,574	2,075	57,4
589,3	0,469	6,030	2,826	81,5
668	0,355	9,034	4,206	88,3

Die Beobachtungen wurden nach einer von W. Voigt⁴⁾ angegebenen Methode ausgeführt, die auf der Ausmessung der vektoriellen Verschiebung eines Interferenzpunktgitters basiert.

Untersuchungen von K. Försterling und V. Fréedericksz⁵⁾ ergaben folgende Werte für einen auf einem Silberspiegel galvanisch niedergeschlagenen Goldspiegel:

¹⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **9**, 881 (1903).

²⁾ Dieselben, Ann. d. Phys. **11**, 892 (1903).

³⁾ W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1018 (1910) [Auszug aus der Göttinger Dissertation].

⁴⁾ W. Voigt, Physik. Ztschr. **2**, 303, 1901.

⁵⁾ K. Försterling u. V. Fréedericksz, Ann. d. Phys. **40**, 225 (1913).

λ in μ	k	N	N_k	R	φ
0,67	18,0	0,28	5,1	95,5 %	78°
0,87	26,0	0,21	5,4	97,0	80
1,07	28,6	0,25	7,1	98,0	82
1,41	26,0	0,36	9,4	98,6	83
1,69	28,6	0,40	11,4	98,6	84
2,11	28,6	0,50	14,3	99,0	85
2,87	22,0	0,73	16,5	99,0	86
3,14	23,6	0,80	18,9	99,2	86° 30'
3,50	23,6	0,96	22,6	99,2	87
4,13	18,0	1,60	28,8	99,2	87° 30'
4,83	18,0	1,83	33,0	99,3	88

λ ist der mittlere Wert aus je zwei dem jeweiligen Haupteinfallswinkel φ entsprechenden beobachteten Wellenlängen,

k der Absorptionsindex,

N der Brechungsindex,

N_k der Absorptionskoeffizient,

R das Reflexionsvermögen.

Hierüber vergleiche auch die Angaben von L. R. Ingersole.¹⁾

Die Härte des Goldes entspricht der des Kupfers, also 2—3 der Mohsschen Skala. In der Härteskala der Metalle liegt Au zwischen Zn und Sn.

Dichte. Über die Dichte der natürlichen Goldvorkommen siehe bei den Analysen zahlreiche Bestimmungen.

Für mit FeSO_4 gefälltes Gold gab G. Rose²⁾ an $\delta = 19,55—20,72$, während die Dichte des mit Oxalsäure gefällten Goldes 19,49 war. N. Averkieff³⁾ fand für Gold, gefällt durch Formaldehyd $\delta = 19,43095$.

Nach A. Matthiesen⁴⁾ beträgt die Dichte in der Luftleere bei 13° $\delta = 19,265$.

Für geschmolzenes Gold gab W. A. Tilden⁵⁾ $\delta = 19,227$ bei 18° an.

Für einige verschieden silberhaltige Vorkommen aus dem Ural gab G. Rose⁶⁾ folgende Zusammenstellung:

Fundort	% Ag	δ Dichte	δ gehämmert	δ geschmolzen
Schabrowskoi	0,16	19,099	—	19,100
Boruschkoi bei Nischne	5,23	18,440	18,663	—
Tagilsk	8,35	17,995	18,016	17,965
	9,02	17,588	17,745	—
Nikolajewsk	10,65	17,484	—	17,725
Alex. Andrejewsk	12,07	17,102	—	17,542
Bogoslowsk	13,19	16,869	17,109	16,964
Boruschkoi	16,15	17,061	17,061	—
Siränowsk im Altai	38,38	—	—	14,556

¹⁾ L. R. Ingersole, *Astrophys. Journ.* **32**, 265 (1910).

²⁾ G. Rose, *Pogg. Ann.* **73**, 1 (1848).

³⁾ N. Averkieff, *Z. anorg. Chem.* **35**, 329 (1903).

⁴⁾ A. Matthiesen, *Pogg. Ann.* **110**, 21 (1860).

⁵⁾ W. A. Tilden, *Ch. N.* **78**, 16 (1898).

⁶⁾ G. Rose, *Reise im Ural* **2**, 427 (1842).

An auf besondere Art gereinigtem Gold bestimmten G. W. A. Kahlbaum, K. Roth und Ph. Siedler¹⁾ die Dichte. Da es nicht gelang, Gold in größeren Mengen zu destillieren, so destillierten sie aus feinem Gold 9 Tage lang bei den höchsten Temperaturen alles heraus, was leichter flüchtig war; bei zehntägiger Wiederholung dieses Prozesses konnte an den Destillationsbeschlügen keine weitere Verunreinigung festgestellt werden; sie bestanden also wohl aus reinem Gold. Ungepreßt ergaben zwei Bestimmungen:

$$18,8835 \text{ und } 18,8844, \text{ also } \delta_{20^{\circ}}^{\frac{4^{\circ}}{4}} = 18,8840.$$

Das gleiche Gold gepreßt, im Maximum 11 Stunden lang unter einem Druck von 10,000 Atm. ergab:

$$19,2711 \text{ und } 19,2659, \text{ also } \delta_{20^{\circ}}^{\frac{4^{\circ}}{4}} = 19,2685.$$

Die Veränderung der Dichte durch Ausziehen zu Draht untersuchten G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm.²⁾ Es wurden zwei Stäbchen I, das 14,72035 g wog und ein zweites II, das 9,79464 g wog, zu verschiedenen dünnem Draht ausgezogen und dann geglüht:

	Nr. I $\delta =$		Nr. II $\delta =$	
1. Goldstäbchen geglüht	19,2603 } 19,2604 }	19,2604	19,2601 } 19,2605 }	19,2603
2. Dieses Stäbchen (1) zu 1 mm dünnem Draht kalt ausgezogen	19,2509 } 19,2506 }	19,2507	19,2518 } 19,2507 }	19,2512
3. Dieser Draht (2) 10 Minuten weiß geglüht	19,2594 } 19,2595 }	19,2590	19,2622 } 19,2614 }	19,2618
4. Dieser Draht (3) zu einem solchen von 0,7 mm kalt ausgezogen	19,2503 } 19,2511 }	19,2507	19,2507 } 19,2496 }	19,2501
5. Dieser Draht (4) 10 Minuten weiß geglüht	19,2610 } 19,2601 }	19,2605	verunglückt	
6. Dieser Draht (5) zu einem von 0,4 mm Durchmesser kalt ausgezogen	19,2498 } 19,2494 }	19,2496	19,2498 } 19,2508 }	19,2503
7. Dieser Draht (6) 10 Minuten weiß geglüht	19,2580 } 19,2582 }	19,2581	19,2612 } 19,2606 }	19,2606

Also geglühter Draht im Durchschnitt $\delta = 19,2601$,
kalt gezogener " " " $\delta = 19,2504$.

Ähnlich verändert sich auch nach G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm³⁾ die Dichte beim Tordieren. 21,78585 g Golddraht von 1 mm Durchmesser ergab:

	δ
1. Mit einem Strom von 32 Amp. 5 Minuten geglüht (also weich)	19,2362 } 19,2371 }
2. 252 mal tordiert (der Draht brach dann ab)	19,2232 } 19,2236 }

¹⁾ G. W. A. Kahlbaum, K. Roth u. Ph. Siedler, Z. f. anorg. Chem. **29**, 277 (1902).

²⁾ G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, Z. anorg. Chem. **46**, 244 (1905).

³⁾ G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, l. c. S. 292.

	δ	
3. Dieser Draht 15 Minuten im Gebläse geglüht	19,2287 19,2297	} 19,2292
4. 221 mal tordiert (er brach dann ab)	19,2200 19,2210	
5. Dieser Draht 30 Minuten im Gebläse geglüht	19,2303 19,2312	} 19,2308

Der Draht wird also durch Torsion hart und leichter, durch das Ausglühen wird Gold wieder weich und dem spezifischen Gewicht nach schwerer.

Struktur des Goldes.

Das in der Natur vorkommende Gold ist stets kristallisiert, ob es nun in Form von ausgebildeten Kristallen, in Blechen, in Körnern oder kleinen Flittern vorkommt. Das nach den verschiedenen Darstellungsverfahren im Laboratorium oder Technik erhaltene Gold ist je nach der Natur des Verfahrens, nach dem Konzentrationsgrade von Gold und Fällungsmittel, je nach der Temperatur, deutlich kristallisiert oder bildet einen formlosen, mehr oder weniger dispersen Niederschlag. Ist der Dispersitätsgrad ein hoher, so bezeichnet man das so erhaltene Gold als kolloides Gold (meist ausgeschieden aus sog. kolloiden Lösungen) oder amorphes Gold. Bei dem Abschnitt über Darstellung von reinem Gold ist dieser häufig geübten Unterscheidung Rechnung getragen worden, während S. 187 und 280 über die sog. verschiedenen Formen des Goldes berichtet ist.

Die Struktur des technisch verwendeten und bearbeiteten Goldes ist häufig, namentlich in früheren Zeiten, als „nicht kristallinisch“, nicht kristallisiert, sogar als amorph bezeichnet worden. Alle diese Bezeichnungen wollen aber nur sagen, daß derartige Gold in vielen Fällen keine Kristallstruktur auf einfache Weise erkennen läßt, daß kein kristallinisches Gefüge vorliegt. Derartige, ab und zu aus der älteren Literatur in die neuere übergegangene Bezeichnungen, die zur Zeit geprägt wurden, als die Begriffe kristallinisch, kristallisiert, dicht, amorph noch wenig scharf umrissen waren, konnten zu Verwechslungen Anlaß geben.

So wurde häufig das gewalzte Gold als nicht kristallinisch bezeichnet, was nur besagen will, daß es keine deutlich sichtbare Kristallstruktur besitzt, diese ist eben, war sie früher am Naturprodukt oder am technisch erhaltenen Gold vorhanden, durch das Auswalzen verloren gegangen. Beim Erhitzen auf Rotglut zeigt sich dann deutliche Kristallstruktur, d. h. durch Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes tritt eben Kornvergrößerung ein, der gleiche Vorgang, wie bei Kupfer geschildert, wo ausgedehnte Versuche angestellt wurden (vgl. S. 16). Es ist der gleiche Vorgang wie das Kristallin werden von Stahl bei starker mechanischer Inanspruchnahme.

So fand z. B. S. Kalischer,¹⁾ daß eine Goldfolie von 0,03 mm Dicke unter dem Einfluß der Wärme deutlich kristallinisch wurde und daß gewalztes Feingold von 0,25 mm Dicke bei Rotglut behandelt durch Anätzen mit Königswasser die Kristallstruktur zeigt. In niedererem Temperaturbereich tritt nach

¹⁾ S. Kalischer, Jahresber. f. Chem. 1882, 262; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 706 (1882).

Th. Turner¹⁾ auch Umwandlung kristallisierten Goldes in „amorphes“ auf. Er fand, daß ein auf 275° erhitztes Goldhäutchen (auf Glas gelegt) unter dem Mikroskop ein kristallines Netzwerk zeigt, dessen Maschen mit „amorphem“, durchscheinendem Metall angefüllt sind, daß aber bei 550° sich das Häutchen zusammenzieht zu einer dunklen nicht kristallinen Masse und dabei das helle Glas der Unterlage zum Vorschein kommt. In Wasserstoff tritt diese Erscheinung rascher ein, als in gewöhnlicher Luft.

Bei Beanspruchung durch Druck und Temperatur treten wie bei anderen Metallen Änderung einiger Eigenschaften ein, wie z. B. bei der Elektrizitätsleitung (s. d. S. 217), die herabgesetzt wird und das Auftreten einer Verfestigung durch Druck und Temperatur. Namentlich an Drähten ist diese Verfestigung durch Glühen und durch wiederholtes Biegen allbekannt und zu deren Erklärung sind Theorien aufgestellt worden, die G. Tammann²⁾ näher studiert hat. Man glaubte, daß die Ursache dieser Verfestigung in der Umwandlung in eine andere Kristallform, oder in der Umwandlung in den amorphen Zustand zu suchen sei. Gegen diese Ansichten spricht aber die mikroskopische Untersuchung, die zeigt, daß durch Beanspruchung sich die Kristallite des Minerals gegeneinander verschieben, wobei Gleitflächen eintreten, durch welche die einzelnen Kriställchen in noch kleinere zerlegt werden. Es gibt aber Eigenschaften, wie die Dichte, die durch die Verfestigung fast gar nicht verändert werden. G. Tammann kommt zu dem Resultate, daß nur strukturelle Änderungen diese Erscheinungen hervorrufen. So werden z. B. durch Ziehen des Drahtes die Kristallite geordnet, und da der elektrische Widerstand von der Richtung im Kristall abhängt (er ist am geringsten parallel der Gleitflächen, auf der die Verschiebung die geringste Kraft erfordert, größer als der Mittelwert in einer großen Anzahl davon verschiedener Richtungen), so muß er durch das Ziehen wachsen und nach dem Ausglühen, wobei sich durch Rekristallisation größere Kristalle bilden, wieder abnehmen; der Stoff selbst ändert sich nicht und damit auch keine vektoriellen Eigenschaften.

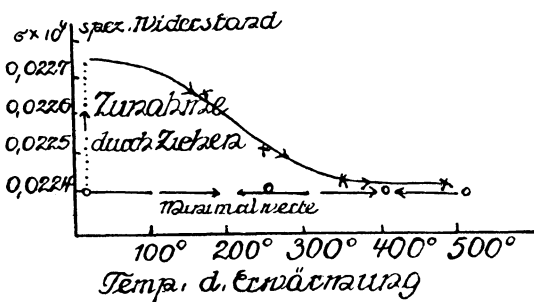


Fig. 29. Rückgang der Widerstandskurve eines mehrmals gezogenen Drahtes beim Erhitzen nach F. Credner, l. c. S. 983.

in der Drahtachse orientiert sind. Dabei tritt eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes ein.

Durch seine Versuche fand G. Tammann, daß hoher hydrostatischer Druck nicht die Bildung von Gleitflächen und daher auch keine Verfestigung bewirkt. Die Rekristallisationstemperatur des Goldes liegt nach seinen Messungen zwischen 750 und 800°.

Beim Ziehen von Golddraht entstehen nach F. Credner³⁾ durch Verschieben der Kristallite auf Gleitflächen, Lamellen, die

¹⁾ Th. Turner, Proc. Roy. Soc. London **81**, 301 (1908); Chem. ZB. 1909, I, 986.

²⁾ G. Tammann, Nachr. ges. d. Wiss. Göttingen math.-nat. Kl. 1911; 181.

³⁾ F. Credner, Z. f. phys. Chem. **82**, 457 (1913).

Nachdem bei einem Draht das Minimum seines Widerstandes durch Erhitzen hergestellt war (vgl. S. 217 ff.), wurde er viermal gezogen. In Kurve S. 208 sind auf der Ordinate die Temperatur, auf der Abszisse der spezifische Widerstand $\sigma \cdot 10^4$ aufgetragen.

Man sieht aus dieser Kurve, daß beim Erhitzen auf die Temperatur seines minimalen Widerstandes die Lamellen im Draht verschwinden und der Widerstand wieder auf den vor dem Drahtziehen sinkt.

Die durch Torsion oder Biegung hervorgebrachte Widerstandsabnahme bleibt beim Erwärmen des Drahtes auf 500° (Temperatur des kleinsten Widerstandes) bestehen. Die auf diese Weise entstandenen Hohlräume, Risse, werden also durch Temperaturerhöhung nicht mehr beseitigt.

Der größere spezifische Widerstand gezogener Drähte ist im wesentlichen durch Orientierung der Kristallamellen in Richtung ihrer schlechtesten Leitfähigkeit bedingt.

Alle diese Änderungen (bezüglich der Zahlen muß auf das Original verwiesen werden) zeigen, daß nur dann Widerstandsänderungen auftreten, wenn bleibende Veränderungen in der Kristallstruktur des Metalls vor sich gehen. Die Annahme, daß bei den angegebenen Operationen mit Gold andere Phasen entstehen, welche die Ursache der veränderten Leitfähigkeit seien, ist unrichtig.

J. W. Mallet¹⁾ fand, daß sowohl chemisch reines, als auch durch Spuren fremder Metalle verunreinigtes, durch mechanische Mittel erhaltenes Blattgold niemals vollkommen gleichmäßig dick sei, sondern unregelmäßig verzweigte dunkle Streifen zeigt, die auf elektrolytischem Wege niedergeschlagene feine Goldschichten nicht zeigen. Die kleinste Schichtdicke eines derartigen Blättchens ist daher geringer, als seine durchschnittliche. J. W. Mallet fand bei einigen Proben 0,08—0,12 μ . Als maximale Dicke für durchsichtiges Gold fand er 0,20 μ .

Dehnbarkeit und Elastizität. Gold besitzt von allen Metallen die größte Dehnbarkeit. Nach verschiedenen Angaben ist die Grenze, bis zu der Gold sich anhämmern läßt, eine Dicke von $\frac{1}{9000}$ mm. Aus 1 g Gold kann ein 2 km langer Draht gezogen werden. Doch gilt dies nur von sehr reinem Gold, da auch schon die geringsten Mengen von Verunreinigungen (namentlich Cu, Sb, Bi und As und Pb) das Gold spröder machen.

Für den Elastizitätsmodul E in $\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ fanden:

für reines Au	$\delta = 19,28$	bei $\Theta = 18,5$ — 19°	$E = 7580$	W. Voigt, ²⁾
" "	$\delta = 19,55$	" $\Theta = 12,9^\circ$	$E = 8630$	G. S. Meyer, ³⁾
" "	$\delta = 19,3$	" $\Theta = 10,6^\circ$	$E = 7800$	J. Y. Buchanan. ⁴⁾

Über die Bestimmung des Torsionsmoduls siehe bei K. R. Koch und C. Dannecker.⁵⁾

¹⁾ J. W. Mallet, Proc. Roy. Soc. London **203**, 43 (1904).

²⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. **48**, 696 (1893).

³⁾ G. S. Meyer, ebenda **59**, 139 und 669 (1895).

⁴⁾ J. Y. Buchanan, Proc. Roy. Soc. London **73**, 306 (1904).

⁵⁾ K. R. Koch u. C. Dannecker, Ann. d. Phys. [4] **47**, 197 (1915).

E. Grüneisen¹⁾ fand für den Elastizitätsmodul:

	$E_{\text{transv.}}$ kg/mm ²	$E_{\text{stat.}}$ kg/mm ²
für reines Gold	8010	8120
99,8 Au; 0,1 Fe; 0,1 Cu; Spur Ag	7820	7780

$E_{\text{transv.}}$ ist bestimmt nach der Methode der freien Transversalschwingungen und $E_{\text{stat.}}$ nach dem statischen Drehungsvermögen.

In einer späteren Arbeit gibt E. Grüneisen²⁾ folgende Daten:

	für reines Gold	für Au 99,8‰; Fe 0,1‰ Cu 0,1‰; Spuren Ag;
$E \left(\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \right)$	8120	7780
$\mu_{\text{stat.}}$	0,420	0,423
$\mu_{\text{tors.}} = \frac{E}{2T} - 1$	0,435	0,495
$K \left(\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \right)$	2860	2730
$T \left(\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \right)$	2822	2602
$H \left(\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \right)$	16900	16800
$\varkappa 10^6 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{kg}} \right)$	0,59	0,59

E ist der Elastizitätsmodul; $\mu_{\text{stat.}}$ und $\mu_{\text{tors.}}$ ist $\frac{\text{Querkontraktion}}{\text{Längsdilatation}}$; K ist der aus statischen Drehungs- und Querkontraktionsmessungen berechnete Schub- oder Scheerungsmodul $K = \frac{E_{\text{stat.}}}{2(1 + \mu_{\text{stat.}})}$. T ist der Torsionsmodul, der für reines

Material mit K identisch sein müßte; H ist der Kompressionsmodul; \varkappa ist die kubische Kompressibilität in [cm²/kg], also nahezu im technisch üblichen Maße [1/Atm.]. Im absoluten [C.G.S.] Maße erhält man \varkappa durch Division mit $0,98 \times 10^6$.

Die kubische Kompressibilität ist in C.G.S. bei 18°:

$\varkappa = 0,80$	nach J. Y. Buchanan, ³⁾
" = 0,97 (0,67)	" Th. W. Richards, ⁴⁾
" = 0,60	" E. Grüneisen. ⁵⁾

Die Bestimmung der thermischen Änderungen des Elastizitätsmoduls⁶⁾ bei der gleichförmigen Biegung von Stäben und die des Torsionsmoduls⁷⁾ aus den Temperaturänderungen bei der Torsion von Stäben führte A. Waßmuth aus.

Die thermische Änderung ist $\varepsilon = \frac{1}{E} \frac{dE}{dT} = 4,09 \times 10^{-4}$, worin E der Elastizitätsmodul und T die Temperatur ist.

¹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **22**, 838 (1907).

²⁾ Derselbe, Ann. d. Phys. **25**, 845 (1908).

³⁾ J. Y. Buchanan, Proc. Roy. Soc. London **73**, 296 (1904).

⁴⁾ Th. W. Richards, Z. f. phys. Chem. **61**, 77 und 171 (1907).

⁵⁾ E. Grüneisen, l. c. S. 848.

⁶⁾ A. Waßmuth, Sitzber. Wiener Ak. math.-nat. Kl. **115**/2a 264 (1906).

⁷⁾ Derselbe; ebenda **116**/2a 1259 (1907).

Die Änderung des Torsionsmoduls F ergab:

$$\eta = \frac{1}{F} \frac{dF}{dT} = 4,37.$$

Der Torsionsmodul war gefunden mit $F = 2750$.

Über den Elastizitätsmodul siehe auch die Ausführungen von A. Mallock.¹⁾

Schmelzpunkt. Die alten Angaben über die Schmelztemperatur des Goldes weichen sehr stark voneinander ab und sind meist zu hoch bestimmt; so fand z. B. Puillet 1200°, Guyton de Norveau 1381°, Daniel gar 1421°. Diese Werte wurden nicht in die nachstehende Tabelle aufgenommen, in der die Bestimmungen chronologisch angeordnet sind.

	Schmelzpunkt	Autor
Bei	1037°	J. Becquerel, ²⁾
"	1240	Riemsdyk, ³⁾
"	1250	H. V. D. Weyde, ⁴⁾
"	1035	J. Violle, ⁵⁾
"	1075	Erhardt u. Schertel, ⁶⁾
"	1091	C. Barus, ⁷⁾
"	1093	Derselbe, ⁸⁾
"	1050	H. Le Chatelier, ⁹⁾
"	1061,7	C. T. Heycock u. F. H. Neville, ¹⁰⁾
"	1072	L. Holborn u. W. Wien, ¹¹⁾
"	1065,6	D. Berthelot, ¹²⁾
"	1053,5	L. Holborn u. A. L. Day, ¹³⁾
"	1063	Roberts-Austen u. Kirke-Rose, ¹⁴⁾
"	1063,9	L. Holborn u. F. Perrot, ¹⁵⁾
"	1068,2	A. Jacquerod u. F. Perrot, ¹⁶⁾
"	1059 ± 1,0	A. L. Day u. J. K. Clement, ¹⁷⁾
"	1063,5	E. Jänecke, ¹⁸⁾
"	1062,4 ± 0,8	A. L. Day u. R. B. Sosman. ¹⁹⁾

¹⁾ A. Mallock, Proc. Roy. Soc. London **95**, 429.

²⁾ J. Becquerel, C. R. **57**, 855 (1863).

³⁾ Riemsdyk, Ch. N. **20**, 32 (1869).

⁴⁾ Weyde, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 441 (1879).

⁵⁾ J. Violle, C. R. **89**, 702 (1879).

⁶⁾ Erhardt u. Schertel, Jahrb. f. Bg.- u. Httw. in Sachsen 1879; zitiert nach Gmelin-Kraut, Hdb. d. anorg. Chem. **5** II, 243 (1914).

⁷⁾ C. Barus, Messungen hoher Temperaturen. Leipzig (1892).

⁸⁾ Derselbe, Am. Journ. **48**, 332 (1894).

⁹⁾ H. Le Chatelier, C. R. **121**, 325 (1895).

¹⁰⁾ C. T. Heycock u. F. H. Neville, Journ. Chem. Soc. **67**, 160 (1895).

¹¹⁾ L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. d. Phys. **56**, 360 (1895).

¹²⁾ D. Berthelot, C. R. **126**, 473 (1898).

¹³⁾ L. Holborn u. A. L. Day, Ann. d. Phys. (Wied. Ann.) **4**, 99 (1901).

¹⁴⁾ Roberts-Austen u. Kirke-Rose, Proc. Roy. Soc. **67**, 105 (1901).

¹⁵⁾ L. Holborn u. F. Perrot, C. R. **138**, 1032 (1904).

¹⁶⁾ A. Jacquerod u. F. Perrot, Arch. Phys. Nat. **20**, 506; zitiert nach Chem. ZB. 1906, I, 181.

¹⁷⁾ A. L. Day u. J. K. Clement, Am. Journ. **26**, 405 (1908).

¹⁸⁾ E. Jänecke, Z. f. phys. Chem. **67**, 670 (1909).

¹⁹⁾ A. L. Day u. R. B. Sosman, Am. Journ. **29**, 93 (1910).

Im Vakuumofen bei einem Druck von 2 mm bestimmte O. Ruff und O. Goecke¹⁾ die Schmelztemperatur mit 1071°.

Siedepunkt. Nach C. Krafft und Bergfeld²⁾ liegt der Siedepunkt im Vakuum bei 1800°. Unter Atmosphärendruck liegt er nach Beobachtungen von v. Wartenberg³⁾ über 2200°; nach H. Moissan⁴⁾ liegt er bei 2530°.

Nach H. Moissans Untersuchungen beginnt Gold bald über seinem Siedepunkt zu verdampfen; aus dem Dampf setzt sich das Gold, wenn man schnell abkühlt, in drahtförmigen Gebilden oder in sehr kleinen Würfelchen ab. Im luftleeren Raum beginnt die Verdampfung des Goldes nach A. Schuller⁵⁾ bei 1070°.

Nach O. Ruff und B. Bergdahl⁶⁾ ist der Siedepunkt von Gold 2600° bei Atmosphärendruck.

Wärmeleitfähigkeit. Sehr sorgfältige Messungen der thermischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen hat in neuester Zeit W. Meissner⁷⁾ ausgeführt. Das Versuchsmaterial, gereinigt nach der Äthermethode von F. Mylius,⁸⁾ enthielt nach dem letzteren weniger als 0,001% Verunreinigungen. Es kam in Stäbchenform zur Verwendung:

$$D_m = 0,1008 \text{ cm}, \lambda_0 = 3,11 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} = 0,7\frac{1}{4} \text{ Cal. cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} \text{ sec}^{-1}, \lambda_{18} = \lambda_0.$$

T	$10^8 \frac{\lambda}{x}$	$10^8 \frac{\lambda}{T x}$
373,7	897	2,40
294,6	696	2,36
273,1	642	2,35
91,5	184	2,01
21,5	22,6	1,05

D_m ist der mittlere Durchmesser des Stäbchens.

λ_0 und λ_{18} ist die thermische Leitfähigkeit bei 0° und 18° C.

Andere Bestimmungen siehe bei J. H. Gray⁹⁾ und W. Jaeger und H. Diesselhorst.¹⁰⁾

Lineare Ausdehnung durch die Wärme. Nach H. Fizeau¹¹⁾ ist der Ausdehnungskoeffizient geschmolzenen und wieder auskristallisierten Goldes für 1° = 0,000043; für das Intervall von 1° – 100° = 0,001451.

Nach A. Matthiesen¹²⁾ ist der lineare Ausdehnungskoeffizient bei 20° C 0,00001403.

¹⁾ O. Ruff u. O. Goecke, Z. angew. Chem. **24**, 1459; Chem. ZB. **19**, II (1912)

²⁾ C. Krafft u. Bergfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 254 (1905).

³⁾ v. Wartenberg, Z. anorg. Chem. **56**, 320 (1908).

⁴⁾ H. Moissan, C. R. **141**, 977 (1905).

⁵⁾ A. Schuller, Z. anorg. Chem. **37**, 69 (1907).

⁶⁾ O. Ruff u. B. Bergdahl, Z. anorg. Chem. **106**, 76 (1919).

⁷⁾ W. Meissner, Ann. d. Phys. **47**, 1037 (1915).

⁸⁾ F. Mylius, Z. anorg. Chem. **70**, 203 (1911).

⁹⁾ J. H. Gray, Phil. Trans. **186**, 165 (1895).

¹⁰⁾ W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 269 (1900).

¹¹⁾ H. Fizeau, C. R. **68**, 1125 (1869); auch Pogg. Ann. **138**, 26 (1869).

¹²⁾ A. Matthiesen, Proc. Roy. Soc. **15**, 220 (1866) und Pogg. Ann. **130**, 50 (1867).

W. Voigt¹⁾ fand folgende Beziehungen:

Θ	L	$\alpha 10^6$
35,6	10,90	12,26
33,4	"	14,24
15,6	"	13,64
15,8	"	13,95

Darin ist L die Länge des Stabes; Θ die Temperatur. $\alpha 10^6$ ist der lineare Ausdehnungskoeffizient $\times 10^6$.

E. Grüneisen²⁾ hat die thermische Ausdehnung der Metalle zwischen -183° und $+100^\circ$ untersucht³⁾:

zwischen:	$\alpha 10^6$
-183 und $16,4^\circ$	13,20
" $16,1$ " $100,6$	14,34
" $15,9$ " $100,5$	14,29
" $17,7$ " $100,3$	14,30

Für den wahren Ausdehnungskoeffizienten gibt E. Grüneisen bei 18° an:

$$\alpha_{18^\circ} \times 10^6 = 19,1.$$

Nach den Untersuchungen von A. Müller⁴⁾ ergaben Ausdehnungsmessungen nach der Methode von H. Fizeau im Bereich von $0-520^\circ$ die Gleichung:

$$\frac{l - l_0}{l_0} \cdot 10^6 = 14,157 \cdot t + 0,002150 \cdot t^2$$

Mittlere spezifische Wärme.

Material	c	zwischen	Autor
Gekörntes Au, Fein-			
gehalt 0,999 . . .	0,05928	98 und 14°	V. Regnault, ⁵⁾
— . . .	0,0316	100° und 0°	J. Violle, ⁶⁾
nahezu rein . . .	0,03068	100° und 24°	F.A. Watermann, ⁷⁾
reines Au	0,03035	15° und 100°	W. A. Tilden, ⁸⁾
reines Feingold (Blech)	0,0348	-185° und $+20^\circ$	P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, ⁹⁾
—	0,0333	-188° und $+18-19^\circ$	N. Nordmeyer, ¹⁰⁾
nahezu reines Fein-	$\left\{ \begin{array}{l} 0,03096 \\ 0,02968 \\ 0,02826 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17 \text{ und } 100^\circ \\ 17 \text{ und } 79^\circ \\ 17 \text{ und } 190^\circ \end{array} \right.$	H. Schimpff, ¹¹⁾
gold			
sehr rein			
	0,0297	$21,4$ und $-187,1^\circ$	Th. W. Richards u. F. G. Jackson. ¹²⁾

¹⁾ W. Voigt, Wied. Ann. **49**, 703 (1893).

²⁾ E. Grüneisen, Wied. Ann. **33**, 51 (1910).

³⁾ Leider geht aus dieser Arbeit nicht hervor, ob es sich um chemisch reines Gold oder um ein Gold handelt, dem 0,09% Fe und 0,08% Cu beigemischt war.

⁴⁾ A. Müller, Phys. Ztschr. **17**, 29 (1916).

⁵⁾ A. Regnault, Ann. chim. phys. **73**, 5 (1840) und Pogg. Ann. **51**, 213 (1840).

⁶⁾ J. Violle, C. R. **89**, 703 (1879).

⁷⁾ F. A. Watermann, Phil. Mag. **40**, 413 (1895).

⁸⁾ W. A. Tilden, Proc. Roy. Soc. **66**, 244 (1900).

⁹⁾ P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, Verh. d. dtsh. phys. Ges. **9**, 175 (1907).

¹⁰⁾ P. P. Nordmeyer, Verh. d. dtsh. phys. Ges. **10**, 202 (1908).

¹¹⁾ H. Schimpff, Z. f. phys. Chem. **71**, 257 (1910).

¹²⁾ Th. W. Richards u. F. G. Jackson, Z. f. phys. Chem. **70**, 414 (1910).

W. Voigt¹⁾ gab für die mittlere spez. Wärme zwischen 99 und 16—19° bestimmt an fast vollständig chemisch reinem Gold die Gleichungen:

$$c = (0,0303 \pm 0,0002) C_T.$$

C_T ist die spez. Wärme des Wassers bei 19,3°.

Zwischen 99 und 18° ergibt sich so 0,0303 für c .

Für die wahre spez. Wärme gab H. Schimpff²⁾ folgende Werte:

bei	— 150°	0,0266
"	— 100	0,0281
"	— 50	0,0293
"	0	0,0302
"	+ 50	0,0309

Für die mittlere Atomwärme fand H. Schimpff³⁾:

zwischen	+ 17 und + 100°	6,11
"	+ 17 und — 79	5,85
"	+ 17 und — 190	5,75

Für die wahre Atomwärme gibt H. Schimpff⁴⁾ folgende Werte:

bei	— 150°	5,25
"	— 100	5,54
"	— 50	5,78
"	0	5,97
"	+ 50	6,10

Elektrische Leitfähigkeit. Es seien hier zunächst einige Daten aus der neueren Literatur teilweise nach der Zusammenstellung in Landolt-Börnsteins Tabellen (Berlin 1912, 1072) gegeben in reziproken Werten des in Ohm ausgedrückten Widerstandes an einem Zentimeterwürfel der Substanz, für Quecksilber bei 0° = $1,063 \times 10$.

Material	Temperatur	Leitfähigkeit	Autor
weich	0°	$46,8 \times 10^4$	J. B. Benoit, ⁵⁾
—	0	$49,2 \times 10^4$	V. Strouhal u. C. Barus, ⁶⁾
—	19,7	$40,13 \times 10^4$	} H. Ihle, ⁷⁾
—	92,5	$31,20 \times 10^4$	
99,9°/o	— 183	$14,6 \times 10^4$	} J. Dewar u. J. A. Flemming ^{8,9)}
"	— 100,5	$73,2 \times 10^4$	
"	0	$45,5 \times 10^4$	
"	90,4	$34,0 \times 10^4$	
"	194,5	$26,5 \times 10^4$	

¹⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. **29**, 709 (1893).

²⁾ H. Schimpff, Z. f. phys. Chem. **71**, 281 (1910).

³⁾ Derselbe, l. c. **71**, 294 (1910).

⁴⁾ Derselbe, l. c.

⁵⁾ J. B. Benoit, C. R. **76**, 342 (1873).

⁶⁾ V. Strouhal u. C. Barus, Abh. k. böhm. Ges. d. Wiss. **12**, math.-nat. Kl. 1883/84, 84.

⁷⁾ H. Ihle, Wied. Ann. Beibl. **20**, 286 (1896).

⁸⁾ J. Dewar u. J. A. Flemming, Phil. Mag. **36**, 271 (1893).

⁹⁾ Die Zahlen wurden von H. Dickson (Phil. Mag. **45**, 525 [1898]) aus den auf Platinwiderstandsthermometer bezogenen Angaben umgerechnet.

Material	Temperatur	Leitfähigkeit	Autor
rein, gezogen	18	$41,28 \times 10^4$	W. Jaeger u. H. Diesselhorst. ¹⁾
" "	100	$32,13 \times 10^4$	
99 Au + 0,1 Fe } 18		$24,68 \times 10^4$	
+ 0,1 Cu } 100		$21,24 \times 10^4$	

H. Schimank²⁾ hat gleich, wie beim Silber, auch den elektrischen Widerstand von Golddraht bei tiefen Temperaturen untersucht.

I. Chemisch reines Gold, ausgeglüht.

T	$\frac{W_t}{W_0}$		
	beobachtet	beobachtet II	reduziert
273,09	1,0000	1,000	1,0000
195,5	0,7005	0,6963	0,6970
80,7	0,2383	0,2519	0,2294
20,2	0,0188	0,0081	0,0074

$W_0 = 1,921 \text{ Ohm.}$

II. Chemisch reines Gold, unausgeglüht.

T	$\frac{W_t}{W_0}$		
	beobachtet	beobachtet II	reduziert
273,09	1,0000	1,0000	1,0000
195,3	0,7011	0,6955	0,6944
80,4	0,2463	0,2305	0,2293
20,2	0,0291	0,0081	0,0073

$W_0 = 0,7317 \text{ Ohm.}$

III. Handelsmetall ausgeglüht.

T	$\frac{W_t}{W_0}$		
	beobachtet	beobachtet II	reduziert
273,09	1,0000	1,0000	1,0000
195,5	0,6978	0,6961	0,6933
81,0	0,2436	0,2331	0,2322
20,2	0,0221	0,0081	0,0074

$W_0 = 1,327 \text{ Ohm.}$

IV. Handelsware unausgeglüht.

T	$\frac{W_t}{W_0}$		
	beobachtet	beobachtet II	reduziert
273,09	1,0000	1,0000	1,0000
195,2	0,7055	0,6951	0,6980
80,5	0,2506	0,2308	0,2300
20,2	0,0341	0,0081	0,0073

$W_0 = 0,4944 \text{ Ohm.}$

¹⁾ W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wissensch. Abh. d. Phys.-Tech. Reichsanstalt 3, 269 (1900).

²⁾ H. Schimank, Ann. d. Phys. 45, 717 (1914).

Beobachtet II sind die Werte, die sich bei J. Clay und H. K. Onnes¹⁾ finden. Die reduzierten Werte sind nach der Nernstschen α Regel berechnet.

Innerhalb eines großen Temperaturintervalles hat den spezifischen Widerstand G. Niccolai²⁾ bestimmt:

Temperatur θ	Widerstand in elektromagnetischen Einheiten
bei 400 ⁰	5818
375	5561
350	5320
325	5084
300	4853
275	4623
250	4402
225	1178
200	3956
175	3745
150	3529
125	3317
100	3102
75	2891
50	2675
25	2462
0	2245
– 25	2029
– 50	1818
– 75	1607
– 100	1400
– 125	1191
– 150	992
– 175	795
– 189	688

Mit einer sehr genau arbeitenden Apparatur hat W. Meissner³⁾ Messungen auch bei tiefen Temperaturen angestellt, die folgende Werte ergaben:

T	r	$10^8 \frac{\lambda}{\kappa}$
373,7	1,402	897
294,6	1,086	696
273,1	1,000	642
91,5	0,276	184
21,5	0,0083	22,6

$$\varrho_0 = 2,06_5 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}; \quad \varrho_{18} = 2,21_3 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}; \quad \kappa_0 = 48,4 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1};$$

$$\kappa_{18} = 45,1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Darin ist: ϱ_0 ϱ_{18} der spezifische elektrische Widerstand bei 0⁰ und bei 18⁰ C. κ_0 κ_{18} die elektrische Leitfähigkeit bei 0⁰ und 18 C. T die Temperatur

¹⁾ J. Clay u. H. K. Onnes, JB. f. Rad. **8**, 383 (1911). Zitiert nach H. Schimank.

²⁾ G. Niccolai, Atti R. Acc. d. Linc. Rendiconti **16**, I, 909 (1907).

³⁾ W. Meissner, Ann. d. Phys. **47**, 1037 (1915).

in absoluter Zählung; r Widerstand zwischen den Stromführungsscheiben auf den Wert 1 bei 0°C bezogen, λ die thermische Leitfähigkeit.

Vgl. auch die Werte bei der thermischen Leitfähigkeit S. 212. Dort siehe auch Angaben über das Untersuchungsmaterial.

E. F. Northrup¹⁾ stellte im Temperaturgebiet von $20\text{--}1500^\circ$ eine große Anzahl von Widerstandsmessungen an. Die Kurve Widerstand/Temperatur zeigte ein etwas nach oben gebogenes Ansteigen von 2,316 Mikroohm pro cm bei 20° auf 13,50 Mikroohm bei 1063° . Bei dieser Temperatur springt die Kurve auf 30,82 Mikroohm und steigt dann nach dem Schmelzen linear in demselben Winkel wie früher an.

Änderung des Widerstandes beim

Erhitzen. Aus sehr eingehenden Untersuchungen von F. Credner²⁾ geht hervor, daß der Widerstand gezogener Golddrähte bei einer konstanten Temperatur um so schneller abfällt, je höher diese Temperatur ist, aber bald einen konstanten Wert erreicht (wie bei Silber und Kupfer siehe S. 140 und S. 33). Im Temperaturbereich von ca. $100\text{--}300^\circ$ wiederholt sich dieser Vorgang stets; bei höherer Temperatur, bei Gold 300° , tritt eine Zunahme des Widerstandes ein. Vgl. die nebenstehende Kurve.

Bei allmählicher Erwärmung (Erwärmungsdauer von 3 Min.) nimmt der kaltgemessene Widerstand — unabhängig vom

Durchmesser des Drahtes — bei ca. 480° ein Minimum an; siehe die Fig. 31.

Bei dieser Temperatur setzt gleichzeitig die Rekristallisation der Kristallite (Sammelkristallisation) ein; es entstehen Lücken im Draht, die den Widerstand erhöhen.

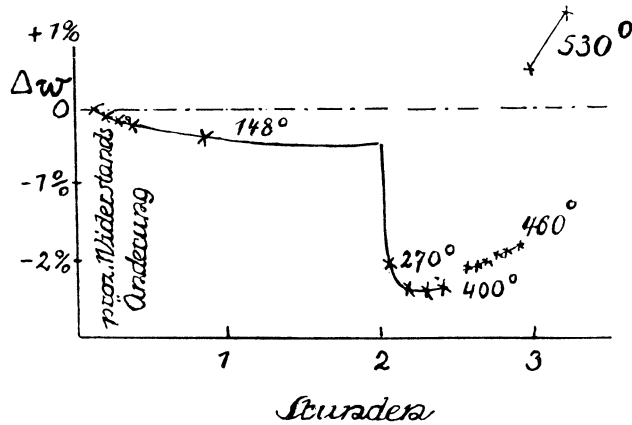


Fig. 30. Änderungen des Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen nach F. Credner (l. c. S. 466).

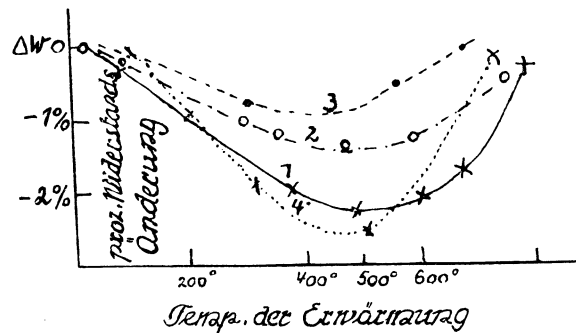


Fig. 31. Widerstandsminimum bei 480° nach F. Credner l. c. S. 474.

¹⁾ E. F. Northrup, Journ. Frankl. Inst. 177, 287. Ref. Chem. ZB. 1916, I, 2034.
²⁾ F. Credner, Z. f. phys. Chem. 82, 457 (1913).

Die Unterschiede des Leitungswiderstandes harter Drähte und weicher (geglühter) untersuchten G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm¹⁾:

6,59 m Golddraht mit einem Durchmesser von 0,35 mm ergaben:

	Widerstand, reduziert auf 0°
hart	0,98662
mit einem Strom von 13 Amp. gegläht, weich	0,98410
	Abnahme = 0,00252 = 0,26%

Das Weichziehen des Drahtes erhöht also die Leitfähigkeit.

In neuester Zeit hat L. Holborn³⁾ Widerstandsmessungen bei tiefen Temperaturen gemacht. Er gibt zunächst eine Übersicht über alle jüngeren an seinem Material ausgeführten Messungen und gibt für jede den mittleren Widerstandskoeffizienten $\alpha_{0,100}$ zwischen 0 und 100° an:

	Dewar u. Flemming	Holborn u. Day	Jaeger u. Diesselhorst	Nicco- lai	Meissner	Bridg- man ²⁾	Hol- born ³⁾
$\alpha_{0,100} \times 10^5$	377	397	368	382	400	397	398

L. Holborn gibt seine Resultate in 2 Tabellen; in der einen sind R/R_0 die Widerstandsverhältnisse, in der anderen 100 α der mittlere Widerstandskoeffizient. t ist die Anlaßtemperatur.

	t	-192°	-78°	+100°	+200°	+300°	+400°	+500°
R/R_0	500°	0,2375	0,6955	1,3982	1,8087	2,2350	2,6798	3,144
	t	-135°	-39°	+50°	+150°	+250°	+350°	+450°
100 _a	500°	0,4020	0,3903	0,3982	0,4104	0,4283	0,4452	0,4651

Thermoelektrisches Verhalten. Die thermoelektrische Kraft gegen Blei haben J. Dewar und J. A. Fleming⁴⁾ untersucht. Im nachstehenden ihre Zahlenangaben in C.G.S.-Einheiten, wenn die eine Lötstelle 0°, die andere die unter θ angegebene Temperatur besitzt:

θ	+99,9	+90,2	+81,0	+70,8	+60,5	+51,0°
EMK	+11600	+10330	+9090	+7670	+6675	+5380
θ	+41,6	+39,9	+33,2	+25,1	+24,4	+15,8°
EMK	+4430	+3820	+3440	+2340	+2260	+1510
θ	+15,5	+12,3	+10,9	-7,1	-8,5	-21,3°
EMK	+1390	+1360	+940	-830	-840	-2020
θ	-37,7	-55,8	-65,4	-80,8	-89,0	-108,1°
EMK	-3340	-4970	-5680	-6940	-7370	-8690
θ	-134,1	-159,8	-180,7	-192,7	-196,3	-205,4°
EMK	-10160	-11560	-12420	-13020	-13040	-13420

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Platinthermometer.

In neuester Zeit hat das thermoelektrische Verhalten von Gold gegen Silber und Blei bei tiefen Temperaturen G. Wietzel⁵⁾ untersucht. T ist die Temperatur (absolut), E ist die elektromotorische Kraft in Mikrovolt.

¹⁾ G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, Z. anorg. Chem. **46**, 290 (1905).

²⁾ P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. of Soc. **3**, 10 (1917). Zitiert nach F. Holborn.

³⁾ L. Holborn, Ann. d. Phys. [4] **59**, 160 (1919).

⁴⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. **40**, 107 (1895).

⁵⁾ G. Wietzel, Ann. d. Phys. **43**, 609 (1914).

Gold unausgeglüht von Haereus gegen Silber von Haereus.

<i>T</i>	225,3	195,9	163,8	105,8	90,0	80,8	75,0	67,2	60,5
<i>E</i>	-2,8	-4,4	-6,2	-12,4	-17,2	-20,8	-22,5	-26,8	-30,4
<i>T</i>	20,4	19,4	17,8	15,3					
<i>E</i>	-74,4	-74,5	-77,8	-84,9					

Gold von Rößler (Berlin) gegen Blei von G. W. A. Kahlbaum (Berlin).

<i>T</i>	249,3	220,2	194,6	179,7	154,5	142,7
<i>E</i>	+67,11	+143,5	+204,9	+269,7	+292,5	+316,0
	120,4	112,0	102,5			
	+356,9	+371,7	+387,4			
<i>T</i>	84,6	80,5	74,2	67,8	60,5	20,4
<i>E</i>	+417,4	+423,5	+433,0	+444,2	+456,2	+519,3
	16,6	15,4	14,3			
	+521,5	+522,1	+522,7			

Eine Untersuchung geglühtes Au gegen Silber gab niedere Werte als mit ungeglühtem. + bedeutet, daß der Strom durch die wärmere Lötstelle 273,09 *T* vom Blei (bzw. Silber) zu dem betreffenden Metall geht.

Mischkristalle mit Cu. G. Tammann¹⁾ untersuchte die Resistenzgrenzen von Cu-Au-Mischkristallen und solchen von Ag-Au, dadurch daß ein Agens einwirken gelassen wurde, das nur die eine Komponente des Mischkristalls angreift. Es finden sich Resistenzgrenzen; bis zu einem gewissen Gehalt (*g*₁) der angreifbaren Komponente sind die Mischkristalle an der Oberfläche gegenüber dem Agens widerstandsfähig. Bei einem gewissen Gehalt (*g*₂) hört diese Schutzwirkung auf und die angreifbare Komponente ist vollkommen angreifbar.

Resistenzgrenzen in Mol Cu der Mischkristalle Cu-Au			Resistenzgrenzen in Mol Ag der Ag-Au-Mischkristalle		
Agens	<i>g</i> ₁	<i>g</i> ₂	Agens	<i>g</i> ₁	<i>g</i> ₂
Schwefel	6/8	13/16	Schwefel	6/8	—
Selen	4/8	—	Selen	7/8	—
Sauerstoffwirkung					
H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄ oder NaOH	6/8	—	—	—	—
alkal. Weinsäurelösung	6/8	—	—	—	—
HCl	6/8	—	HCl	6/8	—
Pikrinsäure	6/8	—	—	—	—
HNO ₃ heiß konz.	4/8	5/8	HNO ₃ heiß konz.	4/8	5/8
HgCl ₂	6/8	13/16	HgCl ₂	6/8	—
AgNO ₃	7/8	—	—	—	—
AuCl ₃	4/8	—	—	—	—
2NaCl . PtCl ₄	6/8	—	2NaCl . PtCl ₄	5/8	—

Diese Tabelle gibt nur einige der von G. Tammann bestimmten Werte. Nähere Angaben wurden später noch von G. Tammann²⁾ gemacht.

¹⁾ G. Tammann, Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1916, 199; Chem. ZB. 1917, I, 1057.

²⁾ Derselbe, ebenda 1917, 385.

Später untersuchte dann G. Tammann¹⁾ ternäre Mischkristalle von Au Ag und Cu, bei denen aber die Resistenzgrenze mehr oder weniger vermischt ist.

Über Mischkristalle mit Silber siehe S. 113.

Chemische Eigenschaften.

Adsorption und Einwirkung von Gasen.

Von *Sauerstoff* wird Gold nicht angegriffen. Über die Löslichkeit bzw. Adsorption von Sauerstoff liegen nur wenige Angaben vor. (G. Neumann.)

Wasserstoff. Ob, und welche Mengen Wasserstoff von Gold okkludiert werden, darüber liegen verschiedene Angaben vor; die Ursache der Verschiedenheit liegt wohl in der Arbeitsweise und in der Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials. T. Graham²⁾ arbeitete mit Probierrollen, die ein ziemlich kompaktes Gold darstellen. Er fand, daß 1 Vol. Probiergold 0,48 Vol. Wasserstoff adsorbieren, während Golddraht nur 0,17 Vol. aufnimmt. Später stellten G. Neumann und F. Streintz³⁾ Untersuchungen nach verschiedenen Methoden an. Sie arbeiteten mit durch Oxalsäure gefälltem Gold. Nach Einwirkung von H auf das geschmolzene Gold wurde die geschmolzene Masse durch Vereinigung des H zu H₂O auf H geprüft (Methode Grahams). Sie fanden bei einem Versuche, daß 3,64 g Au also 0,19 cm³ 0,00079 g oder 8,80 cm³ H einschloß also die Aufnahme 46,32fachen Volumens. Bei einem zweiten Versuche nahmen 9,76 g also 0,505 cm³ Au 0,00169 g oder 18,84 cm³ H auf; also eine Aufnahme des 37,31 fachen Volumens.

A. Sieverts⁴⁾ fand, daß Wasserstoff und *Stickstoff* von Gold nicht gelöst werden.

Nach O. Ruff und B. Bergdahl⁵⁾ ist Kohlenstoff in Gold nur in Spuren löslich.

H. Hartley⁶⁾ untersuchte die elektrische Beschaffenheit einer Goldoberfläche während der Absorption von Gasen und ihre katalytische Verbrennung. Untersuchungen an einer Goldgaze zeigten, daß sie sich während der katalytischen Verbrennung von Gasen, in Berührung mit ihnen, negativ aufladet. Dies tritt vor der Verbrennung ein und ist so zu erklären, daß das Metall während der Okklusion des brennbaren Wasserstoffes oder Kohlenmonoxyds negativ, während der Okklusion von Sauerstoff aber positiv aufgeladen wird. Erschwert man durch Temperaturenniedrigung den Austritt des Gases, so verringert sich der elektrische Effekt; durch Verminderung des Außendrucks kann man ihn erhöhen.

Nach T. Grahams⁷⁾ Untersuchungen nehmen frisch ausgeglühte Probierröllchen von Gold 0,48 Volumen Wasserstoff, 0,29 CO und 0,16 Volumen

¹⁾ G. Tammann, Chem. ZB. 1917, 373.

²⁾ T. Graham nach Winkelmann, Handb. d. Physik 1908 I/2, 1536.

³⁾ G. Neumann u. F. Streintz, Monatshefte f. Chemie (aus den Sitzber. Wiener Ak.) 12, 654 (1892).

⁴⁾ A. Sieverts, Z. f. Elektroch. 16, 708 (1910).

⁵⁾ O. Ruff u. B. Bergdahl, Z. anorg. Chem. 106, 76 (1919).

⁶⁾ H. Hartley, Proc. Roy. Soc. London A. 90, 61. Ref. Chem. ZB. 1916, I (1914).

⁷⁾ T. Graham, JB. f. Chemie 1866, 43.

CO₂ auf. Dies tritt aber nur beim Erhitzen in diesen Gasen ein. Beim Erhitzen in atmosphärischer Luft nehmen sie aber nur 0,19—0,24 Gasmenge, vorwiegend aus Stickstoff bestehend auf.

In flüssigem Cl ist Au nach F. Meyer¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, bei 100° sehr rasch löslich. Siehe auch G. Krüss,²⁾ Debray³⁾ u. u.

Löslichkeit.

Schwefelsäure. Die Löslichkeit in H₂SO₄ hat V. Lenher⁴⁾ untersucht und gefunden, daß Lösungseintritt und die lösende Wirkung auf der Bildung von Sauerstoff während der Reaktion beruhe. V. Lenher verallgemeinerte das Resultat dahin, daß sich Gold überhaupt bei Gegenwart oxydierender Substanzen in konzentrierten Säuren löst. Weitere Versuche ergaben, daß sich Gold in geringen Mengen — in der Wärme leichter als in der Kälte, langsam auch bei 0° — in H₂SO₄ löst bei Anwesenheit von MnO₂, MnO₃, KMnO₄, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, HNO₃. Wenn man aber Sauerstoff oder Ozon direkt einleitet, so löst sich in H₂SO₄ kein Au, woraus V. Lenher schließt, daß der Sauerstoff nur in statu nascendi wirkt.

In *Salpetersäure* ist Gold in geringem Maße löslich, aber erst beim Kochen vgl. die Versuche von F. P. Dewey.⁵⁾

Die Angreifbarkeit durch heiße Salpetersäure haben M. Henriot und F. Raoult⁶⁾ untersucht. 5 g gelbes Au (reinst) feinverteilt ergaben mit 100 cm³ Säure verschiedener Konzentration folgende Löslichkeiten:

Säure von 22° Baume	0,002 g
" " 32 " 	0,011
" " 36 " 	0,028
Monohydrat	0,076

Von ihnen dargestelltes braunes Gold ergab unter denselben Bedingungen:

Säure von 22° Baumé	0,006 g
" " 32 " 	0,039
" " 36 " 	0,078
Monohydrat	1,540

Die Abhängigkeit von der Zeit bei braunem Gold ergab bei Anwendung von 5 g mit 100 cm³ Säure:

Zeit	
2 Stunden	0,030
4 " 	0,054
6 " 	0,087
8 " 	0,108

¹⁾ F. Meyer, C. R. **133**, 815 (1901).

²⁾ G. Krüss, Jahrb. f. Chemie 1887, 605.

³⁾ Debray, ebenda 1869, 291.

⁴⁾ V. Lenher, Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 550 (1904).

⁵⁾ F. P. Dewey, Am. Chem. Journ. **32**, 118 (1910).

⁶⁾ M. Henriot u. F. Raoult, C. R. **155**, 1085 (1912).

Salzsäure. Gold gilt im allgemeinen als praktisch unlöslich in dieser Säure. So hat N. Awerkiew¹⁾ gefunden, daß staubförmiges Gold mit HCl (1,19) auf dem Wasserbade durch lange Zeit behandelt keine Spur von Angreifbarkeit ergab. Nur bei zwei Versuchen, bei denen Gold, das durch FeSO₄ gefällt worden war, löste es sich. Bei 72stündigem Kochen konnten 0,7 und ein zweites Mal 0,8 mg Au in der Lösung gefunden werden. Diese Löslichkeit wurde ausschließlich bei Gold, das durch FeSO₄ gefällt worden war, gefunden.

Bei Gegenwart von organischen Substanzen ist aber nach N. Awerkiew die Löslichkeit beträchtlicher. Bei allen diesen im nachstehenden aufgeführten Versuchen ergab sich, daß die Löslichkeit sehr vom Dispersitätsgrad des Goldes abhängig war. Auch hier zeigte sich das durch FeSO₄ gefällte Gold verhältnismäßig am leichtesten angreifbar, was auf den höheren Dispersitätsgrad des durch FeSO₄ gefällten Goldes zurückzuführen ist. Es wurde HCl von 1,19 angewandt.

Formaldehyd 40 (°/o) in ccm	HCl in ccm	Angew. Au in g	Gelöstes Au in g	Dauer des Kochens in Stunden	Fällungs- mittel
150	150	0,7421	0,0007	144	FeSO ₄
100	100	0,5720	0,0006	192	"
125	25	0,0836	0,0008	4	"
100	200	0,816	0,0009	4	Zucker
150	150	0,1172	0,0003	3	Oxalsäure
250	250	0,821	0,0002	5	"
500	500	0,7823	0,0008	5	FeSO ₄
100	500	0,0438	0	4	Oxalsäure
100	200	0,521	0,0004	4	"
100	200	0,647	0	5	"
150	300	0,610	0,0006	3	Zucker
250	125	0,025	0,001	2	"
150	75	0,0342	0,0013	3	FeSO ₄
100	200	0,843	0,0008	2	"
100	200	0,4672	0,0006	5	H. COH
100	100	0,5724	0,0005	4	"

Diese Versuche ergaben, daß die Dauer des Kochens keinen Einfluß auf die Löslichkeit ausübt. Das günstigste Mengenverhältnis Formaldehyd und der Salzsäure für die Löslichkeit des Au ist 1:1.

Bei gewöhnlicher Temperatur wurden erhalten:

Versuchs- dauer in Tagen	Formaldehyd in ccm	HCl in ccm	Angew. Au in g	Gelöstes Au in g	Fällungs- mittel
89	180	540	0,0552	0	—
89	360	720	0,213	0,001	FeSO ₄
89	360	720	0,448	0,0019	Zucker
89	209	400	0,571	0,0013	FeSO ₄

¹⁾ N. Awerkiew, Z. anorg. Chem. **61**, 1 (1909) und Journ. russ. phys. chem. Ges. 1903, 7.

Versuche mit Methylalkohol (99 grädig) ergaben:

Methyl-alkohol in ccm	HCl in ccm	Dauer des Kochens	Gewicht des Au in g	Gelöste Menge Au in g	Fällungs- mittel
100	100	7 Tagen	1,4750	0,0302	FeSO ₄
150	150	18 "	0,6751	0,0043	Oxalsäure
150	150	25 "	4,5626	0,028	Zucker
25	25	1 Stunde	0,0112	0,001	CH ₃ OH
50	50	1 "	0,254	0,0002	Oxalsäure
50	50	1 "	0,0217	0,0005	CH ₃ OH
50	50	2 "	0,02	0,0002	Oxalsäure
50	50	2 "	0,0152	0,0015	FeSO ₄
50	50	1 "	0,019	0,002	"
100	100	1 "	0,0162	0,0009	Oxalsäure
500	500	5 "	0,1154	0,0128	FeSO ₄
1000	1000	5 "	0,0867	0,0281	"
50	50	2 "	0,314	0,0084	"
100	200	3 "	0,272	0,0006	"
100	300	4 "	0,044	0	"
75	25	1 "	0,304	0,005	H. COH
90	30	1 "	0,0507	0,005	"
75	25	2 "	0,0179	0,0014	"
80	20	1 "	0,0816	0,0005	"
100	50	1,5 "	0,0372	0,0018	FeSO ₄
100	50	2 "	0,021	0,0008	CH ₃ OH
50	200	1,5 "	0,01	0,001	"

Am günstigen zeigte sich also CH₃OH:HCl = 1:1 und 2:1.

Bei den Versuchen mit Äthylalkohol wurde 95% iger Spiritus verwendet.

Äthyl-alkohol in ccm	HCl in ccm	Dauer des Kochens in Stunden	Angewandtes Au in g	Gelöste Menge Au in g	Fällungs- mittel des verw. Goldes
25.	50	1/2	0,025	0,0006	FeSO ₄
100	200	1	0,218	0,0111	"
200	400	2	0,1243	0,0017	"
150	50	1	0,01833	0,0003	Zucker
100	300	2	0,214	0,0004	"
100	100	1	0,0215	0,0015	"
200	200	2	0,067	0,0055	C ₂ H ₅ OH
250	250	2	0,259	0,0021	Zucker
300	300	4	0,676	0,0197	CH ₃ OH
1000	1000	8	0,075	0,007	"
150	150	240	2,7846	0,008	"

Das beste Mengenverhältnis von Alkohol zu HCl ist 1:1.

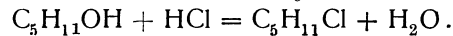
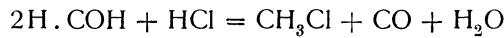
Versuche mit Amylalkohol ergaben:

Amylalkohol in g	HCl in g	Angewandte Menge Au in g	Gelöstes Au in g	Dauer des Kochens	Fällungs- mittel des verw. Goldes
100	100	1,3439	0,019	18 Tage	FeSO ₄
100	200	0,0134	0,0048	5 Stunden	"
150	150	0,0165	0,0024	4 "	Zucker
100	100	0,084	0,0027	5 "	"
150	50	0,214	0,0032	3 "	"
300	100	0,1500	0,0023	5 "	FeSO ₄
200	200	0,542	0,0067	5 "	C ₅ H ₁₁ OH
500	500	0,5142	0,028	12 "	FeSO ₄

Die für die Löslichkeit in diesem Falle günstigsten Mengenverhältnisse waren 1 Vol. Amylalkohol zu 1 Vol. HCl oder in Gewichtsteilen 1 Alkohol:3 Säure. Versuche mit Chloroform ergaben:

Chloroform in g	HCl in g	Angewandte Menge des Au in g	Gelöstes Au in g	Dauer des Kochens in Stunden	Fällungs- mittel des angew. Goldes
50	100	0,084	0,0009	2	FeSO ₄
100	100	1,1390	0,023	240	"
100	100	0,1982	0,0017	2	"
150	50	0,184	0,0012	2	"
200	400	0,338	0,0024	5	Zucker
250	250	0,391	0,002	8	"
300	300	0,098	0,0106	12	"

Auch der Einfluß von Trioxymethylen (CH₂O)₃ wurde von N. Awerkiew untersucht und ähnliche Resultate, wie beim Formaldehyd erhalten. N. Awerkiew führt diese Löslichkeiten auf die Bildung von Haloidhydrinen zurück die die Hauptwirkung ausüben. Die Reaktionsgleichung wäre z. B. für das Formaldehyd und Amylalkohol



Daß tatsächlich CH₃Cl einwirkt, hat N. Awerkiew experimentell nachgewiesen. Beim Phenol kann allerdings diese Erklärung nicht angenommen werden, bei dem sich auch eine allerdings schwache Einwirkung ergab.

Bei der Einwirkung dieser organischen Salze auf HCl entsteht kein freies Chlor, welches Gold lösen könnte.

Außer diesen Substanzen wurden noch Versuche mit Chloralhydrat, Amylalkohol, Rohrzucker und Glycerin gemacht, bei denen ebenfalls eine Einwirkung festgestellt werden konnte. Am stärksten wirkte Methylalkohol und Amylalkohol, am schwächsten Formaldehyd. Große Mengen von HCl und organischer Substanz fördern die Löslichkeit. Aus einer Anzahl anderer Versuchsreihen ergab sich, daß Salzsäure die Ausfällung des Goldes aus seinen Lösungen außerordentlich hindert. Bei einigen Versuchen blieb die Ausfällung vollständig aus. Nur das Formaldehyd schlägt bei Gegenwart von HCl eine bedeutend größere Menge Gold nieder.

M. Henriot und F. Raoult¹⁾ fanden, daß von 5 g gelbem Gold in 100 cm³ heißer Salzsäure (konzentriert) in 4 Stunden 0,008 g, von braunem Gold (eine vielleicht allotrope Form) 0,020 g gelöst waren.

Um die Abhängigkeit von der Zeit zu zeigen, wurden von den beiden Forschern dieselben Zeiten und Mengenverhältnisse an braunem Gold, wie bei Salpetersäure (vgl. S. 221) untersucht:

<i>h</i>	<i>g</i>
2	0,008
4	0,020
6	0,044
8	0,060

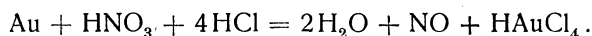
¹⁾ M. Henriot u. F. Raoult, C. R. 155, 1086 (1912).

In geschlossenen Röhren erhitzten sie unter denselben Bedingungen braunes Gold mit Salzsäure bei Gegenwart von Sauerstoff auf 160° und erhielten in 2 Stunden 0,225 g gelöst; bei Gegenwart von Kohlensäure 0,090 g.

Rauchende Salzsäure greift Gold in geringem Ausmaße bei gewöhnlicher Temperatur nur bei Lichtzutritt an, wie die folgenden Versuche von M. Berthelot¹⁾ zeigen. 2,6594 g reines Gold mit 200 cm³ rauchender HCl ($\delta=1,178$) 4 Monate im Dunkeln gestellt ergab keinen Gewichtsverlust des Goldes. Auch als 0,7114 g Au unter gleichen Bedingungen mit Beigabe von 1 g Manganchlorür behandelt wurde, war nur ein Gewichtsverlust von 0,0009 g eingetreten. Als aber 0,1233 g Au ohne das Mangansalz in gleicher Weise dem Tageslicht ausgesetzt wurden, trat ein Verlust von 0,013 g ein. 0,7292 g Au in gleicher Weise bei Licht bei Gegenwart von 1 g MgCl₂ behandelt, ergab einen Verlust von 0,026 g.

Königswasser. Die Mischung von 3 Teilen HCl und einem Teil HNO₃ ist das stärkste Lösungsmittel für Gold. Über die Art der Wirksamkeit, über die beste Konzentration des Säuregemisches, über das genaue Mengenverhältnis der beiden Säuren, sind die meist der älteren Literatur angehörigen und daraus in die Lehrbücher übergegangenen Angaben recht verschieden. Über das Verhältnis von HCl zu HNO₃ gilt im allgemeinen der Grundsatz, daß überschüssige HCl das HNO₃ reduziert, während überschüssige HNO₃ an das Chlorid ein Atom Sauerstoff abgibt.²⁾ Über die beste Konzentration gehen die meisten Angaben auf L. N. Vauquelin³⁾ zurück, der auf ein Teil Gold drei Teile Königswasser zu nehmen empfiehlt. Man findet aber auch Angaben, die häufig keine experimentelle Grundlage erkennen lassen, wonach vier und mehr Teile des Säuregemisches zur Lösung von einem Teile Gold erforderlich seien. J. P. Prat²⁾ gibt an, daß Königswasser aus 200 cm³ konzentrierter HCl, 45 cm³ konzentrierter HNO₃ und 245 cm³ H₂O bestehen soll.

Ě. Pŕiwoznik⁴⁾ hat zu 270,74 g Gold (als schwammiges Fällungsprodukt mit Natriumoxalat erhalten) bei Zimmertemperatur derartig gemischtes Königswasser bis zur völligen Auflösung des Goldes hinzugefügt und dabei 1178,5 g Königswasser (aus HCl Dichte 1,1946, HNO₃ Dichte 1,4) verbraucht. Darin waren 198,05 g Chlor enthalten, während die angegebene Menge Gold rechnergemäß 195,42 g Chlor zur Bildung von HAuCl₄ brauchen würde. Ein Teil Gold braucht nach den Untersuchungen von E. Pŕiwoznik 4,3 Teile Königswasser. Die Auflösung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Genaue Bestimmungen des ziffernmäßigen Verhältnisses Au zu Cl ergaben, daß Goldchloridhydrochlorid entsteht und das molekulare Mischverhältnis mit HNO₃ + 4HCl anzunehmen ist. Jeder Überschuß ist von Nachteil. Die Pratschen Zahlen haben sich bei Pŕiwozniks Versuchen stets bewährt.

Das Verhalten des Goldes bei hohen Temperaturen und Drucken hat in neuester Zeit H. H. Morris⁵⁾ untersucht. Er fand, daß Gold löslich ist

¹⁾ M. Berthelot, C. R. **138**, 1297 (1904).

²⁾ Vgl. J. P. Prat, C. R. **70**, 840 (1870).

³⁾ L. N. Vauquelin, Annal. Chim. **77**, 321 (1811).

⁴⁾ E. Pŕiwoznik, Österr. Ztsch. Berg- u. Hüttenwesen **58**, 549 (1910); Chem. ZB. 1910, II, 1743.

⁵⁾ H. H. Morris, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 917; Chem. ZB. 1918 II, 938.

in Aurichlorid, das mit kochender Salzsäure angesäuert ist, wobei sich Aurichlorid bildet.

Künstliche Darstellung von Gold.

Die Methoden, die man einschlägt um reines, gediegenes Gold zu erhalten sind mannigfach, je nach dem Zweck zu dem man das Gold benötigt. Der Mineraloge sucht Darstellungsarten um sog. kristallisiertes Gold zu erhalten, das heißt Gold in deutlichen Kristallen. Er versucht aber bei diesen Untersuchungen nach Tunlichkeit im Laboratorium Wege einzuschlagen, die in Beziehung stehen zu den Wegen, welche die Natur bei Bildung der Goldlagerstätten einschlägt: Experimente zur Erklärung des natürlichen Goldvorkommens. Der Chemiker sucht reines Gold ohne Rücksicht auf die Kristallbildung zu erhalten. Im allgemeinen ist aber auch das Bestreben des Mineralogen reines Gold zu erhalten, so daß der Mineraloge die Wege des Chemikers betritt, sie nur nach seinen speziellen Bedürfnissen abändert.

Verschieden davon sind die Wege, welche die Technik einschlagen muß, um aus den armen Golderzen und anderen das praktisch reine Metall darzustellen, das dann erst wieder der Chemiker zum Ausgangsmaterial für seine Reindarstellung verwendet.

Im folgenden sind zuerst einige Wege angegeben, reines Gold in kristalliner Form zu erhalten, sind Darstellungsweisen zur Erklärung der Goldlagerstätten gegeben. Dann ist in großen Zügen einiges über die technische Darstellung und Reinigung des Goldes mitgeteilt, ohne auch nur im mindesten die Literatur erschöpfend zu behandeln.

Fällung von reinem Gold.

Reines Gold erhält man in Pulverform aus der Chloridform durch Fällung mit Eisenchlorid, Eisensulfat, Quecksilbernitrat, Antimonchlorid, Schwefeldioxyd, Zinnchlorid in salzsaurer Lösung, Oxalsäure, Ameisensäure, Natriumformiat, Formaldehyd u. a. Auch Wasserstoffsuperoxyd fällt das Metall aus der Chloridlösung. Das Gold fällt dabei stets in Pulverform als sog. gefälltes Gold.

Nach G. Krüss¹⁾ erhält man aus käuflichem reinen Gold das Metall besonders rein, wenn man es in verdünntem Königswasser vollständig auflöst, nachdem es vorher von allen Spuren oberflächlicher Verunreinigung durch Waschen mit Wasser, Alkohol, Erwärmen mit HCl usw. befreit war. Die Goldchloridlösung wird nun mit HCl eingedampft, bis etwas Chlorid und metallisches Gold sich auszuscheiden beginnt; hierauf setzt man soviel Königswasser zu, bis alles Ausgeschiedene sich gerade wieder gelöst hat. In der Lösung ist immer noch etwas Ag vorhanden, das in konzentrierter Säure in geringer Menge löslich ist. Die Lösung wird nun mit sehr viel Wasser verdünnt um das Chlorsilber zur Ausfällung zu bringen. Die etwas getrübe Flüssigkeit wird nach 24 Stunden Stehenlassen filtriert. Die Lösung wird nun auf dem Wasserbade eingengt und nun mehrmals (ca. viermal) mit HCl bis fast zur Kristallisation eingedampft, um alle Salpetersäure zu zerstören, und darauf nochmals filtriert. Die so erhaltene Goldchloridlösung ist noch immer nicht vollkommen frei von Silber. Es kann nun auf vierfache Weise Gold erhalten werden.

¹⁾ G. Krüss, Ann. d. Chem. u. Pharm. **238**, 42 (1887).

Nach der ersten wird die mit Wasser verdünnte Lösung in der Wärme bis zur völligen Fällung des Goldes mit schwefliger Säure versetzt. Das Fällungsprodukt wird zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und bei 170—180° getrocknet. Man erwärmt nun das Metall in einer großen Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure, erhält diese eine Zeitlang rauchend und saugt mit Conus ab, dampft die H_2SO_4 ein, wobei ein geringer Rückstand von Silbersulfat gefunden wird. Das Gold wird mehrmals mit heißem Wasser ausgekocht, bis Schwefelsäurereaktion vollständig verschwunden ist. Nach dem Trocknen wird das Gold mit Kaliumbisulfat so lange geschmolzen (auf 55 g kommen 500 g des Sulfats), bis keine Schwefelsäure entweicht. Zur erkalteten Schmelze wird H_2SO_4 hinzugefügt, erwärmt, geschmolzen, bis keine Säure mehr entweicht und diese Behandlung mit Kaliumbisulfat mehrere Male wiederholt. Dann behandelt man den erstarrten Rückstand mit heißem Wasser und trocknet, schmilzt das Gold mit Kaliumnitrat und laugt mit heißem Wasser aus, wäscht und trocknet. Nun wird das Gold wieder mit Königswasser gelöst, das Goldchlorid mehrmals mit HCl zur Trockne eingedampft. Die Lösung wird mit wäßriger schwefeliger Säure zersetzt und das ausgefallene Gold zuerst mit HCl, dann mit siedendem Wasser ausgewaschen und bei 170—180° getrocknet.

Nach der zweiten Methode (siehe Schluß des vorletzten Absatzes S. 226) wird die Fällung der stark verdünnten Goldchloridlösung durch Oxalsäure vorgenommen, das Gold mit verdünnter HCl und dann mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird es in gleicher Weise wie bei der ersten Methode mit konzentrierter H_2SO_4 erhitzt und dann mit Natriumbisulfat und dann mit Salpeter geschmolzen unter Beobachtung derselben Vorschriften wie bei Methode I.

Nach der dritten Weise wird die Fällung mit Ferrochlorid vorgenommen und zuerst mit heißem Wasser, dem Salzsäure zugesetzt war, bis zum Aufhören der Eisenreaktion, dann mit siedendem Wasser ausgewaschen. Die weitere Behandlung folgt dann wie bei der ersten Methode.

Nach der vierten Methode wird das Gold mit Ferrochlorid gefällt, mit H_2SO_4 erhitzt und mit Kaliumbisulfat, dann Natriumbisulfat und schließlich Kaliumnitrat geschmolzen. Die Auflösung des so gereinigten Goldes wird in Königswasser vorgenommen, mit schwefeliger Säure ausgefällt, wieder in Königswasser gelöst und nach dem Eindampfen mit Salzsäure durch Oxalsäure gefällt.

Die nach diesen Methoden erhaltenen Produkte stellen absolut reines Gold dar, das zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet wurde.

Von größter Bedeutung für das natürliche Vorkommen des gediegenen Goldes sind die Versuche von E. Hatschek und A. L. Simon,¹⁾ welche die Reduktion von Gold in Kieselsäuregelen untersuchten und daraus Beziehungen zu den Goldlagerstätten ableiteten. Die verwendete Kieselsäuregallerte wurde dadurch hergestellt daß eine Natriumsilicatlösung vom spezifischen Gewichte 1,16 — oder eine 15—20% ige Lösung von kristallisiertem reinen Natriumsilicat — mit geringem Überschuß von Salzsäure versetzt und das Gemenge einige Tage dialysiert wurde. Man kann aber auch nach den Vorschriften T. Grahams (siehe Bd. II, 1 S. 203) das Sol darstellen. Das Sol wird mit geringer Menge sehr verdünnter Goldchloridlösung versetzt. E. Hatschek

¹⁾ E. Hatschek u. A. L. Simon, Koll. Z. 10, 265 (1912).

und A. L. Simon nahmen ungefähr 1—2 ccm einer 1^o/₁₀igen Chloridlösung für 10—15 ccm Kieselsäuresol. Als Reduktionsmittel verwendeten sie: sehr verdünnte Lösungen von Oxalsäure, Ameisensäure (mit etwas Ammoniak), Ferrosulfat, Natriumsulfit; dann gasförmiges Schwefeldioxyd, Kohlenmonoxyd, Wasserstoff, Leuchtgas und Acetylen. Die Lösungen werden einfach auf das koagulierte mit Goldchlorid getränkte Gel aufgegossen. Bei Gasen wurde das Reagenzglas in eine mit dem betreffenden Gase erfüllte Glocke gehängt und das Gas im Bedarfsfalle erneuert. Dabei wurde gefunden, daß auch bei verhältnismäßig wenig löslichen Gasen die Reaktion sehr rasch vor sich geht. So beginnt sie beispielsweise bei Acetylen beinahe im Augenblicke und ist bei einer Gelschicht von 6—7 cm Dicke in beiläufig einer Woche beendet. Diese Geschwindigkeit stimmt mit den bei wäßrigen Lösungen erhaltenen vollständig überein.

Es wurden unter anderen sechs Präparate hergestellt und zwar:

1. Natriumsulfid. Es bildete sich rotes Gold, das ausgezeichnete Schichtungen besitzt.

2. Leuchtgas. Es entstand ebenfalls rotes Gold. Die zwei scharf begrenzten schwarzen Schichten sind höchstwahrscheinlich Kohle.

3. Ameisensäure mit Ammoniak. Die Gallerte enthält nach beendetem Versuch oben und unten Gold in kolloider Verteilung; diese Partien sind tiefviolett und haben die gleiche Durchsichtigkeit, wie das reine Gel. In der Mitte hat sich rotes Gold, deutlich geschichtet abgesetzt.

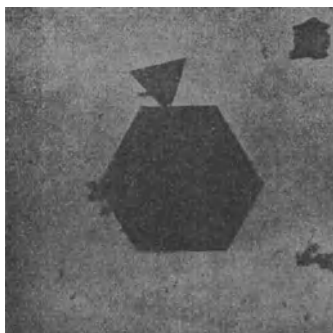


Fig. 32a.

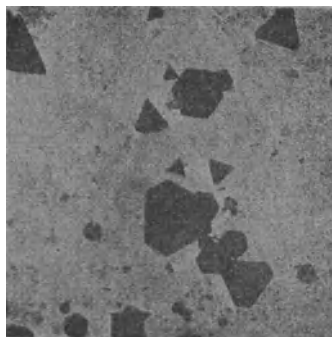


Fig. 32b.

4. Oxalsäure in der Kälte. Dieses Präparat sieht einem Avanturin nicht unähnlich. Darin ist das Gold in kleinen, durch ihren Glanz auch makroskopisch sichtbaren Kristallen enthalten. Die Kriställchen sind sehr dünn; in Fig. 32a und Fig. 32b sind sie bei 100facher Vergrößerung abgebildet; sie sind alle im durchfallenden Lichte grün.

5. und 6. Oxalsäure bei 50—70°. Diese Präparate enthalten sehr lebhaft glänzende Kristalle bis zu 2 mm Durchmesser. Temperaturerhöhung begünstigt also das Wachstum dieser Goldkristalle. Bei dem letzten Präparate liegt auf der Oberfläche des Gels ein Goldblatt. Hier waren die Konzentrationen so gewählt, daß zuerst etwas Goldchlorid in die wäßrige Lösung eindiffundierte; dadurch scheidet sich das Gold in zusammenhängender Form ab.

Diese Versuche zeigen, daß sich das Gold in allen möglichen Dispersitätsgraden abschied. Außer von der Temperatur hängt dies von der Konzentration des Goldsalzes und des Fällungsmittels ab. Diese Konzentration war absichtlich willkürlich gewählt worden. Durch ein bestimmtes Verhältnis der Konzentrationen des Goldsalzes im Gel und des Reduktionsmittels gelang es E. Hatschek und A. L. Simon mit Ferrosulfat, Natriumsulfid, Schwefeldioxyd und Acetylen, Kristalle zu erhalten.

Zu beachten ist bei diesen Versuchen, daß die Reduktionslösung, also bei den besprochenen Versuchen die über dem Gele stehende Lösung, gegen die Lösung, die im Gel vorhanden ist, hypertonisch sein muß, wenn die Reaktion durch Eindiffundieren des Reduktionsmittels im Kieselsäuregel vor sich gehen soll. Bei dialysierten Gelen und bei geringer Goldkonzentration ist auch bei schwer löslichen Reduktionsmitteln dieser Bedingung leicht Rechnung zu tragen. Bei nicht dialysierten Gelen, die dichter struiert sind, als die dialysierten, und die NaCl enthalten, muß z. B. bei Oxalsäure durch NaCl oder $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ hypertonisiert werden. Oder man muß durch Temperaturerhöhung eine höhere Konzentration der Oxalsäure erreichen. Ist aber die Goldsalzlösung im Gel hypertonisch, so findet die Diffusion in der entgegengesetzten Richtung und die Reaktion in der Fällungslösung statt. Sind die einander ersetzenden Ionen nicht gleichwertig, wenn sich also das Verhältnis zwischen den molaren Konzentrationen ändern kann, so ist auch der Fall möglich, daß die Reaktion in der Reduktionslösung beginnt, später aber umkehrend in das Gel fortschreitet. Ein solcher Fall liegt im Versuche 6 vor.

Die gleichen Resultate erhält man, wie Versuche von E. Hatschek und A. L. Simon gezeigt haben, wenn man das Kieselsäuregel mit dem Reduktionsmittel tränkt und eine Goldchloridlösung über das Gel schichtet. Bei einer anderen Versuchsreihe befand sich das Gel im gebogenen Teil eines U Rohres, während sich in den beiden Schenkeln Goldchloridlösung und Reduktionslösung befinden.

R. Dykes¹⁾ fällt Gold in deutlich kristalliner Form auf folgende Weise: Zu 5 ccm konzentrierter Urannitratlösung gibt man die gleiche Menge Goldchlorid; nach dem Eindampfen zur Trockne wird mit Äther aufgenommen, letzterer wird verjagt, wobei die Lösung von gelb in eine orangerote Masse von zäher Konsistenz übergeht. Durch Zugießen von Wasser und allmähliches Eindampfen entsteht ein glänzender, gelber Niederschlag von reinem Gold, der durch Dekantieren von der Lösung in der er entstand befreit werden kann. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß der Niederschlag aus wohlausgebildeten regulären Goldkristallen von 0,01—0,05 mm Größe bestand. Urannitrat allein schlug das Gold in nicht deutlich kristallisierter Form nieder, ebenso Methyläther allein. Die Ätherlösung von Goldchlorid allein gab aber bei mehrtägigem Stehen im Einschmelzrohr im Dunkeln Goldkristalle.

Schöne Goldkristalle hat N. Awerkiew²⁾ erhalten und die Ausscheidungsbedingungen aus der Lösung studiert. Gold wurde in Königswasser aufgelöst, zweimal mit Oxalsäure gefällt, nochmals gelöst, dazu zur Trockne eingedampft und das dadurch gewonnene AuCl_3 in Wasser, das mit Salpetersäure ($d=1,4$) stark angesäuert war, aufgelöst. Von dieser Lösung wurden 200 ccm, 0,5 Au enthaltend mit 10 ccm wäßrigem Formaldehyd bei Zimmertemperatur stehen

¹⁾ R. Dykes, Ch. N. **91**, 180. Ref. Chem. ZB. 1915 I, 1554.

²⁾ N. Awerkiew, Z. anorg. Chem. **35**, 329 (1903).

gelassen. Nach sechs Tagen waren mit freiem Auge erkenntliche Goldkristalle entstanden. Die Lösung enthielt noch AuCl_3 und nach Abgießen der Lösung und Erhitzung auf dem Wasserbade setzte sich nach zwei Stunden aus ihr das Gold bei gleichzeitiger Entfärbung der Lösung in kristallinischer Form ab. Die Kristalle sind bei 50facher Vergrößerung gut zu sehen. Die Fällung mit Formaldehyd in kristalliner Form erfolgt nur aus stark sauren Lösungen und wird durch Erwärmen am Wasserbade beschleunigt. Die Zeitdauer hängt von der Menge des gelösten Goldes ab. Folgende quantitative Versuchsreihen wurden ausgeführt.

I.

Angew. Au in g	Volum der Lösung AuCl_3 in ccm	Angew. H. COH in ccm	Zeit der Erwärmung auf dem Wasserbade in Stunden	Erhaltenes Au in g	
0,86	400	10	2	0,846	Nach der Fällung wurde das Gold getrocknet, gegläht und gewogen.
0,542	300	10	1 $\frac{1}{2}$	0,540	
0,42	300	10	2	0,409	
0,234	200	10	2 $\frac{1}{2}$	0,214	
0,143	200	10	2 $\frac{1}{2}$	0,141	
0,124	200	5	3	0,122	
0,054	100	5	2 $\frac{1}{2}$	0,051	
0,027	100	5 + 5	2 $\frac{1}{2}$	0,020	
0,014	50	5	3	0,009	

II.

Au im Liter Lösung in g	Angew. ccm AuCl_3 -Lösung	H. COH in ccm	Dauer d. Erwärmung bis zur völligen Ausfällung	Erhalten Au in g	Angewandt Au in g
0,2	200	5	3	0,038	0,04
0,1	200	5 + 5	3	0,018	0,02
0,05	200	10	3 $\frac{1}{2}$	0,009	0,01
0,01	200	10	4	0,0017	0,002
0,005	200	10	5	0,0005	0,001
0,001	200	10 + 5	6	—	0,0002

III.

Zu den angesäuerten AuCl_3 -Lösungen wurden je 10 ccm H. COH zugesetzt; nach längerem Stehen bei 17° erhielt N. Awerkiew:

Angewandt Au in g	Zeit in Tagen	Gefunden Au in g	
0,784	8	0,68	Durch Erwärmen der Lösungen wurde das noch gelöste Gold ausgefällt.
0,182	8	0,123	
0,05	12	0,031	
0,01	16	0,004	

Gold fiel auch bei Anwesenheit anderer Metalle unter denselben Bedingungen aus. Um nicht auch Eisen durch H. COH auszufällen muß die

Lösung stark sauer sein; aus neutralen oder schwach sauren Lösungen fiel das letztere in pulveriger Form als kristallinischer Niederschlag aus. Das ausgefällte Gold wurde gelöst und qualitative Probe zeigte die Abwesenheit anderer Metalle. Quantitativ wurde erhalten:

Angewandt	Gefunden
1. Au 0,54, Fe 251, Mg 0,84	Au 0,538
2. Au 0,123, Fe 1,85, Pb 0,6, Cu 0,86	Au 0,1211
3. Au 0,08, Fe 0,87, Hg 0,4	Au 0,0798
4. Au 0,115, Zn 0,327 Pb 1,23, As 0,82	Au 0,420

Aus AuBr_3 -Lösungen erfolgte unter denselben Bedingungen die Ausfällung im allgemeinen langsamer. Lösungen mit 0,005 g AuBr_3 im Liter wurden sehr wenig durch Formaldehyd gefällt, Lösungen mit 0,001 ergaben überhaupt keine Fällung. Sonst sind die Erscheinungen dieselben, wie bei AuCl_3 .

Die Goldkristalle sind makroskopisch erkennbar und meistens eine Kombination von Würfel und Oktaeder. Es wurden auch das Rhombendodekaeder und das Hexakisoktaeder beobachtet. Die Größe der Kristalle hängt nach N. Awerkiew's Erfahrungen von der Menge des gefällten Goldes und von der Fällungsmethode ab. Kristalle aus 0,87 g Au im Liter bei gewöhnlicher Temperatur gefällt ergaben 0,8 mm. Die beim Erwärmen ausgefällten Kristalle sind — wie ja zu erwarten war — kleiner 0,2–0,6 mm. N. Awerkiew gibt an, daß das spezifische Gewicht des so gefällten Goldes größer ist, als das durch andere Reduktionsmittel gefällte. Zweimal durch Formaldehyd gefälltes, gegluhtes Gold ergab $\delta = 19,43095$, siehe S. 205.

Aus Goldamalgam stellte L. Knaffl¹⁾ große Kristalle dar. Er amalgamierte 200 g Gold mit der 20fachen Menge Quecksilber, ließ das Amalgam eine Woche lang bei 80° C stehen, erwärmte Salpetersäure von $\delta = 1,35$ auf die gleiche Temperatur und brachte möglichst rasch das Amalgam in die Säure. Es ergaben sich nach der Zersetzung Kristalle der mannigfachsten Formen des regulären Systems (über die Flächen fehlen leider Angaben), die eine matte Oberfläche besaßen und erst durch vorsichtiges Glühen frei von Quecksilber und dadurch lebhaft glänzend wurden. Die Bildungen ähnelten vollkommen denen von Verespatak mit ihren langgestreckten Formen. In den obersten Teilen der Quecksilberschichten sind die Kristalle bis zu 6 mm groß. In der Mitte des Gefäßes waren die Kristalle am besten ausgebildet, am Boden am schlechtesten. Je größer die Menge des Quecksilbers um so besser die Kristalle (also je mehr Lösungsmittel). Zum Amalgamationsprozeß eignete sich am besten Gold, das mit arseniger Säure gefällt worden war, oder das durch Lösen von Goldchlorid in Amylalkohol und Kochen der Lösung abgeschieden war.

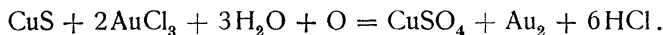
Es ist hier nicht der Ort alle Fällungsmittel und alle Fällungsvorgänge zu schildern. Es sei nur hervorgehoben, daß außer den oben erwähnten, schon lange bekannten Fällungsmitteln nach L. Vanino²⁾ Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung, nach F. Freise³⁾ auch aktiver Sauerstoff das Gold fällt. F. Freise führt bei seinen eingehenden, vom praktischen Standpunkt sehr wichtigen Untersuchungen über die Goldaufbereitung aus, daß dann, wenn überschüssiges Cl durch SO_2 hat unschädlich gemacht werden müssen, Ferro-

¹⁾ L. Knaffl, *Dingl. Polytechn. Journ.* **168**, 282 (1863).

²⁾ L. Vanino, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **32**, 1968 (1899).

³⁾ F. Freise *Osterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw.* **60**, 227, 241, 260, 270; *Chem. ZBl.* 1912, II, 106.

sulfat als Fällungsmittel versagt. Auch aktiver Sauerstoff kann als Fällungsmittel nach ihm verwendet werden. Nach F. Freise fällt auch Cuprisulfid (CuS) quantitativ das Gold aus AuCl_3 , wenn kein freier Schwefelwasserstoff vorhanden ist; man muß das CuS in kleinen Mengen in die auf ca. 35° erwärmte Lösung eintragen:



E. Pŕiwoznik¹⁾ stellte Versuche an, die ergaben, daß Ammoniumsalze die Fällung vollständig verhindern. Glyzerin fällt nach ihm Gold aus alkalischer Lösung im „amorphen“ Zustand, aus saurer Lösung im kristallinischen. Er gibt Fällungsvorschriften, die rasch und einfach durchführbar, vollständige Fällung ergeben.

Th. Wilm²⁾ hat aus Mischungen von Gold in flüssigem Natriumamalgam durch Auflösen des Quecksilbers in starker HNO_3 und durch wiederholtes Auskochen des zurückbleibenden Goldes mit frischer Säure das Gold zwar etwas Hg-haltig, aber in deutlichen — oft Säulen von 2—3 mm Länge — glänzenden Kristallen von monoklinem Habitus erhalten. Th. Wilm gab verschiedene Vorschriften, um auf diese Weise gut ausgebildete Kristalle zu erhalten. Man muß sehr schwaches flüssiges Natriumamalgam anwenden und das Gold muß im Zustande möglichst feiner Verteilung und frisch dargestellt sein. Die Mischung Natriumamalgam, Gold, Wasser darf nicht lange stehen. Goldkristalle, die 11,45% Hg enthielten, waren besonders schön ausgebildet. Versuchsabänderung beeinflußt sehr die Form der Kristalle, die nach dem Auskochen mit HNO_3 zurückbleiben.

Nach Untersuchungen von E. Fedorow handelt es sich um nach 110° ausgebildete Kristalle, die ähnlich sind wie z. B. die nadeligen Kristalle des Kupfers (vgl. G. Rose³⁾).

E. Cumenge⁴⁾ hat eine Lösung von Gold in Königswasser, die alkalisch gemacht wurde, mit Wasserglas versetzt und durch Kohlensäure gallertartige SiO_2 niedergeschlagen und dabei gleichzeitig das Au metallisch ausgefällt. Beabsichtigt war dabei ähnliche Bildungen zu erhalten, wie die Konglomerate des Witwatersrandes (vgl. S. 266).

Sehr schöne Goldkristalle erhielt H. H. Morris⁵⁾ beim Erhitzen von Calcit mit Goldchlorid unter Druck über 310° als Überzug auf dem Carbonat. Bei dieser Bildung wird zuerst Aurihydroxyd gebildet, worauf erst das Hydroxyd zu Metall reduziert wird. An Stelle des Calcit kann man auch Magnesit, (Magnesiumcarbonat) nehmen, wobei die Kristalle von Gold einen anderen Habitus besitzen.

Die Kristallbildung beim Abtreiben von Blei aus Blei-Goldschmelze hat F. Rinne⁶⁾ beschrieben. Der Vorgang selbst spielt sich nach dem durch Thermoanalyse erhaltenem Vogelschen Diagramm (Fig. 33) ab. Wenn man ohne Muffelofen in einer Knochenaschen-Kupelle arbeitet, kann man den Prozeß

¹⁾ E. Pŕiwoznik, Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. **59**, 639 (1911); Chem. Zbl. 1912, I, 209.

²⁾ Th. Wilm, Z. anorg. Chem. **4**, 325 (1893).

³⁾ G. Rose, Reise nach dem Ural **1**, 401.

⁴⁾ E. Cumenge, Z. anorg. Chem. **14**, 311 (1897); C. R. **122**, 346.

⁵⁾ H. H. Morris, Journ. Am. Chem. soc. **40**, 917; Chem. Zbl. 1918, II, 938.

⁶⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1909, II, 135.

vor dem Gebläse (Achtung auf Bleidämpfe!) beobachten. Die Temperatur muß auf 800—1000° gehalten werden.

In dem sich verkleinernden Tropfen scheiden sich verhältnismäßig große Goldkristalle ab, ohne Verringerung der Temperatur; sie bewegen sich sehr rasch in der glühenden Schmelzkugel umher.

Im Diagramm bestehen im Temperaturbereich 1064—418° die Ausscheidungen aus Gold; zwischen 418—254° aus Au-Legierung Au_2Pb von 254—215° aus Pb_2Au .

Bei der Röstung von goldhaltigen Sulfiden erhielt A. Liversidge¹⁾ auf verschiedene Weise Gold zum Teil in moosartigen Formen. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß es sich um feine drahtartige Formen handelt. Er hat zu wiederholten Malen untersucht und erhielt folgende Werte, indem er Münzgold mit dem Sulfid mischte und behandelte oder Borax als Schmelzmittel darüberschichtete:

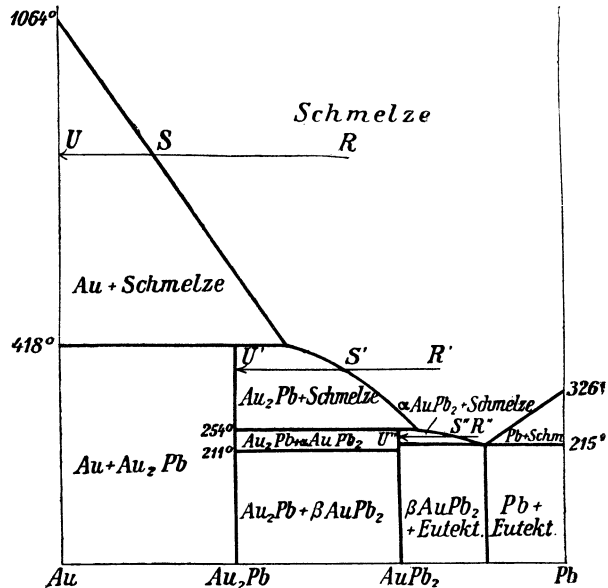


Fig. 33.

Sulfid in g	Angewandtes Au in g	Prozentgehalt des Goldes	Menge des erhaltenen Goldes	Prozentgehalt des Goldes im Regulus
30 Arsenkies . . .	3,25	10,80	—	3,60
30 " . . .	1,20	4,00	1,05	—
30 " . . .	0,90	3,00	0,75	—
25 " . . .	0,50	2,00	0,3	0,80
30 " . . .	0,30	1,00	0,15	—
30 Pyrit . . .	3,25	10,80	—	12,25
25 " . . .	0,50	2,00	0,39	0,44
80 " . . .	1,17	1,46	—	0,80
80 Kupferkies . .	1,17	1,46	—	1,00
80 Antimonit . .	1,17	1,46	—	4,42
80 Bleiglanz . .	1,17	1,46	—	1,20

Namentlich beim Arsenkies bildete sich moosartiges Gold.

Aus Goldselenid, das im Vakuum nur dann bei 500° nicht dissoziierte, wenn es etwas Silber beigemischt enthielt, stellte A. Beutell²⁾ durch Er-

¹⁾ A. Liversidge, Journ. R. Soc. N. S. Wales 10, 125 (1876); Ch. N. 35, 68 (1877); ebenda 69, 152 (1894).

²⁾ A. Beutell, ZB. Min. etc. 1919, 24.

hitzen auf 570° während eines Monats metallisches Gold in Form winziger Würzchen her. Die Darstellung von silberhaltigem Moosgold gelang im Vakuum aus natürlichem Au-Tellurid, das Silber enthielt, oder dem Silber zugefügt worden war; die Temperatur betrug 500°, die Zeit 9 Tage. Mit Goldsulfid gelangen die Versuche nicht.

Fiederförmige Kristallskelette erhält man nach Lindbom,¹⁾ wenn man eine Lösung von Aurichlorid und Ammoniumchlorid elektrolysiert. Die Kriställchen bilden dabei öfter farnkrautartige Wedel.

Darstellung und Gewinnung von reinem Gold.

Im geschichtlichen Laufe der Goldgewinnung aller Zeiten und Länder waren die verschiedensten Verfahrungen in Anwendung, um reines Gold zu erhalten, Verfahren, die nicht nur in verschiedenen Zeiten nach dem Fortschritt der Technik und der Zivilisation verschieden waren, sondern je nach dem Material, in dem das zu gewinnende Gold lagerte, andere waren.

Die älteste und zugleich am meisten geübte Art der Goldgewinnung, war die Goldwäsche, die Scheidung des gediegenen Goldes von dem Sand, in dem es in der Natur lagert, durch die mechanische Kraft des Wassers und durch sein eigenes hohes spezifisches Gewicht. Dieses Verfahren ist natürlich nur dann anwendbar, wenn das Gold in verhältnismäßig großen Einzelkörperchen in mechanisch sehr leicht trennbarem Sande sich findet. Dort wo das Gold in feinem Verteilungszustande, in festem Gestein, oder in Erzmassen (z. B. Pyrit) auftritt, muß man natürlich zu anderen Methoden schreiten, die zugleich den Vorteil einer rationelleren und dadurch dem an und für sich ungemein billigen Waschverfahren gegenüber auch gewinnbringenderen Ausnützung haben. Zu diesen Verfahren, die erst in neueren Zeiten zur allgemeinen Anwendung kamen, gehört das Amalgamationsverfahren, der Schmelzprozeß und vor allem die verschiedenartigen Laugereien.

Die Goldwäsche. Trotzdem dieses Verfahren eine große Anzahl von Mängeln hat, hat es sich wegen seiner Einfachheit an manchen Punkten als allein geübter Gewinnungsprozeß bis auf den heutigen Tag erhalten. Zu den fühlbarsten Mängeln dieses Verfahrens gehört die geringe Ausbeute des Goldgehaltes, so daß dabei meist bis ca. 50% Gold, je nach der Größe der kleinsten Einzelkörperchen, verloren gehen. Dieser Rest kann dann allerdings durch ein anderes Verfahren, vor allem durch den Amalgamationsprozeß gewonnen werden, so daß dieses kombinierte Verfahren sich zur rationellsten Ausbeute reicher Goldsande, die Goldkörperchen der verschiedensten Größenordnung enthalten, gut eignet.

Das Goldwaschen mit der Schüssel, wie es früher ziemlich allgemein angewendet wurde, ist heute fast ganz verschwunden. Nur Zigeuner, bei denen die Zeit fast wertlos ist, gewinnen heute aus den rezenten Sanden größerer Flüsse oder Bäche, z. B. der Alpenländer auf diese Weise Gold, also aus Lagerstätten, die unserem Zeitalter als völlig wertlos erscheinen müssen, und auf diese Weise wissen wir, daß auch heute noch viele Gewässer der Alpenländer Gold, das durch Erosion dem Gesteine entrissen wurde, mit sich führen. (Siehe darüber bei den Goldlagerstätten im Späteren.)

¹⁾ Lindbom, Bull. soc. chim. **29**, 416 (1878).

Die Goldwäscherei erfolgte in flachen in der Mitte vertieften Schüsseln, die einfach mit der Hand geschüttelt wurden, z. B. in früheren Zeiten die Eingeborenen Brasiliens, heute in Europa noch die Zigeuner. Ähnlich die Batea der Südamerikaner. Der Sand wurde auch mit Wasser über Latten, die mit haarigen Fellen bedeckt wurden, gleiten gelassen, oder man ersetzt diese durch ein System von Leisten (Wiege, Rocker). Es gibt eine ganze Menge verschieden konstruierter Wiegen, die in ihrer Konstruktion dem Muttergestein oder Sand, dem Goldgehalt, der zur Verfügung stehenden Wasserkraft angepaßt sind. Auf ähnlichem Prinzipie beruhen eine ganze Anzahl großer Anlagen.¹⁾

In Siebenbürgen wird das Gold zusammen mit den Tellurerzen auf diese Weise gewonnen; ein Au-haltiger Schliech hat nach Horn²⁾ folgende Zusammensetzung:

MgO	0,45
CaO	1,12
Al ₂ O ₃	1,27
Zn	16,90
Fe	19,64
Ag	0,05
Au	0,062
Te	0,079
Pb	19,12
Sb	7,97
CO ₂	1,08
SiO ₂	2,99
S	31,64

Jetzt verwendet man häufig ein Schleusen-Kastensystem,³⁾ das z. B. in Alaska neben der gewöhnlichen Waschmethode angewendet wird. Es werden 5—6 oben offene Kästen, deren Boden von 1 Zoll starken und 1 Zoll voneinander entfernten Hölzern bedeckt ist, verwendet. An einem Ende verengern sie sich, sodaß je einer in das obere Ende eines anderen Kastens hineingesetzt werden kann.

Vielfach Verwendung findet namentlich in Alaska die hydraulische Wäsche, wobei das Flußwasser durch ein eisernes Mundrohr auf den goldhaltigen Sand geschleudert wird. Durch diesen Wasserstrahl wird der Sand längs einer Holzbahn mit Querleisten in ein, wie oben angegeben konstruiertes, Kastensystem geleitet.

Eine Reihe von Baggermethoden finden ebenfalls Verwendung, meist in Verbindung mit ähnlichen hydraulischen Anlagen und Kastensystemen.

Das an Quarz gebundene Gold kann in Alaska nur so verarbeitet werden, daß die Stücke in Stampfmaschinen zu feinem Pulver zerrieben werden, das durch mehrere Bäder geleitet wird, um das Gold abzuschneiden.

Das durch derartige Waschprozesse mechanischer Natur erhaltene gediegene Gold muß dann natürlich in den meisten Fällen erst gereinigt werden.

Auch auf hydraulischem Wege wurde Goldsand abgebaut und durch dieselbe Wasserkraft gereinigt.

¹⁾ Eine sehr ausführliche Zusammenstellung findet sich in Muspratt, technische Chemie, 4. Aufl., 3, 1750 (1891).

²⁾ Horn, Z. f. angew. Chem. 1888, 157.

³⁾ Nach Chemiker-Ztg. 36, 1175 (1912).

Amalgamation. Diese Gewinnungsmethode beruht darauf, daß das Gold zuerst mit Quecksilber legiert wird und dann das letztere durch Erhitzen der Legierung wieder entfernt wird. Die Erze müssen zu diesem Zwecke zerkleinert werden, worauf die Legierung vorgenommen wird, oder Zerkleinerung und Legierung wird gleichzeitig in demselben Behälter vorgenommen.

Fein verteiltes Freigold sinkt im Quecksilber unter, die anderen Bestandteile (Gangmasse, andere Erzbegleiter usw., Quarz) bleiben als spezifisch leichter an der Oberfläche. Goldquarze können gewöhnlich erst nach der Konzentration durch Verwaschen amalgamiert werden. Erze, die Freigold in etwas größeren Teilchen, als die Goldquarze enthalten, z. B. Kiese können nach der Zerkleinerung gleich amalgamiert werden. Kiese können auch nach der Schmelzung oder Röstung mit Erfolg einem Amalgamationsprozesse unterworfen werden. Durch geeignete Amalgamatoren z. B. von Crosby¹⁾ kann Gold- und Amalgamverlust auf ein Minimum reduziert werden. Die Verfahren sind sehr mannigfaltig nach der verwendeten einfacheren oder komplizierteren Apparatur und auch nach der Lokalität.

Das Abscheiden des Goldes aus dem Amalgam erfolgt durch Pressen und Glühen. Durch das Auspressen wird der goldreichere Teil, der aus festem Amalgam besteht, vom flüssigen Teil, der aus Quecksilber, das nur wenig Gold enthält, besteht, getrennt. Letzterer Teil wird weiter zur Amalgamation verwendet. Das Auspressen geschieht meist in Lederbeuteln im trockenen Zustand; das flüssige, nur wenig Au enthaltende Quecksilber dringt durch die Poren des Leders durch, das feste Amalgam bleibt im Beutel.

Die heute angewandten Verfahren zur Darstellung des Goldes durch eine Legierung von Au mit Hg, sind im wesentlichen fast noch die gleichen, wie sie uns durch Plinius überliefert werden.

Gold ist schwerer als Quecksilber. Wenn man daher ein Pulver, das wenn auch ganz geringe Mengen von Gold enthält, in ein Gefäß mit Quecksilber gibt und umrührt, oder rüttelt, so wird das Gold in das Quecksilber eindringen, beziehungsweise zu Boden sinken. Wenn die anderen Bestandteile des Pulvers aus den natürlichen Begleitmineralien des Goldes, also z. B. Pyrit oder andere Kiese, Quarz, Silicate, irgendwelche Verbindungen, bestehen, die sämtlich leichter als Quecksilber sind, so werden sie nicht untersinken, sondern an der Oberfläche bleiben. Daß das Au aber in das Hg eindringt, setzt voraus, daß das Produkt fein gemahlen ist, denn sonst behalten ganz feine, kleine Goldteilchen noch Begleitmineral, z. B. Quarz an sich haftend und ergeben zusammen eine Masse spezifisch nicht schwerer als das Hg. Ist in einem Vorkommen das Gold sehr fein verteilt, so kann es nur bei sehr feinem Mahlkorn zum größten Teil in das Hg eindringen, also rationell gewonnen werden. Dieser Prozeß eignet sich somit dann am besten, wenn das Gold nicht allzufein verteilt ist, oder wenn dies der Fall ist das gesamte, oder bereits veredelte Material leicht zerkleinert werden kann.

Das Gold vereinigt sich mit dem Quecksilber zu Amalgam (siehe dieses im späteren), aus dem dann das Gold durch Glühen und Verdampfen des Quecksilbers erhalten werden kann. Dabei ist es notwendig, daß das Hg mit den Goldteilchen in möglichst innige Berührung kommt (Zusammenreiben). Nach alten Erfahrungen wird durch Zusatz von Natrium die Fähigkeit des Quecksilbers, das Gold zu amalgamieren, wesentlich erhöht, indem die Bildung

¹⁾ Crosby, Bg.- u. hütt. Z. 1874, 12.

von fein zerteiltem (sogenannten zerschlagenem Quecksilber) hierdurch verhindert wird, so daß beim Zusammenkommen der goldführenden Massen das Quecksilber weniger in feine Kügelchen zerteilt wird. Dieses letztere wird auch durch Einwirkung von elektrischem Strome verhindert.

Zahlreich und nach den verschiedensten Prinzipien gebaut sind die Apparate, die der Vorbereitung des Rohmaterials und der Ausführung dieses Prozesses dienen. Die Darstellung dieses Prozesses, wie er bis zum Jahre 1890 geübt wurde, ist in Muspratts Handbuch ausführlich geschehen und es sei hier darauf verwiesen.

Da, wie bereits erwähnt, das wesentliche an diesem Prozesse alt ist, so ist in neuerer Zeit wenig dazu gekommen. Ein elektrochemisches Amalgamierverfahren soll erwähnt werden, das W. Heym¹⁾ angegeben hat. In ein Gefäß von genügender Weite, auf dessen Boden eine Kupferplatte als Kathode angebracht ist, wird der fein zerkleinerte Sand mit Wasser, das mit einer Lösung von Quecksilberverbindungen und Natriumsalzen und anderer Salze versetzt ist, aus denen durch Elektrolyse leicht Wasserstoff abgespalten werden kann, gebracht. Als Kathode dienen Graphitkathoden. Die Kupferplatte wird mit einer Schicht von Quecksilber bedeckt, die das Gold amalgamiert. Die Ausbeute an Gold ist eine sehr befriedigende, so daß nach dieser Methode amalgamierte Rohprodukte keine Goldmengen enthalten, die eine weitere Trennung notwendig oder nützlich machen würden.

Die Entfernung des Quecksilbers wird auf verschiedene Arten ausgeführt, die es ermöglichen, auch das Quecksilber wieder zu gewinnen, d. h. den Hg-Verlust auf ein Minimum herabzusetzen, was durch Verdichten der entweichenden Quecksilberdämpfe geschieht. Auch hier sind wieder die Verfahren sehr verschieden und im Laufe der Zeiten sind mannigfache Verbesserungen eingeführt worden.

Aus der neuen Literatur über diesen Gegenstand (seit 1890) seien noch hervorgehoben die Arbeiten von J. B. Hannay,²⁾ Durham,³⁾ Hille,⁴⁾ Hewitt,⁵⁾ und Aldrick.⁶⁾ Sehr eingehend hat sich mit diesem Verfahren R. Sterner-Rainer⁷⁾ beschäftigt, der zahlreiche Experimente an den Goldernen der hohen Tauern ausführte.

Der Amalgamationsprozeß eignet sich am besten für fein verteiltes Gold; ist Gold in größeren Körnern vorhanden, so ist ein mechanisches Waschverfahren nutzbringender. Das Amalgamationsverfahren ist namentlich bei armen Erzen oder Sanden angebracht; die Goldverluste sind viel geringer (im Minimum der achte Teil) als beim Waschen, namentlich wenn sehr arme Vorkommen durch Aufbereitung vorher konzentriert werden. Durch Amalgamation kann auch vielfach mit Nutzen aus Sanden, denen bereits Gold durch Waschen entzogen wurde, nochmals Gold gewonnen werden, indem durch das Waschen die größeren, durch die Amalgamation die kleineren Goldteilchen entfernt werden. Aber auch durch das Amalgamationsverfahren können kleinste Teilchen, namentlich in Quarz eingeschlossene, nicht der Verwertung zugeführt werden.

¹⁾ W. Heym, Z. f. Elektroch. **18**, 276 (1912); Chem. ZB. 1912, I, 1515.

²⁾ J. B. Hannay, Bg.- u. hütt. Z. **53**, 61.

³⁾ Durham, Journ. soc. chem. ind. **12**, 767 (1894).

⁴⁾ Hille, Eng. min. Journ. **61**, 136 (1896).

⁵⁾ Hewitt, ebenda, **62**, 283 (1896).

⁶⁾ Aldrick, Bull. am. inst. min. Eng. 1908, 911.

⁷⁾ R. Sterner-Rainer, Osterr. Z. Berg- u. Hüttenw. **60**, 497, 527, 542, 554 (1912).

Schmelzverfahren. Dieses Verfahren findet in erster Linie Anwendung für Kiese, die Gold enthalten und die gleichzeitig auch auf andere Metalle verarbeitet werden. Au-haltige Kiese, die viel Arsen oder Antimon enthalten, werden mit Blei zusammenschmolzen und aus der Lösung von Au in Pb durch Abtreiben das Au gewonnen. Bei Ag-Gehalt setzt man Zn zu. Vergleiche die Angaben bei Silber S. 154. Schwefelhaltige Erze, also Kiese, werden bei diesem Prozesse vorher geröstet. Spezielle Methoden müssen bei tellurhaltigen Erzen eingeschlagen werden.

Häufig schmilzt man die Erze mit Pyrit zu einem Rohstein zusammen, aus welchem dann in verschiedener Weise das Gold gewonnen wird (häufig auf nassem Wege). Es kann auch mit Cu-haltigen Kiesen zu einem Kupferstein zusammenschmolzen werden (siehe bei Cu S. 64 ff.). Nach Entziehung des Kupfers (z. B. durch Kalilauge) wird dann der Rückstand auf Gold weiter verarbeitet. Auch kann aus den Rohsteinen, wenn sie an Edelmetall nicht zu arm sind, durch Blei, wie oben angeführt, das Gold abgeschieden werden.

Durch Schmelzung wird meist dann aus goldhaltigem Erz das Edelmetall gewonnen, wenn gleichzeitig Silber, Kupfer oder Blei vorhanden, und auch dann gewöhnlich nur, wenn Antimon und Arsen die Amalgamation untunlich erscheinen lassen. Das Gold befindet sich dann im ausgeschmolzenen Silber, Blei oder Kupfer. Häufig verwendet man zum Ausziehen des Goldes Blei, das auch gleichzeitig Silber aufnimmt, und so beide Edelmetalle, die ja so häufig gemeinsam vorkommen, vereint sind.

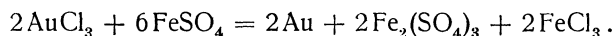
Der Schmelzprozeß eignet sich für Kiese eher als für Sande; durch Schmelzen können die meisten Kiese auf Au ausgebeutet werden, namentlich As- und Sb-haltige, welche letztere nicht für das Amalgamationsverfahren geeignet sind.

Sind die Erze zu arm, um verschmolzen werden zu können, sind Cu, As, Sb vorhanden, so daß auch Amalgamation ungeeignet ist, so bleibt die Abscheidung auf nassem Wege allein übrig.

Über diese Prozesse handelt ausführlich Muspratts Handbuch d. technischen Chemie, 4. Aufl., 3, 1783.

Goldentziehung auf nassem Wege. Diese wird bei ärmeren Erzen vorgenommen, die sich auch zur Amalgamation nicht eignen. Diese Prozesse sind, da es sich in den numerisch häufigsten Lagerstätten ja um arme Erze handelt, die das Au nur zu verwerten gestatten, weil andere Metalle gleichzeitig gewonnen werden, die am öftesten angewandten Verfahren.

Das Chlorationsverfahren nach C. P. Plattner.¹⁾ Die Kiese müssen vorher geröstet werden zur Entfernung von As, Sb. Der Prozeß besteht im wesentlichen darin, daß durch Chlorwasser, das frei von Salzsäure sein muß, das Gold als Chlorid gelöst und dann aus dieser Lösung das Gold gefällt wird. Als Fällungsmittel verwendet C. P. Plattner zuerst H₂S, löst dann wieder in Königswasser und fällt nun durch Eisenvitriol nach der Gleichung:



Man kann aber auch gleich mit dem Sulfat fällen ohne vorheriges Ausfällen durch Schwefelwasserstoff und Wiederauflösen. Die mannigfachsten Veränderungen sind dann im Laufe der Zeiten mit diesem Verfahren vorgenommen

¹⁾ C. P. Plattner, Probierekunst, 1865, 545.

worden Erwähnt seien Verfahren von: J. B. Hannay,¹⁾ Calvert,²⁾ Munktell,³⁾ Burfeind,⁴⁾ Howe,⁵⁾ Griveau,⁶⁾ D. Avery,⁷⁾ A. D. Brockner,⁸⁾ und sehr viele andere.

Cyanidlaugerei. Dieses in neuerer Zeit vielfach angewendete Verfahren ist das jüngste aller häufig geübten Verfahren. Es ist besonders geeignet für fein verteilten Zustand des Goldes und überhaupt für goldarme Vorkommen, also namentlich zur Goldgewinnung aus Material, dem bereits durch Waschprozeß oder Amalgamation der größte Teil des edlen Metalles entzogen wurde. Das Verfahren wurde im Jahre 1887 durch ein D.R.P. von Mac Arthur-Forrest begründet, das im wesentlichen darin besteht, daß durch eine wäßrige, verdünnte Lösung von Kaliumcyanid, der ein Oxydationsmittel zugesetzt ist, das Gold in Lösung gebracht und aus dieser Lösung durch gekörntes Zink wieder ausgefällt wird.

Dieses Verfahren wurde in der mannigfachsten Weise verbessert, ergänzt und für die einzelnen Vorkommen speziell eingerichtet; die Literatur hierüber (zusammengestellt in Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters Handbuch der anorgan. Chem. [2] 5, 237 u. 1553 (1914), bearbeitet von L. Vanino) ist sehr groß. Diese Variationen betreffen verschiedene Oxydationsmittel beim Auflösen des Goldes (z. B. Wasserstoffsperoxyd, Halogensalze, Chromate, Manganate, Cyanide, Persulfat usw.).

Thiosulfatlaugerei. Nach der chlorierenden Röstung kann man Chlorsilber und Gold mittels Natriumhyposulfit, oder durch an Chlor gesättigte NaCl-Lösungen oder auch durch Alkalisulfide gewinnen (sog. Russell-Prozeß). Nähere Angaben bei Muspratt, l. c.

Trennung des Goldes vom Silber.

Da das meiste gewonnene Gold, auch das natürliche Seifengold, einen mehr oder weniger großen Gehalt an Silber besitzt, so ist diese Trennung, um chemisch reines Gold zu erhalten, von großer Wichtigkeit. Sie kann auf nassem und auf trockenem Wege vor sich gehen.

1. **Trennung auf nassem Wege.** Zu diesem Zwecke kann man sich der *Schwefelsäure* bedienen. Diese Scheidung wird meist in Gefäßen aus Gußeisen vorgenommen. Früher hat man öfters Platinretorten verwendet, die aber außer den hohen Anschaffungskosten den Nachteil haben, daß sich an ihnen das Gold so sehr anlegt, daß es schwer ohne Beschädigung der Retorten zu entfernen ist und außerdem das Platin stets durch Pb- und Cu-Gehalt des Goldes, der bei der Gewinnung güldischen Silbers nicht immer ganz entfernt wurde, oder bei gediegenem Gold häufig enthalten ist, gefährdet wird. Besonders bei silberreichem Material, also Abscheidung geringer Mengen Goldes aus Silber einer Silberlagerstätte (z. B. Freiberg), verwendet man auch manchmal Porzellangefäße von birnenartiger Form.

¹⁾ J. B. Hannay, Dingl. Polyt. Journ. 1888, 269, 363.

²⁾ Calvert, Bg.- u. hütt. Z. 1865, 42.

³⁾ Munktell, ebenda, 1877, 225.

⁴⁾ Burfeind, Ch. N. 58, 92 (1888).

⁵⁾ Howe, Metall. 10, 920 (1913).

⁶⁾ Griveau, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 48, 567 (1901).

⁷⁾ D. Avery, Journ. of the Soc. chem. Ind. 27, 255 (1908).

⁸⁾ A. D. Brockner, Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 560 (1913).

In diesen Gußeisengefäßen wird so lange mit Schwefelsäure, erhitzt als noch SO_2 entweicht, dann wird die Lösung abgegossen und durch Kochen mit Wasser, alles Kupfersulfat und Silbersulfat, das sich gebildet hat, entfernt; dieser Prozeß muß zur gänzlichen Reinigung öfters wiederholt werden, indem immer wieder frische Schwefelsäure ($d = 1,848$) angewendet wird. Zuletzt wird noch mit NaHSO_4 geschmolzen und die Schmelze zur Entfernung aller Alkali- und Silbersalze mit kochendem Wasser ausgezogen. Durch dieses Verfahren gelingt es aber nicht, ganz geringe Spuren Ag zu entfernen, da auch das reinste auf diese Weise dargestellte Gold ungefähr 0,002 % Ag enthält. (Literatur siehe bei Muspratt l. c.) Spuren von Blei, Tellur, Arsen, Antimon und Wismut werden durch reines Chlorgas, welches sich mit Gold nicht verbindet, aber mit den anderen Metallen (auch Ag) Chloride bildet, entfernt.

Auch durch *Salpetersäure* kann das Gold vom Silber getrennt werden (sog. Scheidung durch die Quart, Quartation), doch kommt dieses Verfahren wegen der Kostspieligkeit dieser Säure und der schädlichen Dämpfe, die sich dabei bilden, immer mehr ab. Es eignet sich bei Legierungen bis zur 3fachen Menge Silber. Für je 1 Teil Gold rechnet man $4\frac{1}{2}$ Teile Säure von $d = 1,32$. Die Säure wird zuerst kalt, dann heiß einwirken gelassen, dann durch Ausziehen mit heißem Wasser das AgNO_3 entfernt und hierauf das Gold mit Salpeter zusammengeschmolzen. Man kann das Silbernitrat durch Steinsalz fällen und das Chlorsilber durch Zink reduzieren und dann wie das Gold schmelzen.

Durch *Königswasser* kann man silberarme Legierungen lösen, wobei man gelöstes AuCl_3 und ungelöstes AgCl erhält. Durch Eisensulfat kann dann das Gold gefällt werden, das dann mit Salpeter und Borax verschmolzen wird. Statt des Königswassers verwendet man auch Mischungen von Salpeter, NaCl und H_2SO_4 ; es bildet sich Natriumsulfat und Salzsäure, und Salpetersäure wird frei.

Auch *Elektrolyse* wird zur Trennung herangezogen. Man kann dabei aus Legierungen von Silber bis zu 0,02 % Au herab das Gold herausbekommen, wenn der Kupfergehalt nur gering ist. Als Anode wird das Goldsilber als Platten in einem feinen Musselinbeutel verwendet, die sehr wenig konzentrierte Lösung von AgNO_3 enthält etwas Salpetersäure. Als Kathode wird Silber angebracht, an der sich Ag ausscheidet, während Cu in Lösung bleibt und das Gold als Rückstand im Beutel verbleibt. Besonders zur Trennung von Legierungen, die Platinmetalle enthalten, eignet sich eine derartige Elektrolyse; man verwendet dann eine Lösung von Goldchlorid mit etwas Salzsäure, als Anode die Legierung, Goldblech als Kathode. Das Gold geht an die Kathode. Platin und Palladium bleiben in der Lösung, während die anderen Platinmetalle mit einem Teile des Goldes an der Anode bleiben.¹⁾ Nach E. Wohlwill²⁾ soll sich das Au der Anode gänzlich lösen, wenn genügend HCl in ihrer Nähe sich befindet, sonst entsteht freies Chlor. Siehe darüber auch Untersuchungen von F. Peters,³⁾ Tuttle,⁴⁾ R. E. Whitehead u. F. G. Healy,⁵⁾ E. B. Durham⁶⁾ u. a.

¹⁾ E. Wohlwill, Z. f. Elektroch. **4**, 379 (1897/98).

²⁾ Derselbe, Chem. ZB. 1902, II, 922; Elektrochem. Ind. **6**, 450 (1908).

³⁾ F. Peters, Glückauf **41**, 818 (1905); **45**, 553 (1909).

⁴⁾ Tuttle, ebenda **41**, 818 (1905).

⁵⁾ R. E. Whitehead u. F. G. Healy, Mines and Minerals, Denver **27**, 54 (1906).

⁶⁾ E. B. Durham, ebenda **32**, 361 (1912); Eng. Min. Ind. **92**, 950 (1911).

Wenn der Cu-Gehalt größer ist, nimmt man Kupfernitrat als Elektrolyt. **Trennung auf trockenem Wege.**¹⁾ Diese Trennung kann so vorgenommen werden, daß man silberreiche Legierungen granuliert, indem man mit dem achten Teile Schwefel zusammenschmilzt, wobei sich Schwefelsilber bildet und die Schmelze an Gold angereichert wird. Dann kommt Bleiglätte in die Schmelze, um das Silber auszuschcheiden; dabei entsteht SO_3 und PbS . Das ausgeschiedene Ag geht zusammen mit dem Golde auf den Grund der Schmelze. Diese Bodenmasse wird dann wiederholt in dieser Weise behandelt und so an Au angereichert und zuletzt durch Eisen vom Schwefel befreit. Eine derartige angereicherte Legierung kann aber auch durch Quartation (vgl. oben) vollständig gereinigt werden.

Man kann auch die Ag-Au-Legierung mit Antimonsulfid in einem Graphittiegel schmelzen; es bildet sich AgS und Goldantimon. Letzteres wird durch Schmelzen vor dem Gebläse zersetzt, indem sich das Sb als Oxyd verflüchtigt. Auch durch Schmelzen mit Salpeter kann das reine Gold erhalten werden. Zur Trennung von Legierungen, die ziemlich reich an Gold sind, eignet sich das Millersche Verfahren, das darin besteht, daß man in Ag-Au-Schmelzen, denen man Borax zusetzt, Chlorgas einleitet; dabei bildet sich AgCl , während das Gold nicht angegriffen wird. Das Chlorsilber geht an die Oberfläche und enthält auch alle anderen Fremdbestandteile, wie As, Sb, Pb, Te, Bi, die bei diesem Verfahren zur Reinigung, das verhältnismäßig rasch vor sich geht auf diese Weise entfernt werden. Bei Kupfergehalt wird Kupferchlorid oder Quecksilberchlorid zugesetzt. Für kupferreiche Legierungen eignet sich das Rößlersche Verfahren, bei dem Ag zugesetzt wird und mit soviel Schwefel geschmolzen wird, als zur Bindung des gesamten Cu erforderlich ist. Bei dann erfolgter Zuleitung von Luft bildet sich schwefelige Säure, wobei sich Gold und Silber ausscheiden und dann zu Boden sinken. Beides, Gold und Silber unten, Kupfer oben, erstarren getrennt und können geschieden werden.

Ähnlich dem Millerschen Verfahren wird bei Scheidung durch Zementation das Ag als Chlorid ausgeschieden. In dünne Bleche gewalzte oder granuliert Legierungen werden mit einem Zementiermittel (z. B. 1 Teil NaCl , 1 Teil FeSO_4 , 4 Teile Ziegelmehl; statt letzterem 1 Teil Alaun und 3 Teile Ziegelmehl) in einem Tiegel 24—36 Stunden lang schwach geglüht. Das geschmolzene AgCl saugt sich in das Ziegelpulver ein, und dadurch wird das Gold zum größten Teil frei von Silber. Auch durch Amalgamation kann aus derartig zementierten Gemengen das Ag abgeschieden werden.

Bildungsweise des gediegenen Goldes in der Natur.

Die Goldlagerstätten ergeben eine natürliche Zweiteilung in sehr einfacher Weise dadurch, daß wir primäres Gold kennen, das sich an Ort und Stelle gebildet hat, wo wir ihm heute begegnen, und dadurch daß dieses primäre Gold aus seiner ursprünglichen Lagerstätte wieder auf mechanischem (oder hauptsächlich mechanischem) Wege entfernt wurde und an anderer Stelle wieder abgeschieden wurde.

Die zweite Gruppe, die Seifenlagerstätten hätten für uns kein Interesse, wenn nicht Möglichkeiten eröffnet worden wären, daß bei diesem mechanischen Abtransport und bei der Wiederabsetzung chemische Veränderungen mitgespielt haben könnten.

¹⁾ Literatur bei Muspratt, l. c. 1814.

Eine Sonderstellung — vielleicht in der Mitte der beiden Lagerstätten-typen — nehmen die Goldvorkommen am Witwatersrand in Transvaal ein, deren Entstehung heute noch eine vielumstrittene ungelöste Frage ist.

Die primären Goldvorkommen.

Die neueste Lagerstättenforschung teilt die primären Goldlagerstätten ziemlich allgemein in die sog. „Junge Gold-Silbergruppe“ und in die „Alte Goldgruppe“ ein, eine Einteilung, die zum großen Teil auf F. v. Richthofen zurückgeht und dann namentlich von J. H. L. Vogt, P. Krusch und W. Lindgren weiter ausgebaut wurde. Das Einteilungsprinzip ist im wesentlichen ein geologisches, obwohl für die Einreihung in eine der beiden Gruppen eine Reihe von Merkmalen in ihrer Gesamtheit maßgebend ist.

Die *Junge Gold-Silbergruppe* ist an junge Eruptivgesteine gebunden, die in den Erzonen Umwandlungserscheinungen, die sog. Propylitisierung zeigen. In dieser Zone walten Sulfosalze vor. Der Propylitisierung unterliegen vor allem Andesite, Dacite, Trachyte, Rhyolithe, Phonolithe, seltener basische Gesteine, wie Diorite. Bei dieser Umwandlung wird das Gestein von Kiesen imprägniert, die dunklen Fe-Mg-Silicate werden zersetzt, und zwar stärker und früher als die Feldspäte; aus ihnen bilden sich Chlorit, Epidot, Quarz u. a. Die Feldspäte werden serizitisiert und Kalkspat und Kaolin werden neu gebildet. Im allgemeinen wird durch diesen Prozeß MgO, Na₂O, auch FeO weggeführt, Al₂O₃ und SiO₂ sind im wesentlichen der Menge nach gleich geblieben, K₂O ist zugeführt, CaO selten verringert, meist vermehrt worden. Zufuhr von SiO₂, die dann Anlaß zu Verkieselungserscheinungen gibt, wurde beobachtet. Die Bildung der Erze selbst erfolgte im wesentlichen aus Thermen tertiären Alters. Die Eisenmengen dieser Gänge — die Pyritführung — rührt nach den Anhängern der erwähnten Zweiteilung aus dem Nebengestein her, so daß die Thermallösungen als wesentlich eisenarm angenommen werden. Die Konzentration dieser Lösungen in bezug auf Gold war eine sehr geringe und es läßt sich darüber ganz leicht eine allgemeine Vorstellung gewinnen, wenn man daran denkt, daß Au-Gehalte von 50 g auf 1000 kg einen nur selten erreichten Höchstwert darstellen.

Die Zementationszone ist meist gering oder fehlt gänzlich, während die goldreiche Oxydationszone oft in bedeutender Größe auftritt. — Die Mineral-kombination der Gänge ist eine sehr mannigfaltige und man hat danach verschiedene Formationen unterschieden, die aber oft alle nebeneinander an ein und derselben Lagerstätte auftreten.

Bei der *Alten Golderzganggruppe* sollen Eruptivgesteine, die direkt als Erzbringer angesprochen werden können, fehlen, obwohl auch bei diesen Gängen der Zusammenhang mit älteren, meist granitischen Eruptivgesteinen oft deutlich hervortritt. Die Gänge dieser Formation sind fast reine Quarz-gänge; das Haupterz ist Au-haltiger Pyrit. Hier fehlt öfters die Oxydationszone durch Abtragung und die Zementationszone bildet die Oberfläche. Sie sind es, die hauptsächlich Goldseifen geliefert haben.

In der hier gegebenen Beschreibung einiger wichtiger Goldlagerstätten ist dieser Einteilung nicht Rechnung getragen, da hier ausschließlich nur die Genesis der Lagerstätte berücksichtigt wurde und die geologischen, topographischen und montanistischen Verhältnisse nicht berücksichtigt wurden. Über diese orientieren die Lagerstättenlehre von Krusch-Beyschlag-Vogt

einerseits und von Stelzner-Bergeat andererseits, die beide den Stoff verschieden anordnen, auch in der Deutung der Lagerstätten meist weit voneinander abgehen, aber reiche Literaturübersicht bieten und namentlich das erstere den modernsten Anschauungen Rechnung tragen.

In seiner Einteilung der Erze hat P. Krusch¹⁾ darauf hingewiesen, daß größere Mengen von Gold gewöhnlich sekundär und typisch für Zementationszonen sind. Er hat 3 Fälle der primären Bildung von Gold unterschieden. 1. Als einziges Golderz in manchmal größerer Menge auf den ihrer Entstehung nach sekundären Seifen; 2. neben goldhaltigem Pyrit und anderen Sulfiden auf Goldgängen; 3. neben Tellurgolderzen auf Tellurgoldgängen. Bei 2 und 3 ist von größter Wichtigkeit die Unterscheidung primärer und sekundärer Erze. Auch wo die primäre Lagerstätte goldarm ist, wo die Oxydationszone nur wenig Edelmetall neben Eisenoxydhydrat und Roteisen enthält, kann die Zementationszone, wenn auch nur in geringem Umfange, goldreich sein; so fand man auf einzelnen ostafrikanischen Vorkommen in der Zementationszone 4000 g in der Tonne, in der primären aber nur 10—20 g und noch weniger.

Das Edelmetall dieser Konzentrationszone tritt in allen Fällen auf Klüften und als Ausfüllung unregelmäßiger Hohlräume auf. Nach P. Krusch kann man schon am Handstück diese Zonenherkunft erkennen. Diese Zementationszone ist nach P. Krusch auch dort noch deutlich zu erkennen, wo auch die primäre Lagerstätte reich an Gold ist.

Über die Art und Weise wie das Gold zu uns kam und wie die Entstehung der Goldlagerstätten zu deuten sei, hat K. v. Kraatz²⁾ Betrachtungen allgemeiner Natur angestellt. Er schließt aus zahlreichen Vorkommen, daß das Gold meistens in Begleitung von Eruptivgesteinen vom Säuregrade der Diorite in kieselsauren Lösungen aus dem Erdinnern dringt. Ausfällung wird durch die Mitwirkung von Sulfiden — namentlich Pyrit — bewirkt. Darauf deutet die stete (aber doch nicht ganz allgemeine!) Paragenesis von Gold und Quarz und Pyrit hin; aber auch organische Fällungsmittel können eine Rolle spielen. K. v. Kraatz weist auf die weitgehende Verkieselung in sauren Eruptivgesteinen hin; daß sie Gold führen können wird durch die Goldführung der Geysirabsätze bewiesen. So zeigte ein Geysirsinter aus dem Steamboat Kelley, Nevada, nach der Analyse von G. F. Becker die Zusammensetzung in 403 g:

Antimon- und Arsensulfid	78,0308 g
Eisenoxyd	3,5924
Schwefelblei	0,0720
Zinnober	0,0070
Gold	0,0034
Silber	0,0012

Der Granit, der von Andesiten und Basalten bedeckt ist, enthielt unzersetzt Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, aber kein Gold und Silber. Also Ausfällung des Goldes aus den aus dem Inneren kommenden kieselsäurereichen Quellen durch bereits im Granit vorhandene Sulfide.

Da das Gold nach K. v. Kraatz in den Eruptivgesteinen niemals mit Sicherheit als primär anzunehmen ist, ist es wichtig, die Art und Weise zu ergründen, wie das Gold in der Natur in Lösungen vorhanden sein kann.

¹⁾ P. Krusch, Z. prakt. Geol. **15**, 129 (1907).

²⁾ K. v. Kraatz, Z. prakt. Geol. **4**, 185 (1896).

Meerwasser reicht nach E. Sonnstadts Untersuchungen nicht aus. Gold kann aber aus Lösungen, in denen es wahrscheinlich als Chlorid vorhanden war, abgeschieden werden; dafür sprechen Versuche von K. Johansson¹⁾ die F. Stockhausen auf Ersuchen K. v. Kraatz' mit dem gleichen Erfolg nachmachte. Das Rohr eines Trichters war mit Quarzsplintern angefüllt, darüber waren Körner von Pyrit geschichtet. Lösungen von verschiedener Konzentration von $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{1000000}$ wurden durchfiltriert und keine Au-Reaktion in der Lösung erhalten. Das gleiche Resultat wurde von F. Stockhausen auch mit Bleiglanz, Kupferkies, Antimonit und Goldchlorid erhalten. Diese Art der Ausfällung kann nach K. v. Kraatz auf die meisten Goldvorkommen deshalb keine Anwendung finden, weil chlorhaltige Mineralien fehlen. Darum nimmt K. v. Kraatz, wie oben erwähnt, SiO_2 -reiche Quellen, wie bei den Geysiren an. Der Schluß, den K. v. Kraatz hier macht, scheint aber nicht sehr begründet, denn das Nichtauftreten von Chloriden — also leicht löslicher Körper — kann nicht beweisen, daß das Au nicht aus Lösungen von Goldchlorid sich gebildet habe, da diese eben entweder gar nicht zur Ausfällung oder zum Absatz kamen wegen ihrer leichten Löslichkeit, oder wenn dies der Fall war, wieder entfernt werden konnten.

Darauf, daß in vielen Fällen die Lösung einer Chlorverbindung vorliegen kann, hat C. Ochsenius²⁾ hingewiesen, der die Erzlager Uthas untersuchte. Unter dieser Annahme kann dort, wo mehr Goldchlorid vorhanden war, das Gold bei seiner Reduktion zu größeren Körnern zusammengelagert worden sein. Dadurch können auch die Au-haltigen Ringelerze erklärt werden, es waren Lösungen, die von oben nur an wenigen Punkten Zutritt hatten und ihren Weg vertikal verfolgten.

Diese Versuche von K. Johansson und F. Stockhausen reihen sich den von A. Liversidge an anderer Stelle (S. 233) beschriebenen an, die für die Frage nach der Art der natürlichen Goldlösungen wichtig sind.

Von dem Goldvorkommen von Guanaco in Chile³⁾ ausgehend, hat W. Möricke⁴⁾ sich mit der Entstehung der Goldlagerstätten im allgemeinen beschäftigt. Er teilt die primären Goldlagerstätten je nach der Art der Gesteine, in deren ganzer Masse entweder das Gold verteilt ist, oder in deren Spalten, Klüften und Hohlräumen es vorkommt, in drei große Gruppen ein.

1. Der größere Teil aller Goldvorkommen gehört älteren, mehr oder weniger sauren Massengesteinen, Syeniten, Quarzdioriten und Graniten, und den begleitenden Schiefnern an (in böhmischen Lagerstätten, Tauern usw.).

2. Andere Goldvorkommen stehen in Verbindung mit mehr oder weniger sauren jüngeren Eruptivgesteinen, trachytischen und andesitischen Gesteinen (z. B. Guanaco in Chile, Dilln in Ungarn).

3. In dieser Gruppe sind basische Eruptivgesteine die Träger der Goldgänge. Das Gold dieser Gruppe ist fast stets silberreich.

Während bei 1. und 2. das Gold fast ausschließlich an Quarz gebunden ist, treten bei 3. zum Quarz stets noch Calcit und Baryt hinzu, die unter Umständen den Quarz vollständig ersetzen. Beispiele dieser letzten Abteilung sind in Europa selten (einige Vorkommen Siebenbürgens, Boicza, Tekeroe,

¹⁾ G. F. Becker, Ann. Report. of th. U.S. geol. Survey 1889, 967, 985.

²⁾ C. Ochsenius, Z. prakt. Geol. 4, 221 (1896) und Z. Dtsch. geol. Ges. 34, 288 (1882).

³⁾ W. Möricke, Tsch. min. Mitt. 1891, 191.

⁴⁾ Derselbe, Z. prakt. Geol. 1, 143 (1893).

Wordspoint in Victoria). W. Möricke weist darauf hin, daß bei dieser 3. Gruppe noch durchaus nicht sicher ist, daß das Gold auch mit diesen Gesteinen im Zusammenhang steht. So ist auf der erwähnten Lagerstätte von Wordspoint ein Goldquarzgang von einem derartigen Eruptivgestein, das allerdings in Quarzadern selbst etwas Gold enthält, zertrümmert worden; es muß daher dieses basische Eruptivgestein jünger sein, als der Goldquarzgang, und es hat seinen eigenen Goldgehalt erst später erhalten.

Im Ural und in Queensland kommt Gold im Serpentin vor; W. Möricke erklärt seinen Ursprung dahin, daß in Queensland die Serpentine (nach J. E. Wolff und R. Daintree) nur dann Gold enthalten, wenn in der Nähe sich saure Gesteine befinden. Ähnlich sind die Verhältnisse im Ural, besonders in den Golddistrikten von Beresowsk und Pysminskagora. Dort ist das Edelmetall nicht allein auf die sauren, quarzreichen Gesteine (Mikrogranulit, Beresit) beschränkt, mit denen es nach A. Laurent¹⁾ emporgedrungen ist, sondern es kommt auch im benachbarten Serpentin vor und am Kontakt des Mikrogranits mit dem Serpentin, so daß es sich dabei also um goldführende Kontaktzonen handelt. Solche Kontaktzonen treten auch im Umkreis tertiärer Quarztrachyte auf; z. B. zu Vöröspatak in Siebenbürgen sind diejenigen Teile des Eocäns (Sandstein), die in der Nähe der goldführenden Quarztrachyte liegen, ebenfalls goldführend, während die weiter davon entfernten Sandsteine vollkommen frei von Gold sind. Dies findet sich auch in anderen Gegenden in Kalksteinen verschiedenen Alters in der Nähe des Kontaktes mit sauren Massengesteinen, während W. Möricke keinen einzigen Fall kennt, wo ausgesprochen basische Eruptivgesteine im Kontakt mit kalkigen Sedimenten Gold erzeugt haben.

In einer allgemeinen Studie über die Entstehung der Erzlagenstätten hat L. de Launay²⁾ eine Zweiteilung in Lagerstätten, in denen die Goldführung mit basischen Eruptivgesteinen, wie Diabas, Peridotit, Gabbro usw. zusammenhängt und das Au in deren Nähe zusammen mit Sulfiden von Cu und Fe vorkommt, und in Lagerstätten, gebunden an saure Eruptivgesteine, wie Trachyt, Granit usw., wo es in Gängen mit Pyrit, Arsenkies u. a. auftritt. L. de Launay erklärt das Gold für das Metall, bei dem die oberflächlichen Veränderungen am deutlichsten gewirkt haben. Wesentlich Neues wird bei dieser Zusammenfassung nicht vorgeführt.

Nach späteren allgemeinen Bemerkungen über die Entstehung von Goldlagerstätten, die in Granitgebieten vorkommen und mit diesem Gestein genetisch zusammenhängen, ist nach L. de Launay³⁾ ein Teil dieser Lagerstätten durch Kontakt entstanden; ihre Zugehörigkeit zur Kontaktzone ist deutlich zu erkennen. Dort ist die Goldführung teils eine Imprägnation, teils kommen in größerer Tiefe wirkliche Gänge vor. Das Gold ist im Quarz vergesellschaftet mit Pyrit und Turmalin. Die Goldbildung gehört der pneumatolytischen Phase an (Beresowsk, Tscheliabinsk usw.). Auch Goldquarzgänge hydrothermalen Ursprunges stehen häufig im Zusammenhang mit granitischen Gesteinen.

Daß aus dem Erdinnern aufsteigende Quellen auch heute noch in einiger Tiefe Erze absetzen, die Gold enthalten, nimmt W. Lindgren⁴⁾ für Gold-

¹⁾ A. Laurent, Ann. des Mines 1890, 510.

²⁾ L. de Launay, Ann. des Mines 12, 119 (1897) und Bg.- u. hüttenm. Jahrbuch d. Bergakademien Leoben u. Příbram 46.

³⁾ Derselbe, C. R. 149, 298 (1909).

⁴⁾ W. Lindgren, Ann. Report of U.S. Geol. Surv. 1896—1897 nach Z. prakt. Geol. 7, 136 (1899).

quarzgänge im Idahobecken an. Neben derartigen Gängen kommen solche älteren Perioden angehörige in Graniten und deren Ganggesteinen vor, die teils echte Gänge, teils Imprägnationen sind, die von Gangspalten ausgehen. Das Au findet sich dort im Pyrit, Arsenkies, Zinkblende und Bleiglanz. Die granitischen Nebengesteine sind durch Gangwässer verändert, enthalten Pyrit und Arsenkies, enthalten aber nur dann, wenn die benachbarten Gangteile ungewöhnlich goldreich sind, einen geringen Goldgehalt.

Beobachtungen von E. Sonstadt¹⁾ ergaben, daß das Meerwasser zwar Gold in deutlich nachweisbaren Mengen enthalte, daß die Mengen aber viel kleiner sind, als er und andere Forscher früher angenommen haben.

A. Liversidge²⁾ fand Gold und Silber im Meerwasser der Küste von Neu-Süd-Wales und zwar 3 mg pro 100 kg. Eine Kupferzinklegierung, die als Schiffsbeschlag verwendet wurde und verschieden lang im Meerwasser war, zeigte, daß sich stets der Silbergehalt verminderte, der Goldgehalt anreicherte.

Auch in Steinsalz, Sylvin, Kainit, Carnallit, Chilesalpeter, in Austernschalen; in Pflanzen, wie Seenessel, Salzkraut hat A. Liversidge³⁾ Gold in Spuren gefunden.

Die auf S. 227 ausführlich geschilderten Versuche von E. Hatschek und A. L. Simon erklären experimentell folgende Tatsachen: Die Bildung von kristallisiertem Gold in Kieselsäuregel, an seiner Oberfläche, oder an beiden Orten. Das Auftreten ausgezeichneter Schichtung. Bei Reduktion durch Kohlenwasserstoff-Verbindungen gemeinsame Abscheidung von Gold mit Kohlenstoff. Diese Erscheinungen lassen sich mit natürlichen Goldvorkommen, die an Quarz gebunden sind, in Beziehungen bringen. Es muß nur die Annahme nach E. Hatschek und A. L. Simon⁴⁾ gemacht werden, daß der betreffende Quarz aus ursprünglicher Kieselsäuregel entstanden sei. Daß derartige Kieselsäuregele auch zu unserer Zeit noch in den Alpen vorkommen, habe ich bei Opal, Bd. II 1, S. 262 hervorgehoben; es sei an die Beschreibung G. Spezia⁵⁾ von Vorkommen aus dem Simplontunnel erinnert.

Durch die Versuche mit Kieselsäuregel wird die Bänderstruktur, die Abscheidung des Goldes in parallelen Streifen im Goldquarz erklärt. Auch das Wechseln von Bändern mit Graphit und Gold, das oft beobachtet wurde, geschieht durch die event. Fällung durch Kohlenstoff enthaltende Reduktionsmittel in gasförmigem oder gelöstem Zustande. E. Hatschek und A. L. Simon finden auch für das Ausgehen des Goldes in der Tiefe in ihren Versuchen eine Erklärung. Die beiden Forscher beschrieben auch ein derartiges Vorkommen. Eine „Goldader“, sieben Meilen (engl.) nordöstlich von Coolgardie, enthält zwei Arten von Gold, eine in Hohlräumen, die früher Pyrit enthielten, die andere stellte Gold in Form rostbrauner Flecke dar, die manchmal bandartig vergrößert waren. Die Lösung von goldhaltigem Ferrisulfat ergab goldführenden Pyrit. Das andere Gold kann sich dadurch gebildet haben, daß reduzierende Lösungen, die aus den Salzbändern stammten, auf eine gelatinöse Ader einwirkten. Auch das Vorkommen von Goldkörnern und Goldklumpen, im Ausgehenden von Quarzadern, die selbst nur sehr wenig Gold enthalten,

¹⁾ E. Sonstadt, Ch. N. **65**, 131 (1893).

²⁾ A. Liversidge, Journ. R. Soc. New-Süd-Wales **29**, 335, 350 (1895). Ref. Z. Kryst. **28**, 221 (1897).

³⁾ Derselbe, Journ. chem. Soc. **71**, 298 (1897).

⁴⁾ E. Hatschek u. A. L. Simon, Koll.-Z. **10**, 265 (1912).

⁵⁾ G. Spezia, Atti Acad. Torino **34**, 705 (1899).

erklären E. Hatschek und A. L. Simon durch ihre Experimente; die Reduktion hat dann in der auf dem Gele stehenden Flüssigkeit stattgefunden (vgl. Versuch Nr. 6 S. 228). Nur muß dann vorausgesetzt werden, daß die Reduktionslösung gegen die Lösung im Gele hypertonisch war.

Es braucht durchaus nicht eine der beiden Flüssigkeiten schon im Gele vorhanden gewesen zu sein, sondern beide können eventuell auch erst später hineindiffundiert sein, entweder in der gleichen Richtung oder auch von verschiedenen Seiten, wie die Versuche der beiden Forscher zeigten.

R. E. Liesegang,¹⁾ der die Versuche von E. Hatschek und A. L. Simon ausführlich besprach, machte einige erweiternde Zusätze. Im Hinblick darauf, daß das Gold häufig — z. B. am Witwatersrand — in dem Quarzgerölle vermittels Zement auftritt, kann man annehmen, daß die Au-Lösungen oder die Fällungslösungen zuerst in das ursprünglich gelatinöse Bindemittel eindringen und sich dort der Reduktionsprozeß abspielt. Die Altersbeziehungen zwischen Pyrit und Gold können verschiedene sein; häufig wird sich der Pyrit vor dem metallischen Gold abgeschieden haben.

Die chemische Herkunft des Reduktionsmittels, das nach E. Hatschek und A. L. Simon z. B. Eisensulfat oder auch organischer Natur gewesen sein kann, wird von diesen und R. E. Liesegang nicht diskutiert, da diese sich mehr auf die Vorgänge selbst und ihre Erklärung beschränken. Ich möchte an dieser Stelle zur Erklärung des Zusammenvorkommens von Pyrit und Gold in Quarzadern — oder eigentlich besser gesagt Quarzgängen — auf folgende Zeitunterschiede hinweisen. Da in derartigen Gängen gewöhnlich die Pyritmenge die des Goldes um ein Vielfaches übertrifft, so wird zuerst Pyrit ausgeschieden werden. Gold ist in Ferrisalzen löslich, es kann also auf diese Weise goldhaltiger, aber auch goldfreier Pyrit entstehen. Zersetzungserscheinungen am Pyrit können dann zur Bildung sehr verdünnter Ferrosulfatlösungen führen, welche in die Kieselmassen — durchaus nicht immer reiner Quarz — diffundierten und das darin in geringer Konzentration enthaltene Goldsalz reduzierten. Zur Reduktion genügen dabei sehr geringe Mengen des Reduktionsmittels. Bedingung ist nur, daß die Kieselmasse während dieses Zwischenraumes noch nicht völlig mineralisch-fest geworden ist. Dieses Festwerden, also Quarzbildung aus dem sog. kolloiden Zustande oder Dispersitätsgradverringern, wie man auch sagen kann, kann eine sehr geraume Zeit gedauert haben. Diffusionsvorgänge können sich auch in schon sehr stark erhärteten Gallerten, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht, abspielen.

Über die örtliche Herkunft des Reduktionsmittels und der Goldlösungen nehmen E. Hatschek und A. L. Simon an, daß das Reduktionsmittel aus dem Nebengestein in die Kieselgallerte eingewandert sein kann. R. E. Liesegang wandte diese Annahme wiederum auf die Verhältnisse vom Witwatersrande an. Dort sind die Nebengesteine, Sandsteine und Quarze auffallend goldarm im Hinblick auf das Konglomerat. Nach F. W. Voit besteht die Ursache darin, daß die Konzentration der goldführenden Lösungen bei Absatz dieser Sedimente eine geringere war, als zur Zeit der Konglomeratbildung, was aber kaum als eine Erklärung angesehen werden kann. Nun kann aber zu großer Reichtum des Nebengesteines an Reduktionsmitteln dessen Imprägnierung durch Gold sehr vermindern im Vergleich zu einem Medium, das weniger konzentriert war, als welches R. E. Liesegang die Konglomerate annimmt.

¹⁾ R. E. Liesegang, Die Diffusionen, Dresden 1913, 116.

Mit Recht wies R. E. Liesegang auf den Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit hin, die neben der Konzentration der Lösungen von Bedeutung ist. Ein sehr schwer diffundierendes Reduktionsmittel könnte den Aufstieg des ganzen Goldsalzes, das im Kieselgele vorhanden war, zur Folge haben. So kann man ebenfalls die Erscheinung erklären, daß Goldanreicherung im Ausgehenden von Adern häufig beobachtet werden.

Ob und wie weit im Quarz selbst Diffusion noch möglich war, läßt sich zurzeit nicht entscheiden. Als ausgeschlossen darf es aber keinesfalls angesehen werden.

J. M. Maclaren¹⁾ tritt dafür ein, daß die Reduktion von Gold in Gängen häufiger durch organische Substanzen, als durch Sulfide verursacht worden ist, und führt folgende Beobachtungen dafür an: die Gänge des Gympfie-Goldfeldes in Queensland durchsetzen Grauwacke, Tonschiefer, Sandsteine und Kalke, sie werden aber nur da goldführend, wo sie kohlenstoffhaltige Tonschiefer durchqueren, welche die gleiche Menge Pyrit führen als die übrigen genannten Gesteine. Im Goldgebiet von Croydon in Nord-Queensland liegen die Gänge in metamorphem Granit, der graphitreich ist; sie sind dort, wo viel Graphit ist, reich an Gold, bei größerem Gehalt an Pyrit aber ärmer. Im Gebiete von Ballarat sind die Gänge am reichsten, wo sie dünne, dunkel gefärbte Schichten von Tonschiefern, die Pyrit und Graphit enthalten, durchbrechen. Dieser letzte Punkt spricht aber ebensogut für Reduktion durch Sulfatlösungen, die leichter durch Zersetzung von Pyrit zu erklären sind, als daß Graphitgehalt Bildung von Lösungen mit anorganischen Substanzen zur Folge haben muß.

Die wichtigsten primären Goldvorkommen.

Die goldführenden Gänge *der Hohen Tauern* durchsetzen die Massive des Ankogels und des Hochnarr. Die Hauptgewinnungsstellen sind, bzw. waren der Rathausberg bei Gastein, die Sieglitz also das Böcksteinerrevier im Ankogelgebiet und die Vorkommen von Kolm Saigurn und am hohen Goldberge (auch kurz nach dem Tale, an dessen Schluß sie liegen, Rauris genannt) im Hochnarr-Sonnblick-Massiv. Den Kern der Gebirgsmassive bildet ein eruptiver Granitgneis (Zentralgneis), dem nach außen hin Schiefergesteine sedimentärer Natur angelagert sind. Die Goldgänge sind der Hauptsache nach echte Goldquarzgänge, die Gold nur innerhalb des Zentralgneises führen und häufig an der Grenze gegen sedimentäre Schiefer Anreicherung zeigen, in die Schiefergesteine ebenfalls eindringen, aber goldfrei sind. Die Gänge führen Quarz und Carbonate, namentlich Dolomit und Eisencarbonat (Ankerit); das Gold ist größtenteils an Pyrit, Kupferkies und Arsenkies gebunden, doch kommt auch hier das Gold sehr häufig als Freigold im Quarz vor, gewöhnlich in so feiner Verteilung, daß es mit freiem Auge nicht erkannt werden kann.

Über die Genesis dieses Vorkommens findet sich nun in der gesamten neueren Literatur gar nichts. Auch die mehrmals erwähnten Handbücher von Stelzner-Bergeat und Beyschlag-Krusch-Vogt verraten nichts darüber. Nach eigenen Beobachtungen und Beschreibungen in der Literatur²⁾ dürfte die Lagerstätte durch Auslaugung des Zentralgneises durch Mineral-

¹⁾ J. M. Maclaren, Brit. Assoc. Rep. 1901, 652. Ref. Z. Kryst. **37**, 297 (1903).

²⁾ Ausführliches Literaturverzeichnis in Stelzner-Bergeat: Die Erzlagerstätten II, 648; dazu noch F. Krusch, Z. prakt. Geol. 1897, 77 und R. Canaval ebenda.

quellen — die Thermen von Gastein legen dafür heute noch ein Zeugnis ab — entstanden sein. In der Lagerstättenlehre von Beyschlag-Vogt-Krusch ist das Vorkommen unter die der alten Goldgruppe eingereiht.

Die Erze der Eisernen Hutzone und der Zementationszone aller hierhergehörigen Lagerstätten führen Freigold; aus ihnen kann das Gold, wenigstens zum Teil, mechanisch abgeschieden werden; das Gold der primären Zone aber ist in den Sulfiden in so feiner Verteilung vorhanden, daß es auch durch die weitestgehende Zerkleinerung nicht freigelegt werden kann.¹⁾

Außer den Goldvorkommen von Gastein-Rauris ist Gold in den *ganzen Zentralalpen* weit verbreitet, wenn auch nur an den wenigsten Stellen abbauwürdig. Namentlich der Zentralgranit der Hohen Tauern birgt auch an anderen Stellen gediegenes Gold, so in den Zillertaler Alpen (die geographisch zu den Tauern gehören) und im Gebiet des Großvenediger (in Salzburg). Meist ist die Menge so gering, daß es nur als Waschgold in den Nebenflüssen der Salzach gefunden wurde, auf der primären Lagerstätte aber nicht entdeckt werden konnte. E. Weinschenk²⁾ wendet sich gegen K. Russeggers³⁾ Annahme, daß das Gold des Venediger aus den Ganggesteinen stamme, und betont, daß es wahrscheinlich in den Kluftausfüllungen der granitischen Kerne vorhanden war und daß K. Russegger zu seiner Ansicht durch die falsche Annahme, daß im Venediger im Granit Quarzadern fehlen, kam. Auf der Südseite des Venedigers wurde Gold auch anstehend gefunden, von E. Döll⁴⁾ beschrieben. Es tritt im Serpentin auf und E. Döll stellte einen Zusammenhang mit Hornblende fest, der aber nach E. Weinschenk²⁾ nicht zutreffend ist, da der gesamte Serpentin des Venedigers aus Olivin entstanden ist. Ein anderes Vorkommen (beiden kommt wohl keine praktische Bedeutung zu, obwohl vom zweiten die Fundortangabe geheimgehalten wurde) dürfte nach E. Weinschenk in der Nähe der Weißspitze in der Zone der Eklogite liegen; dort kommt es mit Bornit zusammen vor, der jünger ist.

H. L. Barviř⁵⁾ hat eingehend das Goldvorkommen von *Eule, Kaim und Bergreichenstein in Böhmen* untersucht und durch chemische Prüfung der Nachbargesteine veranlaßt, geschlossen, daß dort das Gold an bestimmte Gesteine gebunden ist, die teils eruptiver Natur sind, teils besondere Schichtenkomplexe von kristallinen Schiefern darstellen. Die Eruptivgesteine sind Quarzporphyre und Diabase, die teilweise in Quarzite umgewandelt sind. Die Prüfung dieser Gesteine auf Gold, die in manchen Fällen ein positives Resultat ergab und der Umstand, daß die Goldgänge auf die erwähnten Gesteine beschränkt sind, bewog H. L. Barviř, die Entstehung der Goldgänge auf Lateralsekretion zurückzuführen.

Bei Eule⁶⁾ kommt das Gold in Quarzgängen vor, die in geschieferten Porphyren, Lamprophyren und Grünsteinen streichen, welche Gesteine H. L. Barviř für Abspaltungsprodukte des mittelböhmisches Granitmassives hält, die selbst goldhaltig sind; die benachbarten sedimentären, präkambrischen Pýbramer

¹⁾ Nach R. Sterner-Rainer, Österr. Zschr. f. Berg- u. Hüttenw. **36**, 497 (1902).

²⁾ E. Weinschenk, Z. Kryst. **26**, 387 (1896).

³⁾ K. Russegger, Haidings naturw. Abh. 1847, 17.

⁴⁾ E. Döll, Verh. k. k. geol. R.A. 1892, 353.

⁵⁾ H. L. Barviř, Sitzber. böhm. Ges. d. Wiss. **35**, 1895, **35**, 1896, **53**, 1897; zitiert nach dem Referat von K. Vrba, Z. Kryst. **31**, 523 (1899).

⁶⁾ H. L. Barviř, Archiv f. naturwiss. Durchforschung Böhmens, Bd. 12, Nr. 1. Referat von K. Vrba, Z. Kryst. **37**, 498 (1903).

Schiefer sind nur am Kontakt mit Eruptivgesteinen goldhaltig. Aufsteigende, dem Magmabecken des Granits entstammende Thermalquellen haben den Goldgehalt verursacht, doch ist der Goldgehalt oberflächlich auskeilender Adern durch Lateralsekretion zu erklären.

Angaben über Goldgehalt von Gesteinen und Gangmineralien des Gebietes von Eule finden sich in verschiedenen Arbeiten von H. L. Barviř und dann in neuerer Zeit bei F. Slavík,¹⁾ aus denen hervorgeht, daß ein großer Teil der Eruptivgesteine und Mineralien (Granit von Žampach bei Eule, von Bytíz; Kersantit vom letzteren Fundorte; Biotitlamprophyr von Bohuliby; Gabbro von Studené; mehrere diabasartige Gesteine; Quarzporphyr von Radlík, Bohuliby; verschiedene Quarzite von Eule; kambrische Gesteine der Přibramer Gegend. Von Gangmineralien: Arsenkies von Žampach, der magmatischen Ursprunges ist, der aus Lösungen abgesetzte vom Mandat bei St. Kilian; verschiedene Pyritvorkommen; Quarz von Žampach, ein magmatischer Gang, aus den kluftausfüllenden Gängen und Adern bei Eule selbst, aus Radlík) goldhaltig ist, es zeigt sich aber, daß der Hauptteil des Edelmetalles auf Gangbildungen konzentriert erscheint. Primäres gediegenes Gold ist bisher als Gemengteil von Eruptivgesteinen bei Eule nicht gefunden worden. Viele Anzeichen sprechen dafür, daß das Auftreten mit der Graniteruption in Zusammenhang steht und es ist nach F. Slavík kein Zweifel übrig, daß der Sitz des Goldes ursprünglich das Granitmagma war; die Goldführung ist dort konzentriert, wo Differenzierung stattfand und Ganggesteine entstanden. Der größere Teil des Goldes wurde wahrscheinlich direkt in den Klüften mit Quarz und Pyrit abgesetzt, die Hauptrolle ist nach F. Slavík aber dem Golde zuzuschreiben, das sich zuerst primär in den Eruptivgesteinen, und zwar in den Sulfiden abgeschieden hatte, und von Lösungen, die mit der Graniteruption zusammenhingen, ausgelagert und in den Klüften zum Absatz kam.

Die Diorite des *Altwatergebirges* vom Alt-Hockelsberg bei Mährisch-Neustadt durchbrechen unterdevonische Schiefer, in welcher letzteren Goldquarzgänge auftreten; der Quarz ist teils dicht und erzfrei, teils zerklüftet, breccienartig und führt Pyrit, Bleiglanz, Fahlerz, Limonit, und gediegen Gold in Körnern und Blättchen. Nach J. Lowag²⁾ ist es wahrscheinlich, daß der Goldgehalt erst nachträglich in die vorher tauben Quarzgänge hineingekommen. Je näher den Dioriten, desto mehr ist der Quarz zertrümmert und reich an Erzen. Alle vom Diorit entfernteren Quarzgänge im Altwatergebirge sind taub.

Das Auftreten von gediegenem Gold in Siebenbürgen. Den eingehenden Ausführungen F. Schumachers³⁾ entsprechend, der auch die einschlägige Literatur behandelt hat, haben heute die hauptsächlichste Bedeutung die unter dem Betriebsnamen der Rudaer Zwölf Apostel-Gewerkschaften zusammengefaßten Vorkommen. Sie liegen in der Nähe des Marktes Prad. Man unterscheidet dort drei Hauptreviere, die alle Quarz als Hauptfüllmasse der Gänge gemeinsam haben. In einem Revier führen die Gänge daneben Manganspat, im zweiten Kalkspat, im dritten Kalkspat mit Baryt. Alle diese Mineralien sind Träger des Freigoldes. Daneben kommen aber auch goldhaltige Kiese vor. Telluride fehlen auf dieser Lagerstätte. Diese letzteren Erze überwiegen in den Vorkommen von Nagyag. Auf den Gängen von Vöröspatak ist der Rhodonit

¹⁾ F. Slavík, Z. prakt. Geol. **22**, 369 (1914).

²⁾ J. Lowag; Bg.- u. hütt. Z. 1902, 513.

³⁾ F. Schumacher, Z. prakt. Geol. **20**, 1 (1912).

häufiges Gangmineral. Die Gänge werden heute ziemlich allgemein als Spaltenfüllungen angesehen. Das wichtigste unmittelbare Nebengestein sind Dacit und Andesit, daneben Melaphyr und Karpathensandstein. Der Dacit ist innerhalb der goldführenden Zone häufig propylitisiert, so besonders bei Nagyag.

Über die Herkunft des Goldes sind die Meinungen zwischen Anhängern echter Lateralsekretion (Herkunft aus dem unmittelbaren Nebengestein) und der Aszension geteilt. Nach F. Schumacher ist der Ursprung der in den Gängen konzentrierten Schwermetalle und Mineralien innerhalb der andesitischen Gesteinsmasse zu suchen.¹⁾ Nach ihm sind die Erzgänge reine tektonische Spalten, die durch von unten aufsteigende Thermen, welche die gangbildenden Stoffe in gelöstem Zustande aus größerer Tiefe heraufbrachten, angefüllt wurden. Diese primäre Füllung wurde durch deszendierende Sickerwässer teilweise in den obersten Gangteilen ausgelaugt und in tieferen Schichten zementiert. Das Nebengestein besitzt keinen Einfluß auf die Edelerzfällung, nur sind die grünsteinartigen Andesite davon auszunehmen; in der Nähe dieser sind die Gänge besonders reich.¹⁾

Die Erzgänge von *Schemnitz* durchsetzen miozäne Eruptivgesteine (Diorit, Pyroxenandesit und -tuff, Rhyolith usw.) und ältere Sedimente, aber nicht den pliozänen Basalt. Der Andesit ist das hauptsächlich gangführende Gestein. Die Quarzgänge führen häufig stark propylitisierte Bruchstücke des Nebengesteins, das stets zu beiden Seiten der Gänge propylitisiert ist. Neben Silbererzen (Silberglanz, Bleiglanz, Stephanit usw.) tritt gediegenes Gold, selten Zinkblende, Pyrit und Kupferkies auf. Daneben sind sekundär gebildeter Cerussit und Pyromorphit häufig.

In *Kremnitz* sind die Verhältnisse ähnlich, auch hier ist das Gestein propylitisierter Andesit. In den Gängen tritt hier besonders Pyrit und Antimonit auf. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß die Goldführung mit der Propylitisierung des Nebengesteines zusammenhängt. In der Nähe von Schemnitz treten noch Solfataren, Fumarolen und zahlreiche Thermen in der Jetztzeit auf.

Goldhaltiges Grünbleierz wurde von A. Schmidt²⁾ aus dem Kupferbergwerk *Neu-Bulach im Schwarzwald* beschrieben. Die dortigen Erze besitzen einen Gehalt von 0,0018% Au und 0,0244% Ag. Das Haupterz ist Azurit und Malachit. Das Grünbleierz bildet Überzüge auf Quarz und auf Klüften im Nebengestein. A. Schmidt erklärt die Lagerstätte für eine thermale Bildung, gestützt auf in der Nähe austretende Mineralwässer, die As und Sb enthalten. A. Schmidt weist auch auf die Möglichkeit hin, daß der heute dort noch vorkommende Pyrit und vielleicht mit ihm vergesellschaftet gewesener Kupferkies und Arsen- und Antimonverbindungen die ursprünglichen Goldträger, also die ursprünglichen Thermalabsätze waren.

In den Gängen des Wilhelm-Reviere zu *Altenberg in Schlesien* ist nach J. Stauffacher³⁾ ein höherer Gehalt an Edelmetall immer gebunden an die Kombination Arsenkies–Kupferkies. J. Stauffacher betrachtet aufsteigende bitter-spatige Kupferlösungen als primäre Goldbringer. Das Gold hat sich dann bei der Gangmetasomatose, die von diesen Lösungen in der älteren Pyrit-Arsenkies-

¹⁾ Vgl. M. Palfy, Földtani Közlöny 1903, 509; Jber. d. k. ungar. geol. L.A. 1904, 101; Földt. Közlöny 1905, 325.

²⁾ A. Schmidt, Z. prakt. Geol. 27, 157 (1919) (vorläufige Mitteilung).

³⁾ J. Stauffacher, Z. prakt. Geol. 23, 53 (1915).

Gangfüllung, vor allem im Arsenkies zementiert. Zu dieser Gangmetasomatose gehört auch die Propylitisierung. Im Gebiete des Bergmannstroster Ganges zu Altenberg ist nach J. Stauffacher Goldführung nur im Gebiete der sauren Quarzporphyre vorhanden.

Goldhaltige Arsenerze (Leukopyrit) wurden gefunden in Hornblendefels und Diallagfels von *Solonfe* im Kanton Wallis.¹⁾

Die Fenillaz-Goldquarzgänge bei *Brusson in Piemont* streichen nach W. Hotz²⁾ in miteinander verfalteten kristallinen Schiefen, Triaskalken und dem Jura angehörenden Grünschiefern. Nur wenige Gänge greifen in den Grünschiefer über. Die Gangminerale hat L. Colomba³⁾ beschrieben. Der oft in großen Kristallen entwickelte Quarz enthält Pyrit, der häufig in Limonit umgewandelt ist, gelegentlich Antimonfahlerz, Bleiglanz und Kupferkies. Das Gold tritt nur gediegen im drusigen, lockeren Quarz auf und ist meist an die braungefärbten, noch Limonitreste enthaltenden Partien des Quarzes gebunden und bildet dort Ansammlungen, während die Hauptmasse des Quarzes frei von Gold ist. Das Freigold ist nach W. Hotz sekundärer Entstehung, gebildet aus höheren, pyrithaltigen, heute erodierten Gangpartien; also eine Zementationsbildung. Daher findet sich das Freigold nur im drusigzelligen Quarz und nicht im dichten undurchlässigen. Am meisten Gold bildete sich im Gang an der Grenzregion gegen den Kalk.

Gold findet sich gediegen auf der *Fahlungrube in Schweden* zusammen mit Kiesen und ist eingehend von A. E. Törnebohm⁴⁾ beschrieben worden und verdankt nach ihm seine Entstehung der Extraktion aus den umgebenden Kiesen; goldführender Quarz bildet Adern und Flecken im Quarzit; Gold ist stets von Selenbleiwismutglanz begleitet und ist nur in den reicheren Adern makroskopisch sichtbar. Die Kupfererze selbst sind ebenfalls goldhaltig.

Uralvorkommen. Das Gold des Vorkommens von Kotschkar im Süduural ist nach N. Wissotsky⁵⁾ an die kleinen Erzschnürchen im Quarz, der mit Calcit und Chlorit die Gangspalten in metamorphosiertem Granit (zum Teil sog. Beresit) ausfüllt, gebunden. Da aus dem Gehalt von 40—400 g auf 1000 kg nur 5—10 g auf 1000 kg durch Amalgamation gewonnen werden können, glaubt N. Wissotsky, daß das Gold im Arsenkies nicht gediegen, sondern an Elemente gebunden vorkommt.

In einem Orthoklaskristall aus Kuljuschinsk in Miask fand Th. Tschernyschew⁶⁾ einen Goldeinschluß.

Die Goldgänge von Beresowsk⁷⁾ im Ural streichen quer gegen Mikrogranitgänge, welche eine Serie dynamometamorpher Talkschiefer, Chloritschiefer und Phyllite durchdringen; Mikrogranit (Beresit genannt) und die Schiefer sind stark zersetzt. Der Granit von Schartasch, der sich in geringer Entfernung dieser Lagerstätte befindet, enthält etwas Gold und ist in keiner Weise

¹⁾ C. Schmidt, Z. prakt. Geol. **24**, 157 (1916).

²⁾ W. Hotz, Z. prakt. Geol. **18**, 94 (1910).

³⁾ L. Colomba, Atti R. acad. Sc. Torino **42**, 90 (1907).

⁴⁾ A. E. Törnebohm, Geol. För. Förh. Stockholm **15**, 609 (1893). Zusammenstellung von F. M. Stopff, Z. prakt. Geol. **2**, 181 (1894).

⁵⁾ N. Wissotsky, Guide des Excursions du VII. Congr. géol. intern. St. Pétersbourg 1897, VI.

⁶⁾ Th. Tschernyschew, Verh. russ. min. Ges. **25**, 347 (1889). Nach Referat Z. Kryst. **17**, 625 (1890).

⁷⁾ F. Pošepny, Arch. f. prakt. Geol. 1895, 490. — R. Beck, Z. prakt. Geol. 1898, 16. — A. Karpinsky, Guide VII. Congr. géol. **5**, 42 (1897).

verändert, woraus auf einen ursprünglichen Goldgehalt des unzersetzten Beresites geschlossen werden kann. Durch Auslaugung des Beresites kann also die Goldkonzentration der Gänge entstanden sein.

Über die primären Goldlagerstätten *Sibiriens* hat zusammenfassend J. Ahlburg¹⁾ berichtet, der auch die einzelnen Vorkommen ausführlich beschrieb und eine übersichtliche Zusammenstellung der Literatur für jedes Vorkommen gab. Nach ihm sind die primären Lagerstätten Sibiriens (mit Ausnahme der jungtertiären Vorkommen des Ostens und der goldhaltigen Blei-Silbererzgänge des Westens) durchaus auf präkambrische Gesteine beschränkt. Ihre Ausscheidung als Kontaktlager, Imprägnationen im Nebengestein, echten Quarzgängen verdanken sie der Intrusion und Mineralisation granitischer Magmen, die im Gefolge der präkambrischen Faltungsperiode in die präkambrischen Schichten eindringen. Die große Einförmigkeit der Goldlagerstätten ist nur in zweiter Linie von der Tiefe bedingt, in der ihre Bildung vor sich ging, vielmehr aber durch die Gleichheit und Gleichaltrigkeit des Magmas, mit dem ihre Entstehung zusammenhängt. J. Ahlburg weist darauf hin, daß die Ausscheidung der Erzlösungen in gleichmäßig verteilten Imprägnationszonen, selten aber in Gängen, eine Eigentümlichkeit eines jeden Granitkontaktes ist. Als spezielle Eigentümlichkeit des präkambrischen Granitkontaktes aber ist die Ausscheidung goldhaltiger Sulfide anzusehen. Vgl. auch De Launay.²⁾

Im *Kolar-Goldfeld*³⁾ in der Provinz Mysore in Indien streichen die Goldquarzgänge in einem Hornblendeschiefer (umgewandelter Diabas), der in einem granitischen Gneis liegt, der von Granitintrusionen durchbrochen ist; auch Diabasintrusionen treten in dieser Gesteinsserie auf. Die Quarzgänge enthalten gediegenes Gold neben goldhaltigem Arsenkies, daneben auch etwas Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Zinkblende und Bleiglanz. Das längs der Gänge zersetzte Nebengestein besitzt einen geringen Goldgehalt. Nach F. Hatch sind die Gänge entstanden durch Niederschlag von Quarz und anderen Mineralien aus Lösungen längs offener Kanäle und Risse, die mit der Schieferung gleichlaufend sind.

Dieselbe Entstehung nimmt E. Reuning⁴⁾ für die Goldquarzgänge des Dharwargoldfeldes in den Kappatgode hills südlich von Gadag, South Mahratta in Vorderindien an, wo das Hangende der Gänge und das Liegende aus Graphit und Graphitschiefer besteht, die Einlagerungen in rötlichen Tonschiefern und Sandsteinen bilden, die sich an Gneise anlehnen; auch hier ist von den Sulfiden der Arsenkies das weitaus häufigste.

Die Bildung der Goldvorkommen in dem Kalkmassiv zu *Totok in Nordost-Celebes* ging nach H. Hirschi⁵⁾ in folgender Weise vor sich: Ein oligocänmiocänes Kalkgebirge liegt auf Amphibolandesit, ist teilweise von ihm durchbrochen und von vulkanischen Breccien überlagert; die mit den Eruptiva im Zusammenhang stehenden Thermalwässer verkieselten von den Klüften aus den Kalk, füllten die Kluftwände mit einer 1—8 mm dicken Kruste aus parallel- oder radialstrahligen Quarzaggregaten. Viele Klüfte wurden auf diese Weise vollständig geschlossen. Diese älteren Quarzaggregate sind vollkommen gold-

¹⁾ J. Ahlburg, Z. prakt. Geol. **21**, 105 (1913).

²⁾ De Launay, La Géologie et les richesses minérales de l'Asie, Paris (1911).

³⁾ W. B. Phillips u. H. Louis nach der folgenden Arbeit; F. Hatch, Mem. Geol. Surv. **33**, 1 (1902).

⁴⁾ E. Reuning, Z. prakt. Geol. **16**, 483 (1908).

⁵⁾ H. Hirschi, Z. prakt. Geol. **19**, 213 (1911).

frei. Als zweite Phase in der Entstehung sieht H. Hirschi eine regellose Ausscheidung von Quarz und Calcit mit vereinzelt Feldspat der Bytownit-Anorthit-Mischung an. In diese Phase fällt die Goldausscheidung in sichtbaren, gegenüber dem Calcit idiomorphen Kristallen, die gegen Quarz stets xenomorph-intersertal sind. Quarz und Calcit scheinen gleichzeitiger Entstehung zu sein. Beide erscheinen in zwei Generationen; der Calcit der zweiten Generation ist nach H. Hirschis Untersuchungen von den Tageswässern abgeschieden worden, ist grobkörnig struiert und enthält niemals Gold. Sämtlicher Quarz ist Thermalbildung. Je mehr Calcit im Verhältnis zum Quarz ausgeschieden wurde, um so größere Goldkristalle und Aggregate bildeten sich.

Diese Goldlagerstätte ist also dadurch bemerkenswert, daß das Nebengestein ein unreiner toniger Kalk ist, aus dem sich die Kieselsäure und Gold enthaltenden Thermalwässer mit Calciumcarbonat anreicherten und auch die organischen Substanzen ihren Ursprung finden, welche die Ausfällung von Au bewirkten. Sehr auffällig ist das vollständige Fehlen von Sulfiden.

Die *Goldlagerstätten Californiens* sind am eingehendsten von W. Lindgren¹⁾ untersucht worden. Die Lagerstätten dieses mächtigen Gebietes liegen im Granit, Diorit, Gabbro, Serpentin, Quarzporphyrit, Diabas, in Schiefen, wie Amphibolit, metamorphen Tonschiefern, Sandsteinen und Kalken. Die Goldführung der Gänge wird als Wirkung der letzten Phase der eruptiven Tätigkeit angesehen und die Spalten selbst sind verschieden je nach dem Gestein und der Art der vulkanischen Tätigkeit, die sie aufriß. Die Goldquarzgänge sind abhängig von der Zone der metamorphen Schiefer. Die Gänge selbst sind Quarzgänge und alle anderen Gangfüllungen, wie Calcit, Dolomit, Albit usw., treten vollständig zurück. Das Gold ist meist in sehr feiner Beschaffenheit und kommt stets zusammen vor mit goldhaltigem Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Zinkblende und Bleiglanz. Selten sind Arsenkies, Antimonit und Tellurverbindungen. Manchmal tritt das Gold in den Gängen in Erznestern auf. Das Nebengestein ist fast stets ziemlich verändert, oft bis zu 10 m. Die wichtigsten Gänge sind der Mother Lode, der wohl der größte dieses Gebietes ist, und dann die Gänge von Grass Valley, Nevada City und Banner Hill.

Die Goldquarzgänge von Nevada City und Grass Valley, welche beide Orte am westlichen Hang der Sierra Nevada liegen, sind von W. Lindgren²⁾ beschrieben worden. Massengesteine, wie Granodiorit, Diorit, Gabbro, Peridotit, Diabas, Porphyrite, teilweise durch Metamorphose verändert in Amphibolite und Serpentine sind triadischen oder posttriadischen Alters; das jüngste ist der mächtige Granodiorit, der bei seiner Eruption die Spaltenbildung verursachte, die die Gesteine, wenig beeinflusst durch Kontakte durchziehen.

In diese Spalten sind die Golderze, Quarz mit gediegenem Gold, Sulfide (vorwiegend Pyrit, aber auch Bleiglanz, Zinkblende und Kupferkies, selten Arsenkies, etwas Telluride) durch Thermalwässer abgesetzt worden. Die Lösungen müssen aus der Menge des abgesetzten Quarzes und der begleitenden Sulfide, aus der starken Zersetzung des Nebengesteines unter Bildung von Carbonaten zu schließen, Thermen mit viel SiO_2 , CO_2 , Schwefelverbindungen gewesen sein, die Au und Sulfide der schweren Metalle in Lösung hielten. W. Lindgren

¹⁾ W. Lindgren, Ann. Rep. U.S. geol. Surv. 1894, 249, 1896; Z. prakt. Geol. 7, 210 (1899); Bull. geol. Surv. U.S. 6, 221; Z. prakt. Geol. 1895, 423; Trans. Am. Inst. Min. Engin. 33, 790 (1903). — J. D. Withney, Geol. Surv. California 1865, 1.

²⁾ W. Lindgren, Ann. Rep. U.S. geol. Surv. 1895—1896; Z. prakt. Geol. 7, 210 (1899) und 3, 420 (1895).

spricht sich gegen die Bildung durch Lateralsekretion aus dem unmittelbaren Nebengestein aus, da einmal die Masse der zersetzten Nebengesteine zu gering sei, um die Quarzmenge der Gänge zu erklären. Der Granodiorit enthält Barium, Baryt fehlt aber in den Gängen. Dann ist das Nebengestein fast vollkommen frei von Gold. W. Lindgren glaubt, daß tiefer gelegene Gesteine ausgelaugt wurden, das Wasser sei meteorischen Ursprunges und sei absteigend mehrere tausend Meter in das Erdinnere eingedrungen. Den Vorgang der Gangfüllung denkt sich W. Lindgren in folgender Weise: Oberflächenwässer weiter Gebiete werden durch die Kapillarität der Gesteine nach unten gesaugt, sammeln sich in Spalten und Hohlräumen und steigen in diesen wieder empor. Während der Abwärtsbewegung in tiefere und wärmere Gesteinsschichten haben sie Gelegenheit, Stoffe auszulaugen. In der beschriebenen Lagerstätte wäre dies die Auflösung von Gold aus tiefer gelegenen Granodioritmassen. Der Niederschlag beim Aufsteigen wird durch Abnahme von Temperatur und Druck begünstigt; doch darf dieser Faktor nicht überschätzt werden, da sonst eine Abnahme im Metallgehalt nach der Tiefe zu bemerken sein müßte.

Neben der Wirkung dieser beiden Faktoren werden für besonders wichtig gehalten die osmotischen Gesetze, auf die F. Becker¹⁾ aufmerksam gemacht hat. Lösungen von Carbonaten (und Kohlensäure) und H_2S und Na_2S dringen leichter ins Nebengestein der Gänge, als Lösungen von Au und SiO_2 ; am schwersten Lösungen, die Sulfide enthalten. Die Lösungen haben zuerst das Nebengestein der Gänge zersetzt, wobei CO_2 , K, Ca und S aufgenommen, Na und SiO_2 abgegeben wurde, wodurch aber in den aufsteigenden Lösungen schwere Metalle und Au in Lösung verblieben und die Lösungen so an diesen Substanzen angereichert wurden. Aus diesen Lösungen reich an SiO_2 konnte sich dann durch Temperatur- und Druckänderung, durch Übersättigung die Füllmasse der Gänge bilden.

Als einen speziellen Typus californischer Goldlagerstätten beschrieb W. Lindgren²⁾ das Goldvorkommen vom Pinehill in Nevada Co. in der Nähe des Bear River. Es treten dort Diabas und Diabasporphyrit auf, die nur wenig Gold führen; dann Quarzite, Serpentine und Tonschiefer und metamorphosierte Gabbros, die ab und zu Gold führen. Im Nordwesten finden sich große Granitmassen, die von Dioriten und Gabbros begleitet werden, die fast gar kein Gold führen. Die Spitze des Pinehill besteht aus einem Diabasporphyrit, der nach oben zu fast zur Gänze in Kaolin zersetzt ist. Dieses Zersetzungsprodukt ist erfüllt von kleinen Barytgängen, die Gold enthalten. Kiese fehlen gänzlich, nur Kupfervitriol kommt darin ab und zu vor. Das Gold ist sehr silberreich; ein Teil des Silbers ist als Chlorid enthalten. Die Untersuchung von wasserhellem Baryt u. d. M. ergab, daß kein mechanisch beigemengtes Gold darin enthalten war.

Am Meadow Lake in Nevada Co. finden sich Golderze in Gängen eines Turmalingesteines mitten im Diorit (Granodiorit) nach W. Lindgren.³⁾ Turmalin, Quarz und Epidot bilden zahlreiche Gänge und Adern im Granodiorit, die Erze wechselnder Zusammensetzung bergen (Pyrit, Arsenkies, Magnetkies, Zinkblende, Bleiglanz; stellenweise vorherrschend Cuprit). Am Ausgehenden der Gänge findet sich auch gediegenes Gold; die Erze selbst

¹⁾ F. Becker, Mineral Resources US. 1892, 21.

²⁾ W. Lindgren, Am. Journ. 44, 92 (1892).

³⁾ Derselbe, ebenda 46 (1893); Z. prakt. Geol. 2, 283 (1894).

sind ziemlich reich an Gold. Nach W. Lindgren sind diese Gänge durch Einwirkung von Minerallösungen veränderte und mit Erz imprägnierte Partien des Granodiorites.

In verschiedener Paragenesis hat H. W. Turner¹⁾ Goldvorkommen aus Californien beschrieben. Am Big Bend Mt., Butte Co. besitzt ein Gang (der Pinkstown-Gang), der aus Baryt mit beigemengtem Limonit besteht, geringen Goldgehalt. Der Gang befindet sich in Tonschiefern, die Grünstein und Tuffe enthalten.

An mehreren Vorkommen in Butte, Plumas und Mariposa Co. kommt Gold in Gängen im Talkschiefer vor. Begleitet ist das Gold teilweise von Quarz, teilweise von Talk, Dolomit, Pyrit und Titaneisen. Die Gänge setzen sich in kleine Serpentinmassen fort; die größeren Serpentinstöcke sind frei von ihnen; Serpentin und Talk sind aus Eruptivgesteinen entstanden. Im Tioga Minendistrikt sind die Erze Zinkblende, Pyrit, Kupferkies und Arsenkies, die das Gold führen.

Von den Schiefergesteinen²⁾ Californiens sind die jurassischen „Mariposa-schiefer“ besonders goldreich; die Quarzgänge führen Ankerit, Dolomit, Mariposit, Eisensulfide, Kupfersulfide, Antimonerze und die Tellurerze, Petzit, Calaverit, Tellurgold, Tellursilber, Tellurblei, Altait. Auch in paläozoischen Schiefern und archaischen Glimmerschiefern tritt der Goldquarz auf, selten in Granit. Dafür sind die diabasmetamorphen Grünschiefer, die in den Schiefern vorkommen, reich an Goldquarzgängen.

Aber Gold kommt dort auch in anderen Mineralien, so in feldspatreichen Gängen, teilweise in neugebildetem Albit auf der Shaw Mine, Eldorado Co. und in der Orfino Mine im gleichen Co. vor.

Die Entstehung der Gold-„Pocket“-Lagerstätten im Trinity Co. in Nord-Californien beschrieb O. H. Hersey.³⁾ Dort liegt zu unterst ein diabasähnliches Gestein, das nach unten zu in ein dioritartiges Gestein übergeht; darüber liegen in Wechsellagerung dünngeschichtete schwarze Schiefer und bläuliche Quarzite, die entweder horizontal liegen, oder schwach gefaltet sind. Die Kontaktebene zwischen den grünen Eruptivgesteinen und den schwarzen Schiefern ist der Pockethorizont, der allein goldreich ist, wenn auch etwas Goldquarz im Diabas gefunden wurde. An der Berührungsfläche ist das Gestein halb zersetzt und dunkelgrün gefärbt. Der darüber liegende Schiefer ist tief schwarz. Zwischen dem zersetzten Gestein und dem Schiefer liegt oft eine dünne Quarzschicht, die etwas Gold führt. Die „Pockets“ liegen in der Nähe solcher Stellen, wo Quarztrümmer vom Kontakt aus das zersetzte Gestein durchziehen. Das Gold selbst findet sich in groben und feinen Körnern und Drähten, auch in Klumpen von bedeutender Größe, und ist stets gerundet; es weicht im äußeren ab von dem auf Quarzgängen gefundenen. Nach O. H. Hersey war der Diabas goldhaltig; auch heute noch wurde ein Goldgehalt im Diabas festgestellt und er ist das Muttergestein alles Goldes dieser Lagerstätte. Der Diabas wird von sechs verschiedenen Gangsystemen durchschnitten, von denen aber nur eines Gold enthält. Wo das Gold in Klumpen in den Mandelräumen im oberen Teil der Formation gefunden

¹⁾ H. W. Turner, Am. Journ. **49**, 374 (1895).

²⁾ Derselbe, ebenda **47**, 467 (1894).

³⁾ O. H. Hersey, The American Geologist **24**, 38 (1899). Ref. (von P. Krusch) Z. prakt. Geol. **8**, 143 (1900).

wurde, ist das Gold nach diesem Autor von den zirkulierenden Wässern aus dem Diabas gelöst worden und zusammen mit Quarz in den Hohlräumen abgesetzt worden.

Das Gold ist nun durch zirkulierende Gewässer in den Quarzadern und Mandelräumen angereichert worden. Durch sehr kräftige Denudation der Diabasoberfläche wurde das Gold als schwerster Körper dort angereichert und durch Zerstörung immer tieferer Diabasschichten fortwährend in der Menge vergrößert, besonders da, wo reiche Quarzadern zerarbeitet wurden. Durch spätere Meeresüberflutung in der Jurazeit wurden die Schichten weiter zerstört und das Gold an einzelnen Stellen noch mehr konzentriert und so entstanden die Pockets. Da das Gold in den Pockets gröber ist, als in den Quarzgängen, nimmt O. H. Hersey an, daß das Gold von den Tageswässern teilweise wieder aufgelöst und in unmittelbarer Nähe wieder abgesetzt wurde. Dann aber nimmt er an, daß durch Hitze kleinere Goldkörner zu größeren zusammenschmolzen seien. Diese abnorme Hitze kann lokal durch Reibung, aber auch durch Wirkung von Kontaktmetamorphose entstanden sein.

Einige Goldlagerstätten Californiens sind nach H. W. Turner¹⁾ metasomatischer Entstehung und er stellt eine Anzahl von Verkieselungszonen fest. So ist der Diadem Lode in Plumas County eine ehemalige Dolomit- und Kalkmasse, die auf metamorphem Wege in Quarz und Chalcedon umgewandelt wurde, in denen man noch unveränderte Dolomitpartien findet, auch elliptische Körper wurden gefunden, die verkieselte Reste von Foraminiferen carbonischen Alters darstellen. Die edlen Metalle liegen meistens im Chalcedon. Auch beim Mother Lode ist die Möglichkeit, daß es sich um umgewandelte natronreiche Eruptivgesteinsgänge handelt, nicht ganz ausgeschlossen. Der Bachelor Lode am Nordufer des Inolumne River liegt am Kontakt von Serpentin mit Tonschiefer; daneben befinden sich im Tonschiefer 6—8 Eruptivgänge. Zwischen diesen Gängen liegt eine zermürbte Masse von braunroter Farbe, die von Quarztrümmern durchzogen wird und nach H. W. Turner im Begriffe ist, sich in einen ähnlichen Gang umzuwandeln, wie der Bachelor Lode. Wo die Bestandteile des Eruptivgesteines nicht durch Kieselsäure und Carbonat ersetzt sind, läßt sich Natronfeldspat mit einem anderen verzwillingten Feldspat erkennen. Es handelt sich also um eine teilweise Ersetzung eines normalen Eruptivgesteines durch Kieselsäure und Calcit. H. W. Turner wies durch Analysen nach, daß auf diese Weise allmählich das Eruptivgestein des Moccasin Creek-Ganges in die Füllmasse des Bachelor Lode übergeht. Die Veränderung der Natronfeldspatgänge gelangt sehr selten zu einem vollständigen Ersatz des ursprünglichen Materiales und H. W. Turner bezeichnet solche Lagerstätten als „partiell metasomatisch“.

Auf einer Grube am Digger Creek, eine Meile von Minesville Trinity Co. in Californien fand J. S. Diller²⁾ Gold zusammen mit Calcit, der linsenförmige kleine Massen in einem kohligen, schieferigen Gestein bildet, das einen graphitartigen Harnisch besitzt. Der Calcit ist im Schiefer ganz unregelmäßig verteilt und oft frei von Gold, das aber oft sehr reich im Calcit vorkommt. Quarz findet sich auch im Gestein, aber viel weniger häufig wie Calcit und enthält nur sehr selten Gold. In dem unter diesem metamorphosierten Schiefer

¹⁾ H. W. Turner, Journ. of Geol. Chicago **7**, Nr. 4 (1899). Ref. von P. Krusch, Z. prakt. Geol. **8**, 188 (1900).

²⁾ J. S. Diller, Am. Journ. **39**, 160 (1890).

gelegenen Kalkstein treten große Mengen von Pyrit auf, der teilweise zu Sulfaten und Eisenoxyd zersetzt ist. Nach J. S. Dillers Ansicht stammt das Gold aus dem Kies.

Andere nordamerikanische Goldvorkommen. In einem durch Gänge von Granit und Phorphyrt metamorphosierten grobkristallinen Kalk von Deep Creek in Utah, der Granat, Tremolit, Turmalin führt, beschrieb W. P. Blake¹⁾ Gold in zweierlei Art. In der Nähe von Nieren und Butzen von Buntkupfererz tritt fein verteiltes Gold auf; dann kommt es auch ohne Erzbegleiter in farblosem Tremolit vor und bildet darin grobe Körner und Schnüre — ähnlich wie sonst in Quarzen.

Ein Zusammenvorkommen von Gold und Scheelit beschrieb B. Silliman.²⁾

Eine Stufe der Charity Mine (Idaho) enthält Gold in einem Gemenge von Scheelit und Quarz eingewachsen. Der Scheelit ist derb und besitzt die Farbe von Hessonit. Eine Stufe von der Golden Queen Mine im Lake Co. (Colorado) enthielt ebenfalls kristallinische Goldkörner eingewachsen in Scheelit.

Die Goldlagerstätten in Minnesota, vor allem die des Rainy Lake Distrikts,³⁾ Goldquarzgänge und Linsensysteme hängen wahrscheinlich ebenfalls mit Graniten zusammen.

Über Goldlagerstätten Alabamas berichtete W. B. Phillips;⁴⁾ in der aus Graniten und Gneisen bestehenden Fortsetzung der appalachischen Gebirgskette, namentlich in Schiefen der verschiedensten Beschaffenheit finden sich Quarzgänge, die aber goldarm sind, während das zersetzte Nebengestein goldreicher ist, doch tritt auch hier das Gold stets mit Quarz zusammen auf, woraus W. B. Phillips schloß, daß die kieselsäurereichen Lösungen ihren Goldgehalt in dem porösen Nebengestein und nur zu geringem Teil in den gleichzeitig entstandenen Quarzgängen abgeschieden haben.

Die Goldquarzgänge der Bag-Bai im Südwesten der canadischen Provinz Ontario, die in Granit und einem als „Felsit“ bezeichneten Gestein liegen, sind nur 10—30 cm mächtig, das Gestein ist aber zu beiden Seiten zersetzt und bis ca. 1 m goldführend und enthält ziemlich viel Pyrit. P. Mackellar⁵⁾ hält die Goldabsätze für eine Nachwirkung der Felsit- und Diabasergüsse.

Als Bildung von Lateralsekretion erklärt E. F. Pittman⁶⁾ die Goldlagerstätten von Lucknow bei der Stadt Orange an der Great Western Eisenbahn. Das Au kommt dort mit Arsenkies, Antimon, Antimonit auf Erzgängen in einem Augit-Andesit vor. In der Nähe ist dieses Gestein in Serpentin umgewandelt.

In den Golderzergängen von Cripple Creek in Colorado, die als Erz Tellurgold enthalten, findet sich durch Zersetzung aus diesem entstanden,

¹⁾ W. P. Blake, Eng. Min. Journ. **53**, 253 (1892); Z. prakt. Geol. **1**, 79 (1893).

²⁾ B. Silliman, Am. Journ. **13**, 451 (1877).

³⁾ H. V. Wincell u. U. S. Grant Annal. Rep. the Geol. and Natur. Hist. Surv. Minnesota 1895, 36; Z. prakt. Geol. **5**, 92 (1897).

⁴⁾ W. B. Phillips, Transact. North of England Inst. of Min. and Mech. Engineers 1897; Z. prakt. Geol. **6**, 253 (1898).

⁵⁾ P. Mackellar, Trans. Am. Inst. Min. Eng. 1899; Z. prakt. Geol. **7**, 328 (1899).

⁶⁾ E. F. Pittman, Records geol. Surv. New South Wales **7**, 1 (1900) nach Ref. Z. Kryst. **39**, 177 (1903).

ähnlich, wie im Kalgoorliegebiet freies Gold. Auch dieses Vorkommen¹⁾ steht in Beziehung zum Granit.

In der Gunnison Goldzone in Colorado sind Gold und Golderze ebenfalls an Granite gebunden. Dort kommen Gänge vor, die Jaspis und Opal in Bruchstücken enthalten und eine lockere Breccie bilden, die auch Quarz enthält; in diesen ist das Gold ungemein fein verteilt, äußerlich meist unsichtbar. Auch für diese Gänge, die zu beiden Seiten der Gangzone gekörnten Quarz enthalten, der in einer Tiefe von ca. 30 m durch gediegenen Schwefel ersetzt ist, wird²⁾ an eine frühere fumarolare Tätigkeit gedacht (Steamboat Springs in Nevada).

Von den Goldvorkommen *Brasiliens* sind die Gänge von Passargem 7 km östlich von Ouro preto, der Hauptstadt von Minas Geraës und die von Raposos genetisch am besten studiert. Erstere durch E. Hussak,³⁾ letztere durch G. Berg.⁴⁾

In Passargem handelt es sich um einen goldführenden Kies-Quarzgang vom Typus eines Lagerganges, der aus Quarz, Turmalin, Arsenkies und seltener Pyrit und Magnetkies besteht. Das Liegende ist Glimmerschiefer, zwischen diesem und dem Gang findet sich Kontaktquarzit; das Hangende bildet ein kryptokristalliner Schiefer; während der Quarzit goldfrei ist, enthält der hangende Schiefer etwas Gold. Nach E. Hussak stellt der Quarzgang eine ultrasaure Apophyse des Granites dar, der ganz nahe in einem größeren Massiv auftritt. Man findet die Spuren der Zertrümmerung des liegenden Quarzitschiefers; der Gang bildet Kontaktzonen gegen Hangendes und Liegendes. Das gediegene Gold ist eine sekundäre Infiltration, während die Kiese ursprüngliche Bildungen sind.

In Raposos, östlich von Rio das Velhas, sind in Tonschiefer und Phyllite Itabirit und feinschieferige und grobkörnige Quarzite eingelagert. Die Quarzite besitzen hohen Calcitgehalt und G. Berg glaubt, daß diese Gesteine durch Umkristallisieren eines ursprünglich aus Quarz und Calcit bestehenden Gesteines entstanden sind. Diese Gesteine werden von zwei Diabasstöcken durchsetzt. Die Schichten sind im kleinen stark gefaltet und linear gestreckt. In solchen gestreckten Gesteinspartien finden sich die Erze in Schläuchen. Diese enthalten Quarz und Pyrit und sind allseitig von Schiefer umschlossen. Gold tritt meist nur in verwitterten Partien der Kiese auf. Nach G. Berg stiegen durch die Schiefermassen erzhaltige Lösungen auf, ohne daß sich echte Gänge bildeten. An der Oberfläche erlitten Erze und Gesteine starke Veränderungen; es bildete sich ein stellenweise bis 20 m reichendes lateritisches Zersetzungsprodukt, aus dem das Gold gewonnen wird.

Die Schiefer reichen weiter fort bis in das Gebiet von Morro Velho, wo das Gold mehr an das Vorkommen von Arsenkies gebunden scheint. Freier Kohlenstoff ist als Graphit vorhanden. Vgl. bei Orville A. Derby.⁵⁾

A. Gorceix,⁶⁾ der die Martit genannten Pseudomorphosen nach Pyrit (Limonit, Eisenglanz und Magnetit) aus Minas Geraës beschrieb, spricht die

¹⁾ U. a. E. Skewes, Trans. Am. Inst. Mining Engin. (Colorado Meeting) 1896; W. Cross u. R. A. F. Penrose jr., Ann. Rep. U.S. Geol. Surv. **16**, 13; Z. prakt. Geol. **5**, 98 (1897).

²⁾ A. Lake, Trans. Am. Inst. Mining. Engin. 1896; Z. prakt. Geol. **5**, 100 (1897).

³⁾ E. Hussak, Z. prakt. Geol. **6**, 345 (1898).

⁴⁾ G. Berg, Z. prakt. Geol. **10**, 81 (1902).

⁵⁾ Orville A. Derby, Eng. and Min. Journ. 1902; Z. prakt. Geol. **11**, 111 (1903).

⁶⁾ A. Gorceix, C. R. **90**, 316 (1880).

Ansicht aus, daß das Gold in der Provinz Minas Geraës mit dem Eisenkies in Verbindung steht, und daß dessen Oxydation zu Hämatit die Ausscheidung des metallischen Goldes bewirkt hat. Er fand auch einen Kristall von oktaedrischem Habitus, der zur Hälfte aus Eisenoxyd, zur anderen aus Eisenoxyd und Gold bestand.

Das Gold des Campanha- und São Goncalo-Distrikts in Süd-Minas Geraës, das in zersetztem Gneis auftritt, hält O. A. Derby¹⁾ für einen Absatz aus Lösungen. Ebenso ist nach ihm auf diese Weise das Gold, das dünne Adern in Limonit von Porto Grande bei Sabara im Gebiet von Minas Geraës bildet, entstanden.

Durch Lateralsekretion erklärt W. Möricke²⁾ die Goldlager von *Guanaco in Chile*, die in Quarztrachyt (Liparit) auftreten. Das freie Gold findet sich neben oxydischen Eisenerzteilchen als feine Körperchen eingestreut. Die primäre Natur dieses im gediegenen Zustande vorhandenen Goldes wird dadurch bewiesen, daß feine moosförmige Goldpartikelchen sich in der glasigen Grundmasse neben den noch vollkommen frischen Biotiteinsprenglingen befinden. In tiefen Partien tritt das Gold in Schwefelverbindungen enthalten auf. W. Möricke vertritt für diese Lagerstätte die Ansicht, daß S-haltige Quellen oxydische Eisenerze in Schwefelverbindungen übergeführt haben, die das Gold umschlossen. In den höheren Horizonten ist dann durch Einwirkung der Tageswässer wieder die Umwandlung in Limonit und Hämatit eingetreten. Gold, Eisenerze und die Kieselsäure, welche die Hauptausfüllung der Lagerstätten von Guanaco bilden, finden sich in den nicht in unmittelbarer Nähe befindlichen frischeren Partien des Quarztrachytes in genügender Menge. Das unmittelbare Nebengestein der Goldgänge ist sehr stark zersetzt.

Auf die Wahrscheinlichkeit von wiederholten Ausbrüchen von Kieselsäurelösungen nach der Trachyterruption wies S. H. Loram³⁾ hin, der zwei verschiedene Goldgenerationen im Gebiete von Guanaco unterscheidet. Ein Teil des Goldes befindet sich in den Bruchstücken der Quarzbreccie enthalten, ein Teil in jüngerem Quarz, der oft von Baryt begleitet ist.

Die Mineralien dieser Lagerstätten hat dann E. Kaiser⁴⁾ untersucht und gefunden, daß das älteste Mineral der Baryt ist, jünger ist Gips und noch jünger ist das Gold, das auf Quarz sitzt und niemals auch nur in Spuren im Baryt gefunden wurde; gefunden wurde auch gediegener Schwefel als Zersetzungsprodukt des Pyrites. E. Kaiser denkt an Niederschlag aus Lösungen, die ihren Goldgehalt durch Zersetzung Au-haltiger Kiese erhielten, wobei Schwefel frei wurde.

Nach H. Thiel und H. Müller⁵⁾ gehört die Lagerstätte von Guanaco der jungen Gold-Silbergruppe an. Das Nebengestein ist nach ihnen ein zu den Daciten gehöriges Gestein und das Gold ist kein Auslaugungsprodukt des Goldgehaltes der Nebengesteine, sondern es stammt aus den primären Kupfererzen und dem Pyrit. Es werden Beziehungen zwischen der Vererzung und der Propylitisierung des Dacites aufgestellt. Enargit und Pyrit sind die primären Träger des Goldes. Durch die Oxydationsvorgänge wurden die Au-haltigen Kiese zerstört und metallisches Gold wurde frei. Der große Goldreichtum der

¹⁾ O. A. Derby, Am. Journ. **28**, 440 (1884).

²⁾ W. Möricke, Z. prakt. Geol. **1**, 145 (1893).

³⁾ S. H. Loram, Transact. Am. Inst. Min. Eng. 1899; Z. prakt. Geol. **7**, 424 (1899).

⁴⁾ E. Kaiser, Sitzber. Niederrhein. Ges. f. Nat. u. Heilkunde, Bonn 1899.

⁵⁾ H. Thiel u. H. Müller, Z. prakt. Geol. **21**, 300 (1913).

oberen Lagen stammt zum großen Teile nach H. Thiel und H. Müller aus der derben primären sulfidischen Gangfüllung, die oxydiert wurde, wobei Gold in Lösung ging und auf den verschiedensten Mineralien und Gesteinen sich absetzte (vgl. E. Kaiser, l. c.). Die Anreicherung in der Oxydationszone greift auch sackartig in das Nebengestein.

R. Woakes¹⁾ untersuchte die Espiritu Santo-Goldlagerstätte bei *Santa Cruz de Cana in der Isthmus-Provinz der Republik Columbia in S.-Amerika*. In stark zersetztem Andesit finden sich Spaltensysteme, deren Inneres besteht aus zerbrochenem Andesit, größere und kleinere Bruchstücke, die umgeben sind von konzentrischen Lagen kristallisierter Metallsulfide in der Reihenfolge: Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz und Calcit; im Calcit finden sich öfters Quarzkristalle. Gediages Gold haftet an den Sulfiden und befindet sich auch in deren Innerem. Mit dem Gehalt an Zinkblende und Bleiglanz steigt der Au-Gehalt. Wo Quarz und Kalkspat als Bindemittel überwiegen, ist die Lagerstätte am ärmsten an Gold. Stellenweise sind unregelmäßige Hohlräume mit lockerem Gemenge aller Bestandteile erfüllt und enthalten dann besonders viel Gold. R. Woakes ist der Ansicht, daß die Erzbildung hervorgerufen ist durch Absatz aus Wässern, die in einem Einbruchsschlot im Andesit aus der Tiefe heraufgestiegen sind. In der Umgebung findet sich in zahlreichen Spalten in Andesit nur Ton mit Pyrit und etwas Quarz, aber kein Gold, das nur auf ein verhältnismäßig kleines Gebiet beschränkt ist.

An der Grenze gegen Honduras in Nicaragua am Osthange des Mesa de los Toacas finden sich Goldquarzgänge am Kontakt von dioritischen Gesteinen und metamorphosierten Schiefen.²⁾

Die Goldlagerstätten der *Murchison Range im nordöstlichen Transvaal* werden von H. Merensky³⁾ mit Graniteruptionen in Zusammenhang gebracht. Chlorit-Talkschiefer, Amphibolite und Quarzite, deren Schwefelkies nur einen geringen Goldgehalt besitzt, bergen zahlreiche Eruptivmassen, Grünsteine und Aplite. Die Schiefer sind in Granit eingekeilt. Die Schiefer sind von echten Gängen durchzogen, die als Gangart Quarz (Gangquarz, Zuckerquarz und quarzitishe Massen) und verschiedene Carbonate enthalten. Die Erzführung ist in tieferen Zonen Antimonit, Pyrit und Kupferkies, die goldhaltig sind, und gediegen Gold in grober Ausbildung, in den Teufen über dem Grundwasserspiegel die entsprechenden Carbonate und Oxyde der Erze, Fahlerz und ein höherer Prozentgehalt an Freigold. Das Nebengestein ist thermalmetamorphosiert, und besitzt geringen Goldgehalt. Im Niveau des Grundwasserspiegels findet sich Goldanreicherung. H. Merensky hält dieses Erzvorkommen für eine Kontaktlagerstätte, entstanden durch Metamorphose von kalkhaltigen Zonen, die in den kristallinen Schiefen eingelagert waren; die Nachwirkung von Thermalwässern hat zur Erzanreicherung beigetragen. Er führt diese Metamorphose und die Imprägnation der Schichten mit goldarmen Kiesen auf den Granit zurück, glaubt aber, daß die goldreichen Kontaktlager und die Ausfüllung der Gangspalten als Folgewirkung der jüngeren Grünsteine anzunehmen sind.

Interessant ist die Goldlagerstätte von *Lydenburg in Transvaal*, die u. a.

¹⁾ R. Woakes, Transact. Am. Inst. of Mining Engineers 1899; Z. prakt. Geol. 7, 327 (1899). Vgl. über diese Lagerstätte auch: V. Restrepo, Estudio sobre las Minas de Oro y Plata de Colombia. Englisch 1886 (in New York).

²⁾ C. Dekalb, Eng. Min. Journ. 57, 294 (1894); Z. prakt. Geol. 2, 256 (1894).

³⁾ H. Merensky, Z. prakt. Geol. 13, 258 (1905).

J. Kuntz¹⁾ und P. R. Krause²⁾ beschrieben haben, zu denen neue Untersuchungen von F. W. Voit³⁾ kommen. Nach letzterem sind dort Kalkbänke in Quarz metasomatisch verwandelt worden und er stellt Lydenburg als metasomatische Goldlagerstätte hin. P. R. Krause wies früher darauf hin, daß die goldführenden Quarzflöze häufig in der Nähe des Trapps, der den Dolomit-Kalksteinschichten zwischengelagert ist, erscheinen.

Die oberen Teile der Lagerstätten sind thermal ausgelaugt, kenntlich an den porösen Partien im Quarz.

Über die Goldvorkommen von *Madagaskar* berichtete A. Lacroix,⁴⁾ daß das Gold dort aus Seifen des Gneisgebietes und auf drei Quarzgängen gewonnen wird, daß aber die größten Goldpartien in Laterit, der aus Gneis und Granit entstanden ist, liegen; die Goldkörner sind nicht gerollt. Gold wurde in regelmäßiger Verteilung als Umhüllung und Einschluß von Quarz in einer Stufe von Magnetitquarzit gefunden. Dann wurde ein Stück Biotitgneis gefunden, dessen Quarz, Orthoklas, Oligoklas und Biotit Gold in deutlichen Körnchen und Kristallen bis zu ganz kleinsten Größen enthält, während Pyrit vollständig fehlt. Das Gold dieser beiden Vorkommen ist, wie diese Beschreibung schließen läßt, sicher primär und hängt nach A. Lacroix mit der Eruption der Granite zusammen, deren Einfluß man allenthalben in den Schiefen von Madagaskar nachweisen kann, und die Gold nach anderen Beobachtern enthalten.

Über Goldvorkommen in der durch Zersetzung von Silicatgesteinen, meist Dioriten, entstandenen roten Erde in Madagaskar berichtete auch Del Boca.⁵⁾ Dann führen Gold aber auch Syenite, Amphibolithe und Quarzite. Über das Goldvorkommen von Madagaskar berichtet zusammenfassend auch J. Kuntz.⁶⁾

Goldvorkommen Australiens. J. Don,⁷⁾ der die australischen Goldvorkommen beschrieb, hat Bemerkungen über die Bildung der Goldlagerstätten im allgemeinen gemacht. Er stellt die Wichtigkeit der Verschiedenheit von in oberen Teufen, besonders über dem Grundwasserspiegel — vadoso Region — gelegenen Teilen, und den tiefer liegenden Teilen, fest. Die vadoso Region ist reicher als die Teufe. Wenn man aufsteigende Wässer annimmt, liegt die Erklärung der raschen Druck- und Temperaturänderung nahe der Oberfläche auf der Hand. Ist Lateralsekretion aus dem unmittelbaren Nebengestein anzunehmen, so kann die Anreicherung in der Nähe der Erdoberfläche daher rühren, daß diese Wässer reicher an Sauerstoff sind und die Kiese stärker zersetzt haben. Als Lösungsmittel für Gold können Br, J, Cl, FeCl₃, Ferrisulfat in Betracht kommen. J. R. Don stellte nun Untersuchungen an; in 53 Proben von Grubenwasser aus der vadosen und der tieferen Region wurde kein Brom, nur Spuren von Jod nachgewiesen; Eisenchlorid und Ferrisulfat wurden zwar in vielen gefunden, besonders, wo die Kiese vorhanden sind, jedoch in sehr geringer Konzentration, daß gleich konzentrierte künstliche Lösungen auch nach mehrmonatlicher Einwirkung keine bemerkbaren Mengen von Gold weder aus

¹⁾ J. Kuntz, Z. prakt. Geol. 4, 433 (1896).

²⁾ P. R. Krause, Z. prakt. Geol. 5, 12 (1897).

³⁾ F. W. Voit, Z. prakt. Geol. 16 (1908).

⁴⁾ A. Lacroix, C. R. 132, 95 (1901).

⁵⁾ Del Boca, Réunions de St. Etienne 1897, 221; Z. prakt. Geol. 6, 252 (1898).

⁶⁾ J. Kuntz, Z. prakt. Geol. 18, 249 (1910).

⁷⁾ J. R. Don, Trans. Am. Inst. Mining Engineers 1897. Referat von A. Schmidt, Z. prakt. Geol. 6, 857 (1898).

feinverteiltem Metall noch aus goldhaltigem Kies aufnehmen. Chlor kann auf derartigen Lagerstätten entstehen, indem bei der Umwandlung von Kiesen in Sulfaten Schwefelsäure frei wird, die auf die in den Wässern vorhandenen Chloride einwirkt, wobei HCl entsteht, die mit höheren Manganoxiden Chlor erzeugt. Manganoxyside sind nach J. Don in der vadosen Zone viel verbreitet und manchmal in der Nähe der Quarzgänge angehäuft. Alle Grubenwässer Australiens, die J. Don untersuchte, enthielten Chloride, die meisten enthielten auch freie HCl. Wenn man die Wässer länger der Luft aussetzt, so oxydiert sich gelöstes Ferrosulfat unter Freiwerden von Schwefelsäure und Vermehrung von HCl, weshalb frisches Grubenwasser wegen des Gehaltes an Ferrosulfat Goldlösungen fällt, nach längerem Stehen an der Luft aber dasselbe Wasser bei Gegenwart von Manganoxiden Gold löst. Solche Wässer sind imstande, Gold aus dem Gestein auszuziehen und in den Lagerstätten wieder abzusetzen. J. Don fand im innersten Teil alter Grubenhölzer, wohin nicht so leicht eine mechanische Einschwemmung dringen konnte, einen kleinen Goldgehalt. Auch der Nachweis, daß das Gold der höheren Regionen einen durchschnittlich höheren Feingehalt besitzt, deutet auf erfolgte Auslaugung. J. Don fand durch zahlreiche Untersuchungen des Nebengesteines in der vadosen Region in verschiedener Entfernung von den Goldgängen, daß hier das Gold nicht so sehr, wie in der Tiefe nur in der Nähe der Gänge sich findet, sondern daß es hier viel allgemeiner verbreitet und häufiger ist.

Aus zahlreichen Versuchen, die er ausführte, ergab sich, daß die Edelmetalle von Australien und Neuseeland in den Nebengesteinen der Lagerstätten und den davon entfernteren Silicatgesteinen nicht in Silicatmineralien, sondern stets nur in Sulfiden vorkommen. Schwarze und weiße Glimmer aus Gneisen und Graniten, Hornblenden aus Syenit und Andesit, Pyroxen aus Andesit, Magnetit aus Chloritschiefer, Hornblendeschiefer, Phonolith und Basalt aus neuseeländischen Lagerstätten ergaben kein Gold. Das gleiche negative Resultat ergaben ähnliche Proben aus Victoria. Unter 47 Gesteinsproben enthielten 9 Sulfide und von diesen enthielten Gold: 1000 g Glimmerdiorit aus Neuseeland ergaben 4,9 g Pyrit mit 0,002 g Au; 1000 g Granit mit Kiesader aus der Provinz Westland, Neuseeland enthielt 28,9 g Arsenkies und Magnetkies, die 0,0002 g Au enthielten; 1000 g aphanitischer Diorit (stark zersetzt) des Gympie-Goldfeldes in Queensland ergaben 42,7 g Pyrit und Bleiglanz mit 0,0001 g Gold.

F. Beyschlag und P. Krusch¹⁾ beschrieben die Entstehung der Goldgänge von *Donnybrook am Preston River in Westaustralien*. Die Gänge treten in Sandsteinen und Tonschiefern auf, die in der Nähe der Gänge stark zersetzt und verwittert sind. Die Gangfüllung besteht aus Chalcedon und Quarz, die oft dicht miteinander verwachsen sind, bald lagenförmige Massen bilden, bei starker Zersetzung aber zu Pulver zerfallen sind. In dem letzteren Falle ist das gediegene Gold in dendritischen mit freiem Auge sichtbaren Formen enthalten. Die Sandsteine sind von den Gängen aus mit Kieselsäure imprägniert und die Gangmasse verkittet Bruchstücke des Nebengesteines. Die Entstehung der Gangfüllung wird auf heiße Quellen zurückgeführt, die mit Eruptivgesteinen in Beziehung standen, denn Hornblendegranit, Diorit und Diabas befinden sich nicht allzu ferne, wenn auch keine direkten Beziehungen abgeleitet werden könnten. Die Lösungen enthielten SiO_2 und gleichzeitig das Au und Fe, da Gold, Chal-

¹⁾ F. Beyschlag u. P. Krusch, Z. prakt. Geol. 8, 169 (1900).

cedonquarz, Pyrit in der Gangfüllung innig verknüpft sind. Die SiO_2 wurde zuerst als Gemenge von Chaledon und Quarz, dann in den entstandenen Klüften nur als Quarz ausgeschieden. Gold wurde z. T. gleichzeitig mit dem Pyrit abgesetzt. Also eine Erklärung, die voll und ganz mit den Versuchen von E. Hatschek und A. L. Simon (vgl. S. 246) übereinstimmt.

Die Teile des Ganges, die über dem Grundwasserspiegel liegen, sind teilweise umgelagert und ausgelaugt worden; dadurch wurde die mehrlagige Quarzbildung erhalten.

In Westaustralien, in den *Goldfeldern im Gebiete der Stadt Kalgoorlie*,¹⁾ ist das gediegene Gold durch Umwandlung aus Tellurverbindungen entstanden. Diese Tellurerze gehören zu den interessantesten Vorkommen dieser Mineralgruppe; gefunden wurden in den primären Zonen Calaverit, Krennerit, Sylvanit, Petzit, Hessit, Altaït, Coloradit, dann eine als Coolgardit bezeichnete neue Tellurverbindung, die aber später von L. J. Spencer¹⁾ als irrtümlich bezeichnet wurde. Am häufigsten ist Calaverit, Petzit und Coloradit, die anderen sind sehr selten. Daneben treten Sulfide von Eisen, Blei, Zink, Quecksilber, Antimon, Arsen und Wismut auf. In den oberen Schichten sind diese Mineralien zerstört und das Gold tritt dort ausschließlich als Freigold auf, während es in den primären Zonen sehr selten ist. Es bildet sich auch nach P. Krusch eine Zementationszone durch Auflösen und Wiederabsatz von Gold. Die Erstreckung der Grenze der primären und der Oxydationszone ist eine sehr wechselnde.

Die Gänge sind an das Auftreten von Amphiboliten gebunden. Es liegen Quarzgänge vor, die nach P. Krusch nur selten einfache Spaltenausfüllungen sind, sondern Trümmerzonen bilden, von denen aus eine Imprägnation und Verdrängung des Nebengesteines erfolgte.

Die Ausfüllung der Gänge besteht hauptsächlich aus Quarz, der nur wenig Carbonate und die Golderze enthält. Sehr häufig ist Verwachsung von Gold und Tellurgold, die von P. Krusch für primäre Bildung gehalten wird.

In den sekundären Zonen zeigt das Gold besondere Ausbildungsformen: Mustard-Gold; matt, gelbbraun, erdig, überzieht teils als feine Haut Klüffflächen der Gesteine oder bildet kleine Klümpchen, die oft lose in größeren Hohlräumen liegen; es ist sekundär chemisch umgelagert und scheint diejenige Form des natürlichen Goldes zu sein, die am ähnlichsten dem im Laboratorium aus Goldlösungen ausgefällten Golde ist. Das Sponge-Gold, das lose, schwammige Massen bildet, ebenfalls in Hohlräumen gefunden wird, aber aus glänzenden kleinen Kriställchen besteht. Sie stellen die reinste natürliche Goldart dar, da es bei der Analyse 99,91% Au und 0,09% Ag ergab. Es wurde nach P. Krusch auf sekundärem Wege gebildet, doch dürfte es langsamer aus seiner Lösung ausgefallen sein. Das Flake-Gold überzieht Klüfte mit außerordentlich dünnem Überzug und gleicht dem elektrolytisch erhaltenen Gold, wenn man einen Gegenstand in die Goldlösung einhängt. Diese für den Kalgoorlie-Distrikt charakteristische Ausbildungsform des Goldes, die man auf keiner Lagerstätte wiederfindet, deutet nach P. Krusch auf ein besonderes Lösungsmittel hin, das in innigster Beziehung zum Tellur (bzw. Selen, das das Tellur in den erwähnten Tellurerzen öfters vertritt) stehen dürfte. Daneben kommt aber viel seltener das Gold in der sekundären Zone

¹⁾ P. Krusch, Z. prakt. Geol. 11, 321 und 369 (1903). — H. C. Hoover, Am. Inst. of Min. Eng. 28 (1898).

in der in der primären Zone auftretenden Form, als Blech, Draht oder kleiner Klumpen in innigster Gesellschaft mit Tellurgold vor. Ein Teil des Goldes dieser Zone ist auch im Schwefelkies enthalten. Das Gold ist teils silberarm, teils silberreich und P. Krusch erklärt dies dadurch, daß die Minerallösungen von einem Fällungsmittel gefällt wurden, das die Eigenschaft besaß, Gold leichter aus seinen löslichen Verbindungen zu fällen, als Silber, z. B. Eisenoxydulsalze, Sulfide. Da Ag, Au, S und Fe zu gleicher Zeit zum Absatz kamen, so waren sie auch in der die Spalten erfüllenden Minerallösung vorhanden.

Das Auftreten des Goldes in tieferen (primären) Partien erklärt H. C. Hoover dadurch, daß Lösungen einen Teil des gediegenen Goldes, das in den obersten Partien durch Zersetzung der Tellurgolderze entstand, aufgelöst und in größerer Tiefe wieder abgesetzt haben. Diesem Anreicherungs Vorgang von oben nach unten entspricht auch das Zurücktretten des freien Goldes mit der Tiefe.

In einer kurzen Notiz, in der W. Möricke¹⁾ die Tellurgoldlagerstätten von Kalgoorlie (Westaustralien) und Cripple Creek (Colorado) vergleicht und auf die Möglichkeit, die Goldablagerung mit granitischen Gesteinen in Zusammenhang zu bringen, hinweist, spricht er die Meinung aus, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die Goldquarzgänge überhaupt Auslaugungsprodukte kieselsäurereicherer Gesteine und Absätze heißer Quellen darstellen, und daß ihre Entstehung auf ähnliche Weise zustande gekommen sei, wie die Bildung des Erzvorkommens bei den Steamboat Springs in Nevada.

Nach T. A. Rickard²⁾ ist die Ursache für die Entstehung der Goldquarzriffe von *Bendigo in Victoria* im Meerwasser zu finden. Diese Riffe sind nach E. F. Pittman³⁾ dadurch entstanden, daß silurische Sandstein- und Schieferschichten durch Zusammenschiebung gefaltet und aufgeblättert wurden und in die so gebildeten Hohlräume später Goldquarz abgelagert wurde. In der Nähe befindet sich Granit (Quarzmonzonit). Nach E. J. Dunn⁴⁾ haben sich die Hohlräume unter Mitwirkung der Kristallisationskraft der Mineralien erweitert. Die Goldquarzgänge führen Calcit, Magnesit und Siderit meist an den Salbändern der Gänge; Pyrit und Arsenkies treten auf. Gold ist grobkörnig im weißen, glasähnlichen Quarz vorhanden. Die Quarzlager sind am Außenrande öfter graphitisch. T. A. Rickard schließt aus der dünnen Schichtung, der gleichförmigen Beschaffenheit über große Flächen, aus dem Fehlen von Konglomeraten und Breccien, aus dem Vorhandensein von Wellenfurchen, daß diese Gesteine in flachen ruhigen, sich allmählich senkenden Meeresbecken abgelagert wurden. Durch die Gold niederschlagende Wirkung von wesentlichen organischen Stoffen wurde der Goldgehalt vermehrt. Vgl. auch bei W. Lindgren⁵⁾ und J. R. Don⁶⁾

W. H. Weed⁷⁾ beschrieb eine goldführende Ablagerung heißer Springquellen von der *Mount Morgan-Goldmine in Queensland*. Den oberen Teil eines Hügels bildet ein mit goldführendem Hämatit imprägnierter Kieselsinter. Das umgebende Gestein ist blaugrauer Quarzit, der zu einer Reihe gestörter

¹⁾ W. Möricke, Z. prakt. Geol. 5, 347 (1897).

²⁾ T. A. Rickard, Transact. Am. Inst. Min. Engin. 1893; Z. prakt. Geol. 2, 202 (1894).

³⁾ E. F. Pittman, Record. Geol. Surv. of N. S. Wales 1892, 1894; Eng. Min. Journ. 55, 199 (1893); Z. prakt. Geol. 1, 295 (1893).

⁴⁾ E. J. Dunn, Report on the Bendigo Goldfields, Dep. of Min. Melbourne 1893.

⁵⁾ W. Lindgren, Econ. Geol. 1 (1905).

⁶⁾ J. R. Don, Transact. Am. Inst. Mining Engin. 1897; Z. prakt. Geol. 6, 357 (1898).

⁷⁾ W. H. Weed, Am. Journ. 42, 166 (1891)

Schichten der Carbon- oder Permzeit gehört und die durchbrochen sind von eruptiven Gesteinen, vor allem Rhyolith und Diorit. Kieselsinter liegt an den Gehängen des Hügels, dort, wo er gewöhnlich kein Gold führt, während die Sintermasse, die den Gipfel und den Kern des Hügels bildet, mit braunem goldhaltigen Eisenerz imprägniert ist. Der Sinter selbst ist ein schaumiges, zelliges Gestein, das auf dem Wasser schwimmt wie Bimsstein, und er besteht, wie die Analysen zeigen, aus reinem Opal (siehe Bd. II, 1). Auch in der Form eines Stalaktiten fand sich der goldhaltige Hämatit im Sinter.

Die Goldlager von *Peak Hill in West-Australien* sind Dioritschiefer von Gold enthaltenden Quarzgängen durchzogen. Die Basis dieser Gesteine bilden Gneise und Granite. Die Dioritschiefer sind stark zersetzt, in unmittelbarer Nähe der Gänge fast ganz in Kaolin umgewandelt und sind dort auch reich an Gold. Der Schiefer ist von einer Breccie überlagert, die oft Gold enthält. Nach Frank Reed¹⁾ sind diese Lagerstätten durch Hervorbrechen von goldführenden Thermen auf Bruchstellen des Diorites, der durch Druck in Schiefer verwandelt ist, entstanden.

Nach J. B. Jacquet²⁾ kommt das Gold in der *Grassy Gully-Grube im Yalwal-Gebiet in Neu-Süd-Wales* in einem entglasten vulkanischen Glas vor, das chalcedonähnlich ist und durch Quetschung des Gesteines und nachheriges Eindringen verkieselnder und goldführender Wasser entstanden sein soll.

E. F. Pittman³⁾ beschrieb die Lagerstätten des Goldreviers von *Lyndhurst in Neu-Süd-Wales*. Dort kommt das Gold in Schwefel-Arsenerzen als Imprägnation in Lagern eines verhärteten Gesteines vor, das zwischenliegende Tonablagerungen besitzt. Die Erze befinden sich in der Nähe von Dioritgängen. Diese das Gold enthaltenden Schichten hält E. F. Pittman für verhärtete Tuffe, die zusammen mit den Tonen während einer Periode beständiger eruptiver Tätigkeit in Wasser abgesetzt wurden. Von den Erzen selbst glaubt er, daß sie erst später nach der Dioritintrusion eingeführt wurden.

Die Lagerstätte von Witwatersrand in Transvaal.

Einen eigenartigen Lagerstättentypus stellen die goldhaltigen Konglomerate des Witwatersrandes in Transvaal dar. Dort befindet sich das Gold z. T. in gerundeten Körnchen, als eine Art fossiler Seifen; auch ist öfter das Gold nur im Bindemittel vorhanden; dann ist in genetischer Beziehung die Frage zu entscheiden, ob das Gold gleichzeitig mit den Konglomeraten verkittet, oder später ausgeschieden und von außen zugeführt wurde. In den Konglomeraten, die das Gold in Form von Geröllen enthalten, ist es nur als gediegenes Gold zu finden, im Bindemittel ist das Gold vielfach im Pyrit vorhanden, und Freigold wird seltener.

In den oberen Horizonten ist der Goldreichtum oft ein ziemlich großer und dies kann als eine Zementationszone erklärt werden. In der Tiefe (primäre Zone) ist der Goldgehalt großen Schwankungen unterworfen und man kann nicht mit Sicherheit schließen, da die Produktionsdaten sehr verschieden sind, ob nach der Tiefe zu eine Verarmung eintritt.

¹⁾ Frank Reed, *Transact. North of England Inst. of Min. and Mech. Engin.* 1897; *Z. prakt. Geol.* **6**, 254 (1898).

²⁾ J. B. Jacquet, *Records geol. Surv. New South Wales* **7**, 17 (1900). *Ref. Z. Kryst.* **39**, 177 (1903).

³⁾ E. F. Pittman, *Records geol. Surv. New South Wales* **7**, 9 (1900); nach H. L. Bowmanns *Ref. Z. Kryst.* **39**, 177 (1909).

Die Erklärung der Entstehung dieser Lagerstätten — bezüglich aller geologischen Fragen sei auf die Lehrbücher der Lagerstättenlehre von Stelzner-Bergeat und von Krusch-Beyschlag-Vogt verwiesen — hat die größten Schwierigkeiten gemacht und die Meinungen sind vielfach geteilt. Manche Ansichten beruhen auf falschen Beobachtungen oder sind zu Zeiten gemacht, wo umfassende Beobachtungen noch nicht möglich waren. So hat J. H. Hatch,¹⁾ dem wir vielleicht das eingehendste Studium des Witwatersrandes verdanken, die Konglomerate in einer frühen Studie als aus Quarzadern herkommend erklärt, die aber nicht die primäre Goldlagerstätte war, weil das Gold nur im Bindemittel und nicht im Gerölle vorkäme, welche Behauptung unrichtig ist.

Die Konglomerate selbst werden von den meisten Forschern als Brandungsbildung angesehen.

Von den Forschern, die das Gold ebenfalls als sedimentäre Bildung auffassen, sei E. Cohen²⁾ hervorgehoben, dem sich andere Forscher anschlossen, die aber in der Minderheit blieben. Sie nahmen vielfach eine spätere chemische Umlagerung des Goldes an, das aber ursprünglich als Seifengold ausgeschieden worden war; so denkt J. W. Gregory³⁾ in neuerer Zeit an eine marine Seifenbildung und daß der Pyrit durch Umwandlung von vorgebildetem Magneteisen entstanden sei. Sehr klar — in der Literatur anscheinend zu wenig beachtet — hat schon viel früher W. Möricke die Verhältnisse dargelegt.

Nach W. Möricke⁴⁾ gehören die ursprünglichen Goldlagerstätten von Transvaal zu seiner Gruppe 1 (S. 244). Die Goldquarzgänge liegen in z. T. metamorphisierten Schiefen, die auf Syeniten, Graniten und Gneisen lagern. Gold kommt auch in Kontaktgängen zwischen diesen Schiefergesteinen und dem darunterliegenden Graniten vor, und dort finden sich nicht selten sehr goldreiche Nester. Im Lydenburger Distrikt ist der ganze Gneis (der der Kopiealleen) goldführend und abbauwürdig.⁵⁾ Das Gold findet sich dort aber auch im Konglomerat des Witwatersrand, das in großer Ausdehnung zwischen rötliche Sandsteine eingelagert ist und aus größeren und kleineren Quarzgeröllen, die durch ein arkoseartiges Bindemittel, das nach E. Cohen⁶⁾ auf Granit und Gneis zurückzuführen ist, besteht. Die Unterlage besteht zum größten Teil aus Gneis und Granit. Im Witwatersrand kommen noch zahlreiche mehr oder weniger basische Eruptivgesteine (Diorite, Diabase, Basalte) vor, welche die geschichteten Gesteine und auch die Konglomerate vielfach in Gängen durchsetzen. Das Gold selbst findet sich fast ausschließlich in den Konglomeraten, in den Quarzgeröllen und im Bindemittel. Dieses Konglomerat ist aus der Zerstörung der unterliegenden Granite und Gneise und aus den goldführenden Quarzgängen dieser Gesteine entstanden. Das Gold der paläozoischen Konglomerate des Witwatersrand unterscheidet sich von allen übrigen ähnlichen Vorkommen dadurch, daß es nicht ausschließlich als Freigold, sondern auch in Kiesen vorkommt, wenn auch nur in größerer Tiefe, wo das gegen die Oberfläche zu rötlich oder bräunlich gefärbte Konglomerat, das dort nur Freigold führt, eine grünlichgraue Farbe annimmt und zuweilen alles gediegene

¹⁾ J. H. Hatch, Rep. Brit. Assoc. 1895, 617; Z. Kryst. **28**, 217 (1897).

²⁾ E. Cohen, Mitteil. d. nat. Ver. f. Neuvorpommern und Rügen 1887. Ref. N. JB. Min. etc. 1889, I, 113.

³⁾ J. W. Gregory, Bull. Inst. Min. Met. London 1907.

⁴⁾ W. Möricke, Z. prakt. Geol. **1**, 143 (1893).

⁵⁾ Knochenhauer, Die Goldfelder in Transvaal 1890, 23.

⁶⁾ E. Cohen, N. JB. Min. etc. 1889, I, 113.

Gold verschwindet und nur mehr Kiese auftreten. Das sind Verhältnisse, die denen der ursprünglichen Goldlagerstätten entsprechen.

Dagegen, daß das Gold aus diesen Gründen erst später in die Konglomerate gelangt sei, hat sich zuerst Schenk¹⁾ gewendet und bemerkt, daß dann das Gold auch in den darunter, dazwischen und darüber liegenden Sandsteinen zu finden sein müßte.

Die Bildung der Kiese steht nach aller Wahrscheinlichkeit, worauf Gibson²⁾ hindeutet und W. Möricke darlegt, mit den Ausbrüchen der zahlreichen dortigen Eruptivgesteine im Zusammenhange, indem gleichzeitig damit solfatäre Gewässer auf das ursprüngliche in gediegenem Zustande in den Konglomeraten befindliche Gold, wie es W. Möricke für das Vorkommen von Guanaco (siehe S. 260) annimmt, einwirkten und mit schon vorhanden gewesenen oxydischen Eisenerzen in Pyrit umwandelte. Derartige warme Quellen, die Schwefelwasserstoff enthalten, dringen noch heute nach Knochenhauer³⁾ in der Nähe dieser Eruptivgesteine empor. Das grüne Konglomerat des Witwatersrand entspricht nach W. Möricke dem ebenfalls mit goldhaltigem Pyrit erfüllten, zu Grünstein umgewandelten Trachyt von Guanaco. Später wurden die Kiese der oberen Horizonte an beiden Orten durch die von oben nach unten dringenden Gewässer wieder zersetzt und das Gold frei, worauf die rötlichbraune Farbe der oberen Konglomeratschichten hindeutet.

Die Frage, ob das Gold in den Konglomeraten marinen Ursprungs sei, wird von W. Möricke nicht behandelt.

Gegen die Bildung als marine Seifen hat sich in neuer Zeit u. a. P. Krusch⁴⁾ gewandt und darauf hingewiesen, daß bei marinen Seifen (z. B. denen von Cape-Nome) das feine Quarzmaterial überwiegt, während im Witwatersrandkonglomerat die Gerölle vorherrschen. Die marinen Goldteilchen sind durch die Einwirkung des Meerwassers zerfressene ehemalige Geröllchen, so daß das Meerwasser im allgemeinen auflösend und nicht goldabsetzend wirkt.

Daß das Gold eine andere Beschaffenheit hat, als sie transportierten Goldteilchen zukommt, stellte schon G. F. Becker⁵⁾ fest und er nahm daher eine nachträgliche Umlagerung des Seifengoldes an. Gold kommt, wenn auch selten, tatsächlich in den Geröllen selbst vor. Seifen von Gold und Pyrit mariner Natur seien in feinverteiltem Zustande abgelagert worden und dann durch eine gänzliche oder teilweise Umkristallisation in den heutigen Zustand gekommen. Dagegen spricht vor allem der Umstand, daß der sehr reichlich enthaltene Pyrit namentlich in den tieferen Partien der Konglomerate stets vollkommen frisch erhalten ist; überhaupt ist die Annahme von Pyritseifen, da Pyrit ein sehr sprödes Mineral ist und von den begleiteten Quarzen hätte fein zermahlen werden müssen, recht gewagt. Der Transport auf weite Strecken — die Golderzgänge Transvaals, die als Ursprungsmaterial angesehen werden könnten, sind mehrere 100 km weit entfernt — ist bei Pyrit vollkommen ausgeschlossen. Man müßte höchstens eine Umkristallisation auch des fein verriebenen Pyrites annehmen, was G. F. Becker auch in der Tat tut.

¹⁾ Schenk, Verh. nat. Ver. Bonn **47**, 70 (1890).

²⁾ Gibson, Quart. Journ. geol. Soc. London **48**, 429 (1892).

³⁾ Knochenhauer, l. c. 19.

⁴⁾ P. Krusch, in Krusch-Beyschlag-Vogt: Die Lagerstätten der nutzbaren Minerale und Gesteine; Stuttgart **2**, 646 (1913).

⁵⁾ G. F. Becker, Bull. geol. Surv. U.S. **18**, 153 (1896/97). Ref. Z. prakt. Geol. 1898, 212.

Am häufigsten vertreten wird heute die Theorie der nachträglichen Goldimprägation, obwohl auch gegen sie Bedenken vorliegen. Sie wird gewöhnlich in Zusammenhang mit den basischen Effusivgesteinen gebracht, welche die Konglomerate vielfach durchbrechen. Bei dieser Theorie muß auch eine Pyritzufuhr angenommen werden. Dafür spricht auch das Vorkommen von schaligen Pyritkonkretionen, die deutlich sekundären Charakter zeigen.

Hauptvertreter dieser Theorie waren K. v. Kraatz¹⁾ und Alb. Krause,²⁾ in neuester Zeit vor allen F. H. Hatch.³⁾ Letzterer hat auf Grund mikroskopischer Untersuchungen gefunden, daß sehr kleine Goldteilchen auf Schwefelkies aufgewachsen sind. In den Gruben, die Graphit enthalten, bildet Gold öfters eine Kruste auf dem Graphit. Gold ist danach jünger als Pyrit und Graphit und die beiden letzteren können nach F. H. Hatch ausfällend auf die Goldlösungen gewirkt haben. Daß Pyrit als frühere Imprægation anzunehmen sei, war schon vor F. H. Hatch bekannt. Das Fehlen des Goldes in den Quarziten und quarzitischen Sandsteinen wird dadurch erklärt, daß die Poren im Konglomerat größer sind. Das ist eine äußerst unbefriedigende Erklärung dieser wichtigen Tatsache der Goldverteilung, auf die schon W. Möricke hingewiesen hat und die ganz entschieden gegen die Imprægationstheorie spricht. Auch der größere Goldgehalt längs einiger Diabase, der von J. Kuntz⁴⁾ beobachtet wurde, aber auch schon früher von den Anhängern dieser Theorie hervorgehoben wurde, ist nach den Untersuchungen anderer in keiner Weise durchgreifend. Auch die angeführte Tatsache, daß steiler aufgerichtete Partien, die gestörteren Teile der Lagerstätte goldreicher sind als die flacher liegenden, ist nach anderen Untersuchungen nicht als allgemein gültig anzusehen, so daß diese Theorie recht wenig begründet erscheint.

F. H. Hatch⁵⁾ hat zusammenfassend folgende Bildungsabschnitte unterschieden:

Sedimentation des groben und feinen Materials durch Denudation der archaischen Formation. Verfestigung der Quarzgerölle zu Konglomeraten und Quarziten durch Zementation mit Kieselsäure. Einsinken der früheren Sedimente bis zu bedeutenden Tiefen und Bildung von Chloritoid aus tonigen Substanzen. Hebung der Lager und gleichzeitige Faltung und Zerteilung durch Verwerfen usw. Injektion der Eruptivgesteine und gleichzeitige Bildung von Pyrit und Graphit und Eindringen von Gold durch Thermalwässer. Ersetzung von Quarz durch Pyrit und Calcit mit erneutem Ausfällen von Gold. Zersetzung von Pyrit in der Oxydationszone, wobei das im Kies eingeschlossene Gold frei wurde.

W. H. Penning⁶⁾ hat eine Präzipitationstheorie aufgestellt, die manche Anhänger gefunden und Erweiterungen erfahren hat. Danach war das Gold während der Konglomeratbildung in Lösung, aus der es sich dann zwischen die Gerölle abschied. Diese Ansicht hat auch A. Stelzner⁷⁾ vertreten und

¹⁾ K. v. Kraatz, Z. prakt. Geol. 1896, 185.

²⁾ Alb. Krause, Z. prakt. Geol. 1897, 12.

³⁾ F. H. Hatch, Quart. Journ. London 1898, 54; The aurifer. Conglom. Witwatersrand Min. and Scientific Press (London and S. Francisco) 1911.

⁴⁾ J. Kuntz, J. Trans. geol. Soc. South Afrika 1896, 118.

⁵⁾ F. H. Hatch, nach Krusch-Beyschlag-Vogt, l. c.

⁶⁾ W. H. Penning, Quart. Journ. 41, 569 (1885).

⁷⁾ Stelzner-Bergeat, Lagerstättenlehre 1, 383.

vor ihm L. de Launay.¹⁾ Nach dieser Ansicht ist das Gold der Gerölle eine sekundäre Imprägnation, und es hat sich ursprünglich nur in dem Zement der Konglomerate das Gold gebildet. L. de Launay fand bandförmige Anordnung des Pyrites, was auf eine schichtige Absonderung des Erzes schließen läßt. Auch nach ihm sind Gold und Pyrit anderer Herkunft als die Gerölle und die Erze an Ort und Stelle gebildet. Er nimmt rein syngenetische Entstehung an; das Gold ist auch nach ihm während der Ablagerung der Konglomerate ausgefällt worden und mit den Quarzgeröllen hin und her gerollt und gemischt mit ihnen abgelagert worden. Die Sandsteine enthalten deshalb kein Gold, weil es mitsamt dem Pyrit als schwere Bestandteile mit den größeren Geröllen konzentriert wurde.

In neuerer Zeit hat F. W. Voit²⁾ die Präzipitationstheorie verteidigt und vor allem sich gegen das hypothetische reiche Hinterland gewandt, da ältere Gold-erzlagertstätten in Südafrika recht vereinzelt und relativ sehr arm sind. Gegen die epigenetische Natur spricht nach F. W. Voit u. a. die Abwesenheit von Zufuhrkanälen in den Randkonglomeraten. Die Diabasgänge haben nach zahlreichen Beobachtungen keinen Einfluß auf die Goldführung der Konglomerate; es ist erwiesen, daß, wenn die Diabasgänge hydatogene Nachschübe erhalten haben, so traten sie in keine Beziehung mit den Konglomeraten. Auf der Ferzeira ist ein reicher Quarzgang als Begleiter des Diabases aufgetreten, wobei das Gold nur an den Quarzgang gebunden war und der Quarzgang absolut nicht in die Konglomerate eingedrungen war. Auch finden sich Quarz-lagerungen, sehr reich an Gold, in der Nähe der Konglomerate mitten in den Quarziten, ohne daß die Konglomerate einen Wechsel in der Goldführung aufweisen. Die sog. größere Porosität (siehe S. 269) der Konglomerate gegenüber dem Quarzit hatte somit gar keinen Einfluß auf die Erzimprägnation. W. Voit weist übrigens darauf hin, daß auch Quarzite, wenngleich in recht geringen Mengen, Gold enthalten, ebenso auch Schieferbänder. Von größter Bedeutung aber ist nach W. Voit das Vorhandensein von reichlichen Goldmengen in dem Pyritic-Band, das an einigen Stellen das Konglomerat ersetzt und im wesentlichen eine Pyrit-Quarzschicht darstellt. An Stücken dieses Pyritbandes sieht man, daß Quarzit- und Pyritschichten sich deutlich voneinander abheben und miteinander wechsellagern und wie die scharf voneinander getrennten Schichten auf große Entfernung sich gleichbleiben. W. Voit hebt hervor, daß man sich das Gebundensein des Goldes an diese massenhaften, z. T. nur 1 mm dünnen, dann wieder 5 cm dicken Pyritbänder in einem gleichmäßig körnigen, ganz dichten Quarzit keinesfalls durch eine selektive Imprägnation erklären könnte. Den besten Beweis, daß das Gold bereits bei der Ablagerung der Schichten in dieselben eindrang, erblickt F. W. Voit in eigenartigen Kanälen, die rechtwinkelig zur Streichrichtung der Konglomerate in diesen Rinnen eingegraben sind, angefüllt mit Material aus dem Hangenden. Darin finden sich Konglomeratfragmente, die identisch sind mit einem anderen, in einem höheren Horizonte befindlichen Konglomerat. Das Gold war also schon in den Konglomeraten, als der Kanal gebildet wurde. Nach der Infiltrationstheorie hätten die Lösungen, die von den Zufuhrkanälen aus eindringen, jedenfalls an dem undurchlässigen Quarzitkanal haltmachen müssen.

¹⁾ L. de Launay, Ann. de mines **19**, 102 (1891).

²⁾ F. W. Voit, Monatsh. Dtsch. geol. Ges. **60**, 107 (1908).

Für die Goldzufuhr denkt F. W. Voit an akzendierende Minerallösungen, die während der Sedimentation der Schichten an die Erdoberfläche drangen. Aus zahlreichen Beobachtungen, namentlich dem Vorkommen von kohligem Substanzen (auch im Pyritband) kommt W. Voit zu dem Schlusse, daß pflanzliche Stoffe vorzugsweise an die Bildung der Konglomerate geknüpft waren und als ausfallende Agenzien wirkten. Kohle selbst ist goldhaltig und es gibt Vorkommen mit bis zu 6,36 g Au per 1000 kg Kohle. Die Hangend- und Liegendschichten der Flöze sind völlig steril. In Übereinstimmung damit, daß Gold in so reichen Mengen in Kohle vorhanden sein kann, macht W. Voit das Vorhandensein des Goldes von kohligem Substanz, die in den Konglomeraten des Witwatersrandes hauptsächlich an die Konglomerate gebunden zu sein scheint, allein abhängig. Erst lange nach der Sedimentation der Witwatersrandformation wurden die Schichten einer starken Metamorphosierung unterworfen, bei der auch der Metallgehalt der Konglomerate eine Umsetzung innerhalb seines ursprünglichen Absatzgebietes erfuhr.

Gegen die Ausführungen von F. W. Voit wandte sich J. Kuntz¹⁾ und trat für die Infiltrationstheorie ein und hebt hervor, daß tektonische Störungen sich im Verarmen der angrenzenden Konglomerateile zeigen und gibt mehrere Belege dafür, daß der Einfluß von Klüften und Gängen auf den Goldgehalt der Konglomerate und das Auftreten von in der Tiefe angereicherten Zonen nicht geleugnet werden können. J. Kuntz weist — in diesem Falle entschieden mit Recht — auf das Willkürliche in der Annahme hin, daß das Gold im Meerwasser nur während der Bildung der Konglomerate in genügender Menge auftrat, um ausgefällt werden zu können. Das Pyritband ist nach ihm durch eine spätere Zuwanderung entstanden. Nach R. B. Young²⁾ ist der Pyrit durch Verdrängung von Quarz entstanden, eine wohl recht unwahrscheinliche Annahme, auf die sich aber J. Kuntz stützt. Die kohligen Substanzen haben nach J. Kuntz nur lokale Bedeutung. Die meisten von ihm vorgebrachten Einwände sind recht schwacher Natur, ohne viel Beweise zu bringen. So ist die Behauptung gemacht, daß die Präzipitationstheorie die Abnahme des Goldgehaltes nach der Tiefe nicht erklären könne, wohl aber die Infiltrationstheorie damit, daß bei der Verflachung der Schichten in der Tiefe die Störungen seltener werden und deshalb auch die Zirkulation mineralhaltiger Lösungen weniger leicht erfolgen könne. In seiner Entgegnung weist F. W. Voit³⁾ darauf hin, daß die Verflachung durchaus nicht immer eine Vertaubung zur Folge haben muß, sondern das Gegenteil ebenso oft stattfindet. Die Behauptung von J. Kuntz, daß Effusivgesteinsgänge veredelnd wirken können, wird dahin richtig gestellt, daß dies ganz vereinzelt, also gewissermaßen zufällig der Fall sei, daß aber Hunderte von Diabasgängen durch arme Stellen der Konglomerate gehen.

Später bespricht R. B. Young⁴⁾ die Herkunft des Goldes dieser Lagerstätte und tritt für die sekundäre Natur des Goldes ein. Als Hauptprozeß der Metamorphose erscheint ihm die Verkieselung. Die Pyritbildung fand nach ihm in zwei Stufen statt, wobei sich zuerst kleine rundliche Körner und dann unregelmäßige, nach Quarz pseudomorphe Flecken und Knollen bildeten.

¹⁾ J. Kuntz, Monatshefte Dtsch. geol. Ges. **60**, 177 (1908).

²⁾ R. B. Young, Abh. geol. Ges. von Süd-Afrika **10** (1907).

³⁾ F. W. Voit, Monatsber. Dtsch. geol. Ges. **60**, 181 (1908).

⁴⁾ R. B. Young, Trans. Geol. Soc. South Africa **12**, 13 (1909).

Ebenso sei das Gold zweierlei Alters. Einmal in feiner und unregelmäßiger Verteilung; und dann in späterer Zeit in unregelmäßiger nach der Verkieselung entstandener Bildung. Die erstere Art des Goldes wurde wahrscheinlich während der Verkieselung in dem noch porösen Konglomerat neben dem älteren Pyrit durch Eisenerze gefällt, die sich nur in den heute goldführenden Schichten fanden.

Bezüglich der Herkunft des Goldes selbst läßt er die Frage offen, ob es aus den basischen Gängen oder aus den sauren Intrusivgesteinen stamme, in denen Gold nachgewiesen wurde.

Aus der vorstehenden Übersicht über die wichtigsten Erklärungsversuche der Goldlagerstätte vom Witwatersrand geht hervor, daß die Meinungen so sehr geteilt sind, daß eine Überbrückung der Gegensätze heute nicht möglich ist. Jede der drei hauptsächlich Theorien, die Seifentheorie, die Präzipitations- und die Infiltrationstheorie hat ihre Vorzüge und Schwächen.

Beim eingehenden Studium der einschlägigen Literatur gewann ich die Empfindung, als ob die Einwände gegen die Seifentheorie die am wenigsten schwerwiegenden sind, deren Hauptvertreter heute J. W. Gregory ist. Der Einwand, daß der Transport der Pyrite auf größere Strecken unmöglich sei, läßt sich ganz gut durch die Theorie von W. Möricke erklären, wonach der Pyrit durch spätere Umwandlung von Eisenoxyd in Sulfid entstanden sei; dann braucht man ja bei so alten Seifenbildungen keineswegs die alten Goldgänge selbst zu suchen, da man ja Seifen auch in anderen Gebieten kennt, die durch gänzliche Zerstörung des Ursprungsgesteines entstanden sind. Auch das Fehlen typischer Formen des Seifengoldes scheint mir nicht so schwerwiegend und die nachträgliche Umlagerung braucht durchaus keine sehr weitgehende zu sein, um die Spuren der Einwirkung von Meerwasser zu beseitigen, die bei anderen — seltenen — marinen Seifen beobachtet wurden.

Dagegen scheinen mir die Bedenken gegen die beiden anderen Theorien, die beide die doch unleugbare Erscheinung, daß das Gold fast ausschließlich im Konglomerat vorhanden ist, unerklärt lassen, wichtiger. Bei der Präzipitationstheorie erscheint die Annahme — wie bereits hervorgehoben —, daß das Gold im Meerwasser gerade bei der Bildung der Konglomerate in genügender Menge auftrat, äußerst unwahrscheinlich. Gegen die Imprägnationstheorie spricht auch der Umstand, daß die Fällung des Goldes in tieferen Schichten durch Pyrit, ohne daß Zersetzung des Pyrits auftrate, vor sich gegangen sei, sehr bedenklich. Am einfachsten erscheint noch die — allerdings nicht auf Grund von Eigenbeobachtungen — von W. Möricke aufgestellte Theorie. Einzelbeobachtungen, die schon in großer Zahl gemacht sind, werden kaum zu einer allgemein gültigen Erklärung führen und ich halte das Rätsel, das die Entstehung des Goldes im Witwatersrandgebiet gibt, für keines, das die nächste Zukunft zu lösen vermag.

Goldseifen.

Man hat die Goldseifen eingeteilt in eluviale, die an Ort und Stelle selbst durch Zersetzung (Zerstörung) des Muttergesteines entstanden sind, deren Bestandteile also nicht in irgendeiner Weise — meist durch Wasser — transportiert worden sind, und in alluviale, deren Inhalt von anderen Gebieten, die weiter oder weniger weit von der Seife entfernt waren, her stammt.

Häufig wurden Zersetzungstadien, sog. eluvialer Seifen, gefunden, bei denen das meiste Material zersetzt war — öfters eine lateritartige Zersetzung —,

aber noch die Reste der Goldquarzgänge mehr oder weniger erhalten waren, z. B. im Wuntho-Goldgebiet in Burma.¹⁾

Über die Umkristallisierung von Gold auf den Seifen berichtet E. H. L. Schwarz,²⁾ der die Goldvorkommen bei Knysma in der Kapkolonie untersuchte. Dort tritt das Gold in Quarzgängen im Tafelbergsandstein und Ton-schiefer auf. Nach E. H. L. Schwarz wurde das Gold gleichzeitig mit dem Sandstein — also auf sekundärer Lagerstätte — abgesetzt und gelangte dann durch Auflösung von der Seite her in die Spalten, also durch eine Art Lateral-sekretion aus nächster Nähe. Die Anreicherung in der Nähe der Oberfläche beruht auf der lösenden Wirkung von eisensulfathaltigem Wasser. Auch das Wachstum der Klumpen, das wie man nachweisen konnte nur wenige Jahre braucht, ist durch derartige Umkristallisationsprozesse entstanden. Ähnlich ist nach E. H. L. Schwarz der Vorgang bei der Entstehung des Prince Albert-Goldfeldes in der Kapkolonie durch Umkristallisierung von Seifengold entstanden.

Entstehung der Goldseifen.

Da sich gerade die sekundären Goldlagerstätten durch ihren oft sehr reichen Goldgehalt auszeichneten, auf ihnen auch die größten einheitlichen Goldmassen (Goldklumpen) gefunden wurden, ist die Literatur über ihre Entstehung sehr groß und es kann hier nur ein Überblick über die wichtigsten Arbeiten gegeben werden. Die Art und Weise, wie das Gold in diese Lagerstätten gekommen ist, wird auf zweifache Art erklärt und zwei Theorien stehen einander gegenüber: die mechanische und die chemische. Die einen nehmen an, daß das Gold durch mechanische Kräfte allein in die sekundäre Lagerstätte gekommen sei, nachdem es durch natürliche mechanische Aufbereitung oder durch Verwitterung oder Zersetzung seines Muttergesteines aus diesem entfernt wurde. Die anderen glauben, daß chemische Kräfte dabei eine mehr oder weniger wichtige Rolle gespielt haben, indem Gold aufgelöst wurde und in der Seife wieder zum Absatze kam. Wenn auch in neuerer Zeit die ausschließlich chemische Erklärung, also Entstehung durch Auflösung und Wiederabsatz seltener geworden ist, weisen doch viele Forscher chemischen Prozessen auch dann, wenn sie im allgemeinen für mechanische Entstehung des Seifengoldes eintreten, eine gewisse Rolle, sei es auch nur die der Goldanreicherung zu, so daß eine Verbindung beider Theorien zustande kommt, wie dies bei zwei einander auch noch so entgegengesetzten Theorien, die minerogenetische Fragen erklären sollen, häufig ist.

Da die mechanische Theorie die ältere ist, die chemische zuerst nur Tatsachen zu erklären suchte, die durch mechanische Bildungsweise unerklärbar waren, da dann wiederum gegen die chemische Theorie, namentlich gegen ihre Verallgemeinerung schwerwiegende Einwände gemacht wurden, bis dann eine wenigstens teilweise Verbindung beider Theorien vielfach Platz griff, so wird hier eine historische Übersicht über den Stoff gegeben. E. Cohen³⁾ hat die wichtigsten Argumente, die für die chemische Theorie sprechen und bis 1886 vorgebracht wurden, zusammengestellt, und ihm sei auch hier gefolgt, obwohl

¹⁾ A. H. Brumly, Trans. North of Engl. Inst. of Min. and Mechan. Engin. **46**, 122; Z. prakt. Geol. **5**, 252 (1897).

²⁾ E. H. L. Schwarz, Geol. Mag. **2**, 369 (1905); Z. Kryst. **43**, 618 (1907).

³⁾ E. Cohen, Mitteil. naturw. Ver. f. Neuvorpommern und Rügen **19**, 1 (1887).

er selbst kein Anhänger einer chemischen Erklärung der Entstehung des Seifengoldes war.

Zuerst hat F. A. Genth¹⁾ sich für die Möglichkeit der Beteiligung chemischer Vorgänge bei der Bildung von Goldseifen ausgesprochen. Ihm folgte A. R. C. Selwyn,²⁾ der fast gleichzeitig für derartige Bildungsmöglichkeiten eintrat. Ihnen folgten viele andere, deren Ansichten bei A. G. Lock³⁾ zusammengestellt sind. Hervorzuheben sind P. Laur,⁴⁾ J. A. Phillips,⁵⁾ J. Cosmo Newberry,⁶⁾ E. Sueß,⁷⁾ T. Egleston,⁸⁾ C. Wilkinson,⁹⁾ W. Skey,¹⁰⁾ R. Daintree¹¹⁾ usw. Für die rein mechanische Entstehung der Seifenlagerstätten traten namentlich J. S. Newberry¹²⁾ (der auch eine Zusammenstellung der Literatur gab), R. J. Murchison, J. D. Whitney,¹³⁾ W. B. Devereux¹⁴⁾ und der schon erwähnte E. Cohen ein.

Für die mechanische Natur der Seifenablagerungen hat u. a. J. S. Newberry am eingehendsten die Gründe dargelegt.

- a) Das nahe Zusammenvorkommen von Goldquarzgängen und Seifen.
- b) Mit der Entfernung von den Goldquarzgängen tritt allmählich Verfeinerung des Kornes ein. Das gröbste Gold findet sich den Gängen, also der primären Lagerstätte, zunächst.
- c) Gerade der Reichtum der Seifen in der Tiefe ergibt sich am ungewungensten durch Annahme einer Abscheidung auf mechanischem Wege.
- d) Das Fehlen von Goldkristallen in den Seifen. Bei chemischem Absatz müßte sich das Gold auch öfter in guten Kristallen und nicht in Körnchen und Blättchen gebildet haben.
- e) Seltenheit rauher und unebener Oberflächenform von Seifengold.
- f) Die starke Denudation goldführender Gebiete.

Die wichtigsten Grundlagen, die für die Mitwirkung chemischer Kräfte sprechen, hat E. Cohen aus den Darlegungen obiger Forscher, namentlich T. Eglestons, kurz zusammengestellt:

1. Auf Gängen trifft man das Gold nicht in so großen Klumpen, wie in den Seifen. Die Form der Klumpen ist mehr eine konkretionäre und keine durch Wassertransport, namentlich in Begleitung von Quarzfragmenten bedingte. Wassertransport kann auch keine so vollständige Loslösung vom Nebengestein bewirken, daß von diesem nichts mehr an den Klumpen zu bemerken ist.

2. Gestalt und Art der Oberfläche des Seifengoldes sprechen gegen eine Entstehung durch mechanische Aufbereitung. • Unregelmäßige Form, matte nierige Oberfläche. Auftreten von Blättchen und stark abgeplatteten Körnern, anstatt nur runder Körner, sprechen gegen nur mechanische Einwirkung. Durch

¹⁾ F. A. Genth, Am. Journ. **28**, 253 (1859).

²⁾ A. R. C. Selwyn, Quart. Journ. Geol. Soc. London **16**, 146 (1860).

³⁾ A. G. Lock, Gold its Occurrence and Extraction London **7**, 46 (1882).

⁴⁾ P. Laur, Ann. d. min. [6] **3**, 347 (1863).

⁵⁾ J. A. Phillips, Phil. Mag. **37**, 231 (1866).

⁶⁾ J. C. Newberry, Trans. R. soc. Victoria **9**, 52 (1868).

⁷⁾ E. Sueß, Die Zukunft des Goldes. Wien 1877, 108, 115.

⁸⁾ T. Egleston, Trans. American. Inst. of Mining Engineers **8**, 452 (1880).

⁹⁾ C. Wilkinson, Trans. and Proc. R. Soc. Victoria **8**, 1 (1866).

¹⁰⁾ W. Skey, Trans. N. Z. Inst. **5**, 377 (1870).

¹¹⁾ R. Daintree, Rep. on the Geol. of the district Ballan, including remarks on the Aye and Origin of Gold. Melbourne 1866.

¹²⁾ J. S. Newberry, Eng. Min. Journ. **32**, 418 (1881).

¹³⁾ J. D. Whitney, Auriferous gravels of the Sierra. Cambridge 1880.

¹⁴⁾ W. B. Devereux, Transact. Am. Inst. Min. Eng. **10**, 465 (1882).

ständige Berührung mit Quarz müßte das weiche Gold in viel feinere Partikel zerteilt sein.

3. In der Tiefe der Ablagerungen nimmt der Goldgehalt zu, gleichzeitig mit dem Gehalt an organischen Substanzen, die die Reduktion des Goldes bewirkt haben können.

4. Ist der Untergrund der Seifen stark zersetzt und porös, so trifft man auch in ihm Gold in oft größeren Mengen.

5. Manche Seifen gestatten nach Ablauf mehrerer Jahre eine noch mehrfach wiederholte Goldgewinnung, z. B. nach Hotkiss¹⁾ in Virginien. Dies sei nur durch Annahme erneuter Konzentration von feinverteiltem Gold möglich.

6. Je tiefer das Nebengestein zersetzt ist, desto tiefer reicht das Gold auf den Gängen. Man muß annehmen, Gold sei in Lösung aus dem Nebengestein in die Gänge und auf die gleiche Weise auch in die diluvialen und alluvialen Ablagerungen gelangt. (Diese Ansicht wurde hauptsächlich von F. A. Genth vertreten.)

7. Der große Reichtum mancher Seifen, so daß der Goldgehalt bekannter Quarzgänge nicht zu deren Bildung ausreicht.

8. Die verhältnismäßig geringe Menge von Quarzgeröllen in den Seifen, die bei mechanischer Zerstörung von Goldquarzgängen und Wiederabsatz viel größer sein müßte.

9. Die größere Reinheit des Seifengoldes im Vergleich zum Ganggold.

E. Cohen diskutiert die Punkte 1 bis 9. Durch die verschiedenen erfolgreichen auch zu E. Cohens Zeiten schon bekannt gewordenen Versuche, Gold zu lösen (siehe S. 221), war ja die chemische Möglichkeit von Auflösen und Wiederabsatz gegeben. Doch weist E. Cohen darauf hin, daß Verhältnisse, die diesen Versuchen entsprechen, in der Natur nur bei der Bildung primärer Goldlagerstätten anzunehmen seien. Größere Goldanhäufungen findet man auch auf Gängen und E. Cohen zitiert Burkart,²⁾ der gerade von den Goldseifen Californiens sagt, daß es dort auffällig sei, daß nicht größere Goldmassen gefunden worden seien, da solche doch auf Quarzgängen vorkommen. Auch J. S. Newberry³⁾ weist darauf hin, daß einer der großen californischen Goldklumpen ($63\frac{1}{2}$ kg) aus dem Quarzgang der Monumental Mine Sierra Buttes stammt. Derartige Angaben finden sich bei J. D. Withney⁴⁾ und W. B. Devereux.⁵⁾ Letztgenannter Forscher hebt für die Lagerstätten der Black Hills in Dakota hervor, daß die Verteilung des Goldes nur durch das hohe spezifische Gewicht bedingt erscheint und keine derartige sei, wie sie ein Niederschlag aus Lösungen bewirken würde; er fand Goldkörner von genau der gleichen Größe bandförmig angeordnet. W. B. Devereux' Urteil hat hierin um so mehr Gewicht, als er für andere Teile dieses Grubengebietes Umlagerung durch Lösen und erneuten Niederschlag annahm.

Den lohnenden Wiederabbau alter Halden führt E. Cohen (und wohl sehr mit Recht) zum Teil darauf zurück, daß neue Methoden eine bessere Auswertung der Lagerstätte gestatten und daß auf wertvollen Vorkommen in der Regel durch Raubbau nur derjenige Teil zum Abbau kam, der bei möglichst

¹⁾ Hotkiss, *Transact. of the Amer. Inst. of Mining Engin.* **8**, 456 (1880).

²⁾ Burkart, *N. JB. Min. etc.* 1870, 162.

³⁾ J. S. Newberry bei A. Lock l. c. 796.

⁴⁾ J. D. Withney, ebenda 782.

⁵⁾ W. B. Devereux, *Trans. of the Americ. Inst. of Mining Engin.* **10**, 471 (1882).

geringem Aufwand reichen Ertrag gewährleistete. Dies führt unter anderen Trautschold¹⁾ für manche Halden aus dem Ural näher aus.

Von allen Gründen für die Beteiligung chemischer Prozesse bei der Bildung der Goldseifen ist wohl der Nr. 9 (S. 275) der schwerwiegendste. Namentlich T. Egleston²⁾ hat auf die große Reinheit des Seifengoldes hingewiesen. Er gab folgende Übersicht:

Nuggets von Balarat:	99,25 % Au,
" " Australien:	96—96,6 % Au,
Ganggold von Californien:	87,5—88,5 % Au,
" " Siebenbürgen:	60 % Au, 39,9 % Ag,
" " Nevada:	55,4 % Au, 42,9 % Ag,
" " Nevada:	33,3 % Au, 66,6 % Ag.

Durch zahlreiche Löslichkeitsversuche zeigte T. Egleston die Möglichkeit der Auflösung und des Wiederabsatzes von Gold. Alle Lösungen, die neben Chlor Nitrate und alkalisches Wasser enthielten, lösten Gold. Es genügten Spuren dieser Bestandteile, um so viel Gold in Lösung zu bringen, daß die Lösungen gefärbt erschienen. Ganz geringe Mengen organischer Verbindungen reduzierten das Gold. T. Egleston führt die Bildung der Seifen darauf zurück, daß das Gold aus den Lösungen durch die reichlichen organischen Substanzen in den Ablagerungen ausgefällt wurde. Er denkt auch an Reduktion durch Sonnenlicht und in den Grundgesteinen vielleicht auch durch die Wirkung von Elektrizität.

Diesen Ausführungen stellt E. Cohen eine Reihe von Silbergehaltsbestimmungen von Seifengold gegenüber, die zeigen, daß auch in Seifengold der Silbergehalt bald größer, bald kleiner ist:

Aus Südamerika	nach J. B. Boussingault	11,42—17,9 %
" Chile	" Domeyko	3—15
" Peru u. Bolivien	" D. Forbes	2,54—20,11
vom Ural	" G. Rose	0,16—16,15
von Katharinenburg	" Andejew	3,58—28,5
" Montgomery Co.	" " "	
(Virginien)	Porcher	34
" den Shettlandsinseln	" M. F. Heddle	18,73—20,78

Auch aus den von G. Wolff³⁾ zusammengestellten Goldanalysen neuseeländischer und australischer Herkunft ergibt sich, daß kein allgemein gültiger Unterschied zwischen dem Silbergehalt von Gang- und Seifengold zu machen ist. Und gerade bei chemisch ausgefälltem Gold ist überhaupt ein größerer Silbergehalt, namentlich wenn man, wie dies T. Egleston tut, frei werdendes Chlor in der Lösung annimmt, schwer erklärlich.

Gleichzeitige Untersuchung von Ganggold und den dazu gehörigen Seifen hat insofern wenig Bedeutung, als ja das Gold des erodierten Teiles der Lagerstätte mit dem noch übriggebliebenen chemisch durchaus nicht übereinstimmen muß. Dagegen ist auf einzelnen Lagerstätten sicher nachgewiesen, daß größere Goldklumpen und -klümpchen weniger rein sind, als das feine

¹⁾ Trautschold, Z. Dtsch. geol. Ges. **27**, 705 (1875).

²⁾ T. Egleston, The Formation of Gold-Nuggets and Placer-Deposits. New York 1881.

³⁾ G. Wolff, Z. Dtsch. geol. Geol. **29**, 86 (1877).

Flittergold. So fand W. B. Devereux im groben Seifengold desselben Fundortes 9,8 bis 10,7, in feinem 8,3% Ag. Aber diese Unterschiede sind allgemeiner Natur und auch von Ganggold bekannt. Auf Seifen hat W. B. Devereux (Black Hills, Dakota) zuerst mechanischen Absatz angenommen; dann wurde Silber ausgezogen und in die tiefer liegenden Schichten infiltriert und hier als feine Häutchen abgesetzt. Daß Silberentziehung aus kleineren Blättchen leichter vor sich gehen kann, als aus größeren Goldkörpern, ist leicht einzusehen.

Von Wichtigkeit für die Lehre von der mechanischen Entstehung der Goldseifen ist die namentlich von J. S. Newberry hervorgehobene starke Denudation goldführender Gebiete. Hervorzuheben ist auch, daß, wenn man die Gründe, die für beide Theorien angeführt werden, vergleicht, die gleichen Erscheinungen von den Verteidigern so gegenteiliger Ansichten als Begründung ihrer Theorie angesprochen werden.

Später hat E. R. Browne¹⁾ den Feingehalt californischer Goldlagerstätten primärer und sekundärer Entstehung untersucht. Es schwankt der Feingehalt von 800 Seifen zwischen 650 und 988, der von 200 Goldquarzgängen zwischen 550 und 980 Tausendsteln.

Feingehalt unter	$\frac{700}{1000}$	zeigten 1%	der Seifen;	8%	der Gänge		
" von	$\frac{700-800}{1000}$	" 4	" "	14	" "		
" "	$\frac{800-900}{1000}$	" 50	" "	65	" "		
" über	$\frac{900}{1000}$	" 45	" "	13	" "		

In dieser zugunsten des Seifengoldes sprechenden Verteilung von Au und Ag erblickt E. R. Browne zunächst nur den Beweis dafür, daß das feinere Gold auch das reinere sei, auch ist nach seinen Untersuchungen die Außenschicht der Goldklumpen reicher als der Kern; auch gibt E. R. Browne mehrere Angaben anderer wieder, aus denen der größere Feingehalt des Seifengoldes gegenüber dem Berggold hervorgeht. Doch wurde auch das Gegenteil festgestellt (vgl. im späteren bei E. Maier, S. 279).

Untersuchungen in der Ruby Mine ergaben, daß der Feingehalt des Seifengoldes tatsächlich von der Größe der Körner abhängt und E. R. Browne führt die Beobachtung eines Herrn Hoffmann an, der in der Red Point-Seife fand, daß dort, wo Wasser durch die Seife sickert, das Gold einen höheren Feingehalt besitzt, als sonst. Daraus schließt E. R. Browne, daß das natürliche Gold an der Luft und dem Wasser ausgesetzt, durch Oxydation und durch Auslaugung der anderen Metalle an Reinheit zunimmt; dadurch, daß diese Einwirkung eben nur eine bestimmte Zeit dauert und in vielen Fällen überhaupt nur bis zu einer gewissen Tiefe in das Korn eindringen kann, erklärt sich die größere Reinheit feiner Flitterchen, und die größere Reinheit der Außenschichten größerer Goldkörper. Auch der Unterschied des Goldgehaltes von Seifengold und Berggold erklärt sich dadurch sehr einfach.

Eine wichtige Frage ist dann die, ob es sich bei den Untersuchungen T. Eglestons, gleichwie bei den natürlichen Prozessen, wie sie die Anhänger der chemischen Theorie annehmen, um echte Lösungen, oder nur um Suspensionen handelt. T. Egleston dürfte wohl tatsächlich Goldlösungen erhalten haben, doch ist schon darauf hingewiesen worden, daß seine Versuche für natürliche Verhältnisse keine brauchbaren Schlüsse zulassen. Im Gegenteil

¹⁾ E. R. Browne, Eng. Min. Journ. 59, 101 (1895).

ist es sehr wahrscheinlich, daß die Wässer, welche die mechanisch aus den primären Lagerstätten entnommenen Goldteilchen führen, diese in sehr feiner Korngröße, also als Suspensionen enthalten, denn wir wissen ja, daß das Gold in den Goldquarzgängen zum Teil ungemein fein verteilt enthalten ist, und daß sie bei der Ausscheidung den Ausscheidungsbedingungen suspensoider Lösungen gehorchten.

Die Frage, ob es sich hierbei um Suspensionen handelt, hat in neuerer Zeit E. E. Lungwitz¹⁾ behandelt. Er ging von dem Gedanken aus, daß analog wie andere Metalle im Meerwasser nachgewiesen werden, auch in Pflanzen, in Gebieten, in denen goldführende Tageswässer zirkulieren, sich Gold finden müsse. Er fand, daß Bäume in solchen Gebieten in ihrer Asche tatsächlich Gold enthielten und zwar mehr in den Stammstöcken nahe den Ästen, als in den tieferen Partien der Stämme und Wurzeln. Daraus leitet E. E. Lungwitz Schlüsse auf die Goldbildung in den Seifen ab, die wenig Zwingendes an sich haben. Er teilt der Vegetation einen großen Einfluß auf die Goldseifen zu und macht darauf aufmerksam, daß wir erst vom späteren Tertiär an Goldseifen haben, aber keine aus der Zeit zwischen Carbon und mittlerem Tertiär, in welcher Periode tropisches Klima geherrscht hat. Wenn es sich nur um mechanische Bildungen bei den Au-Seifen gehandelt hat, müßten Seifen auch in der Zeit zwischen Carbon bis mittleres Tertiär bekannt sein. Diese Frage beantwortet er dahin, daß in dieser Zeit das Gold im Meerwasser gelöst war, infolge der Einwirkung der Vegetation auf Goldlagerstätten, welche Einwirkung zur Jetztzeit auf die Tropen beschränkt ist. Daß die großen Salzlagerstätten, z. B. die von Staßfurt, kein Gold enthalten, hat darin seinen Grund, daß in den Schichten der Dyas die Vegetation der Erde eben erst ihre volle Entwicklung erreicht hat und ihre Maximaltätigkeit auf Goldlagerstätten eben erst begonnen hatte.

Ähnliche Untersuchungen, um den Goldgehalt von Holzarten, die in Gebieten von Goldlagerstätten wachsen, festzustellen, haben R. Dubois und F. Kolbeck²⁾ ausgeführt, konnten aber die Erfahrungen von E. E. Lungwitz nicht bestätigt finden.

Für die Goldseifen von Britisch Guiana, namentlich für die des Essequibo, Potaro und des Demerarastromes nimmt E. E. Lungwitz³⁾ eine teilweise Entstehung durch Lösen an und stellt als Hauptbeweis die Goldüberzüge auf Quarzgerölle hin, die dort häufig sind. E. E. Lungwitz glaubt, daß das Gold der Guianaseifen zum Teil durch die Tätigkeit von gletscherähnlich fließendem Ton infiltriert und auskristallisiert wurde.

Die Seifen Surinams sind namentlich von R. Dubois⁴⁾ untersucht worden. Hier sind es namentlich Grünsteinmassen, die infolge des tropischen Klimas bis in sehr große Tiefen zersetzt wurden und zwar zu einem dunkelroten Eisenstein, also eine Art Lateritbildung. Wo diese mächtig sind, kann auch aus ihnen Gold gewonnen werden. Das Seifenmaterial führt R. Dubois nur zum geringen Teil auf Goldquarzgänge zurück, die mit granitischen und dioritischen Intrusionen zusammenhängen und die Turmalin enthalten. Das meiste

¹⁾ E. E. Lungwitz, Z. prakt. Geol. **8**, 71 (1900).

²⁾ R. Dubois u. F. Kolbeck, Geolog. bergmänn. Skizzen aus Surinam S. 63.

³⁾ E. E. Lungwitz, Z. prakt. Geol. **8**, 213 (1900).

⁴⁾ R. Dubois, Bg.- u. hütt. Z. **60**, 491 (1900) und Geolog. bergmänn. Skizzen aus Surinam (1906).

Gold der Seifen ist nach ihm durch Zerstörung des goldführenden Laterits, der aus den Diabasgesteinen entstanden ist, gebildet worden.

E. Maier¹⁾ hat eingehend die Goldseifen des Amgungebietes in der ost-sibirischen Küstenprovinz untersucht, die sich als östliche und jüngste Goldlagerstätte dem großen Zug der Goldlagerstätten, der sich, in Transbaikalien beginnend, durch ganz Ostsibirien erstreckt, anschließen. Er hat dabei ausführlich die Möglichkeiten der Bildung des Goldes in Erwägung gezogen und ist zunächst zu dem Schlusse gekommen, daß diese Goldseifen auf dem Wege mechanischer Zerstörung und Aufbereitung der Gesteine entstanden seien, daß aber doch chemische Vorgänge innerhalb der primären Lagerstätte angenommen werden müßten. Für die mechanische Bildung sprechen die mineralogische Zusammensetzung der Seifen; die Form des Seifengoldes, das Fehlen dendritischer Formen, das Auftreten von oben niedergesunkener, abgerundeter und abgeschliffener Blättchen zwischen den Schichtflächen, das Bild der Goldseifen selbst im Grundrisse des Tales, das an einen Strom mit seinen Windungen erinnert (für die Auskristallisation des Goldes würden nicht die Orte stärkster Tätigkeit des Wassers die günstigsten sein), der Umstand, daß die größeren Klumpen dieses Gebietes stets mit Quarz zusammen auftreten, oder doch ihre frühere Verbindung mit Quarz deutlich erkennen lassen, all dies spricht für die mechanische Bildung. Da man aber annehmen muß, daß nur ein Teil des Goldes aus den Quarzgängen stammen dürfte, ein Teil aber aus Phylliten und Pyrit, so denkt E. Maier doch an eine chemische Umlagerung des Goldes. Dieses Gold war sehr fein verteilt und muß nach E. Maiers Ansicht eine Lösung und Wiederausscheidung durchgemacht haben, um seine heutigen Größenverhältnisse zu erhalten. E. Maier verlegt aber den Schauplatz dieser Vorgänge in die primäre Lagerstätte selbst und zwar zu einer Zeit, in der die Erosion noch keine bedeutenden Fortschritte gemacht hatte, aber Einwirkung der Tageswässer bereits stattgefunden hatte; also eines Zustandes, welcher der beginnenden Bildung des eisernen Hutes zeitlich entspricht. E. Maier weist darauf hin, daß in einem solchen Zustande der primären Lagerstätte die gleichen Reagenzien für Lösung und Ausfällung des Goldes angenommen werden können, als sie von der chemischen Theorie in den Seifen angenommen werden müssen. Dabei sind aber — und darin muß man E. Maier unbedingt zustimmen — die Bedingungen für die Wiederausscheidung des Goldes viel günstiger, als in den von strömendem Wasser erfüllten Alluvionen.

E. Maier fand auch für seine Ansicht einen experimentellen Beweis, indem nur in den zersetzten goldhaltigen Phylliten durch Waschproben Gold nachgewiesen werden konnte, während dieser Nachweis im vollkommen frischen Gestein nur auf chemischem Wege möglich war.

In den Goldseifen des Amgungebietes, das eine sehr gleichmäßige Gesteinszusammensetzung der Alluvionen und eine allmähliche Anreicherung an Gold nach der Tiefe zu zeigt, gibt es keine Grenze zwischen goldfreien und goldführenden Schichten. Nur ein einziges äußeres Kennzeichen gibt es zur Beurteilung der Goldführung, indem an den Gesteinsstücken der goldführenden Teile der Seife stets ein toniger Kitt, den E. Maier „Primaska“ nennt, anhaftet, der den Geröllen der goldfreien oder Gold nur in Spuren enthaltenden Teilen der Seife fehlt. Diese Primaska wird an manchen Stellen so mächtig, daß sie ein zähes Bindemittel zwischen den einzelnen Gesteinsstücken bildet.

¹⁾ E. Maier, Z. prakt. Geol. 14, 124 (1906).

Sie nimmt der Menge nach gleich dem Golde nach unten zu und das Gold ist fast durchwegs in ihr eingebettet, ist nur selten frei eingestreut zwischen verwaschenen Geröllern. Das Gold selbst ist also an die Primaska gebunden, ohne daß aber das Umgekehrte der Fall wäre, indem es Primaskabildungen gibt, die goldfrei sind. Sie ist für die Goldgenesis dieser Lagerstätte von der größten Bedeutung. Sie stellt einen feinen Tonschlamm dar mit Bruchstücken derselben Schiefer, an denen sie anhaftet, aber sie enthält auch sämtliche Mineralbestandteile der Schiefer in getrenntem Zustande vor allem Quarz, Glimmer und Eisenerze. Das geringe Zersetzungsstadium der einzelnen Bestandteile der Primaska lassen sie als ein wesentlich mechanisches Zerstörungsprodukt der Schiefer erkennen. Nach E. Maier ist die Primaska kein fremdes in die Schichten, eingeschwemmtes Zerstörungsprodukt, sondern aus den Schiefen, mit denen es zusammenlagert, an Ort und Stelle selbst entstanden, da die vollzählig enthaltenen Schieferbestandteile, was nach einem Wassertransporte kaum möglich wäre und andere Erscheinungen dafür sprechen. Durch Analysen der Primaska und der Schiefer (ausgeführt von M. Dittrich), die völlige chemische Identität ergaben, konnte der Beweis erbracht werden. Die Primaska entsteht unausgesetzt in allen Schichten der Alluvionen. Während sie in den oberen Teilen vom Wasser wieder fortgeführt wird, bleibt sie in den unteren, von der Erosion nicht mehr berührten Teilen bestehen; die Primaska nimmt dem Alter der Schichten entsprechend nach unten zu. Beim Niedersinken kommt das Gold in die zur Ruhe gekommenen tieferen Schichten; das sind aber die Schichten, in denen sich die Primaska erhalten hat. Daher kein Gold ohne Primaska, doch kann es Primaska geben, in die eben wegen Armut der Seifen kein Gold eingesunken ist. Die Amgungoldseifen sind also nach E. Maier vom Augenblicke der Erosion der primären Lagerstätten an ausschließlich als mechanisch gebildete Lagerstätten zu betrachten.

Über die Goldseifen Sibiriens und ihre Entstehung siehe bei R. de Batz.¹⁾

Das kolloide Gold.

Sehr ausgedehnt ist die Literatur über das sogenannte kolloide Gold, das als einzige allgemein anerkannte allotrope Form des Goldes gilt. Seine getrennte Behandlung in den Handbüchern der Chemie ist durch die Entwicklung von der Lehre der Kolloidchemie, für die das Verhalten der Goldsole vielfach bestimmend war, durch die zahlreichen und eingehenden Arbeiten, die über diesen Gegenstand geschrieben wurden, wohl begründet, auch wenn man den kolloiden Zustand als vom kristallisierten nicht prinzipiell verschieden annimmt und den Unterschied nur im Dispersitätsgrad sieht, wie es der Verfasser tut.

Die Bedeutung unserer Kenntnisse vom kolloiden Gold für die Mineralchemie ist indessen keine so große, daß ein ausführliches Eingehen notwendig wäre. Es ist daher nur eine ganz allgemeine Übersicht geboten worden; die Handbücher der anorganischen Chemie unterrichten über diesen Gegenstand ausführlich.

Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß ein großer Teil des Goldes, das unsere Erdrinde birgt, im hochdispersen Zustande — also kolloid — gefällt wurde. Es wurde ja darauf hingewiesen, daß die Goldverteilung in den

¹⁾ R. de Batz, Transact. of the Am. Inst. of Min. Engin. 1898; Z. prakt. Geol. 7, 218 (1899).

Goldquarzen vielfach eine so feine ist, daß das Metall für das Auge unsichtbar ist, der Schluß liegt nahe, daß das Gold aus seiner — sehr verdünnten — Lösung vielfach kolloid ausgefällt wurde und erst später Kornvergrößerung eintrat. Man vergleiche ganz besonders die Versuche von E. Hatschek und A. L. Simon (S. 227).

Bevor noch das, was wir heute als kolloide Lösung bezeichnen, seinem Umfange und seinen Eigenschaften nach bekannt war, hat M. Faraday¹⁾ Goldhydrosole dargestellt. Er erhielt durch Fällungen von Goldchloridlösungen mit Phosphor verschieden farbige Lösungen, die sich beim Kochen verfärbten, indem rot in violett, violett aber sich in blau verwandelte, die alle nach einigem Kochen, aber mit der Zeit auch ohne Kochen einen roten, blauen, violetten Bodensatz gaben, der aus metallischem Gold bestand. M. Faraday zog den Schluß, daß die Färbung der Lösung aus metallischem Gold bestehe. Auch fand M. Faraday, daß durch Zerstäubung (z. B. Golddraht in Wasserstoff) Gold entsteht, das in der Durchsicht dieselbe Farbe besitzt, wie die goldenthaltenden Lösungen. Für die Darstellung und richtige Erkenntnis des kolloiden Goldes waren die zahlreichen Untersuchungen über den Cassiuschen Purpur wichtig, den man lange als eine chemische Verbindung von Zinnoxiduloxyd und Goldoxyd (R. Berzelius) ansah, bis E. A. Schneider²⁾ ihn als ein Gemenge von Gold- und Zinnsäurehydrosol erkannte und R. Zsigmondy³⁾ durch seine Synthese den Nachweis erbrachte, daß es sich um keine chemische Verbindung handle.

R. Zsigmondy⁴⁾ hat zwei Verfahren zur Herstellung von kolloiden Goldlösungen ausgearbeitet. Nach dem ersten Verfahren wird eine verdünnte Goldchloridlösung mit Kaliumcarbonat zersetzt und bei 100° mit Formaldehyd reduziert. Um auf diese Weise hochrote Lösungen zu erhalten, muß man für die Abwesenheit von Elektrolyten und vor allem von Kolloiden Sorge tragen. Schon die Spuren von Kolloiden, die im käuflichen destillierten Wasser enthalten sind, verhindern hochrote Farbentöne und ergeben blaue, violette, purpurne, aus denen nach Tagen oder Wochen der größte Teil des Goldes ausfällt. Als schädliche Verunreiniger wirken nach R. Zsigmondy in erster Linie: Erdalkaliphosphate, Silicate (aus der Glassubstanz), organische Substanzen im käuflichen Wasser. Bei reinem Wasser kann man Reduktion noch erreichen (Fällung mit Formaldehyd) in Flüssigkeiten, die nur 0,00005% Gold enthalten. (In solchen Flüssigkeiten gelingt die Sichtbarmachung kleinster Teilchen durch mikroskopische Beobachtung nicht mehr.)

R. Zsigmondys zweites Verfahren besteht darin, daß bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen ätherischer Phosphorlösung bei gewöhnlicher Temperatur reduziert wird (Mengenverhältnisse: 120 cm³ H₂O, im Silberkühler kondensiert, 15 mg HAuCl₄ · 3H₂O, 37 mg K₂CO₃). Auch hier erhält man hochrotes Hydrosol, das der Homogenität sehr nahe kommt, so daß auch hier ultramikroskopisch die Suspension nicht nachzuweisen ist. Die Lösung kann ohne Kochen verändert werden. Geringste Mengen von Verunreinigung bewirken aber ein Verhalten, wie bei den von M. Faraday erhaltenen Produkten. Nach diesem Verfahren R. Zsigmondys können selbst bei einer Konzentration von 0,005% Au feinste Goldzerteilungen erhalten werden.

¹⁾ M. Faraday, Phil. Trans. 1857, 154.

²⁾ E. A. Schneider, Z. anorg. Chem. 5, 80 (1894).

³⁾ R. Zsigmondy, Lieb. Ann. 301, 362 (1898).

⁴⁾ Derselbe, ebenda 301, 30 und Zur Kenntnis der Kolloide, Jena 1905, 97.

Es ist hier durchaus nicht der Platz, die Verfahren zur Darstellung von kolloidem Gold anzugeben. Die Zahl dieser Verfahren ist Legion, wie man sich bei Durchsicht der Angaben in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 5 II, 247 (1914) und noch weit mehr in den Nachträgen zu diesem Band, S. 1573 überzeugen kann. Es sei hier nur eine alphabetische Übersicht über die wichtigsten Reduktionsmittel, die bisher verwendet wurden, gegeben: Acetaldehyd, Acetylen, Acrolein, Alkohole, Aluminium, Brenzkatechin, Ferropyrophosphate, Formaldehyd, Glyzerin, Humussäure, Hydrazinhydrat, Hydrochinon, Hydrosulfid, Hydroxylaminchlorhydrat, Kohlenoxyd, Kuprochlorid, Lysalbinsäure, Natriumhypophosphid, Natriumthiosulfat, Oxalsäure, Phenole, Phenylhydrazin, Phosphor, Protalbinsäure, Pyrogallol, Resorcin, Rosmarinöl, Schwefeldioxyd, Stannochlorid, Terpentinöl, Tetraformaltrisazin, Titanochlorid, Vanillin, Wasserstoff, Wasserstoffperoxyd, Zuckerarten. Dazu kommen noch einige andere organische Substanzen, vor allem Fette und Öle; so gab Hausenblase blutrote, konzentrierte schwarze Goldlösung. Durch elektrische Zerstäubung kann man nach verschiedenen Methoden kolloide Goldlösungen erhalten. Nach F. Ehrenhaft¹⁾ kann man tiefrote, haltbare Lösungen aus Golddraht von 1,5 mm Durchmesser erhalten, wenn man einen sehr schwachen Strom, nicht mehr als 2 Amp. (110 Volt) in Wasser von spezifischer Leitfähigkeit bis zu $2 \cdot 10^{-6}$ verwendet und tropfenweise NaOH-Lösung zusetzt.

Eigenschaften des kolloiden Goldes.

Die Sole mit roten Farben, zugleich im allgemeinen die dispersen Suspensionen, sind die haltbareren. Die Farbenveränderung ist von der Teilchengröße unabhängig und reversibel. Auch die Farben, durch elektrische Zerstäubung von metallischem Golde erhalten, sind verschieden. C. Doelter²⁾ erhielt festes Gold bei Durchleiten von elektrischem Strom durch eine vergoldete Quarzplatte in kolloider Verteilung von rosenroter bis bräunlichroter Färbung.

Es wurde auch angeführt, daß sich kolloides Gold aus Goldsalzlösungen durch Selbstreduktion bzw. Selbstoxydation bilden könne, es scheint aber wohl naheliegender, daß die Anwesenheit geringer unerkannter Reduktionsmittel Ausfällung von Gold bewirkt habe.

Bei der Behandlung des kolloiden Goldes muß auch auf die wichtigsten Versuche von E. Hatschek und A. L. Simon³⁾ (S. 227) hingewiesen werden.

Über die Teilchengröße kolloid gefällten Goldes vgl. unter anderem E. F. Burton,⁴⁾ der fand, daß die Teilchengrößen von weniger als 10^{-5} cm Radius die Brownsche Bewegung das Absetzen verhindert, berichtet, daß Goldlösungen, die M. Faraday 1860 ansetzte, deren Teilchen ca. 10^{-6} cm Radius haben, noch keinen Absatz erkennen ließen.

Die Farben der kolloiden Lösung sind verschieden, vor allem nach Fällungsmittel und Konzentration. Über die anderen Eigenschaften unterrichten die Handbücher der Chemie.

¹⁾ F. Ehrenhaft, Sitzber. Wiener Ak. **112**, 187 (1903).

²⁾ C. Doelter, Koll.-Z. **4**, 188 (1909).

³⁾ E. Hatschek u. A. L. Simon, l. c.

⁴⁾ E. F. Burton, Proc. Roy. Soc. **95**, 480 (1919).

Die Elemente der zweiten Gruppe.

Es sind dies solche, welche Oxyde R_2O_2 bilden. Hierher gehören die folgenden Elemente, welche wir mit Ausnahme von Radium in dieser Reihenfolge behandeln:

Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium, dann Zink, Cadmium und Quecksilber. Diese Reihenfolge entspricht der Isomorphie der betreffenden Verbindungen im Mineralreiche. So sind Carbonate und Sulfate von Ca, Ba, Sr isomorph, ebenso ist bei Silicaten namentlich der Isomorphismus dieser Elemente zu beobachten. Dagegen sind Zink und Cadmium ebenfalls in ihren entsprechenden Verbindungen isomorph.

Beryllium.

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

Dieses Element bildet keine selbständigen Mineralien, weder Oxyde, noch Sulfide und kommt in der Natur im gediegenem Zustande nicht vor. Es ist aber in Silicaten nicht gar selten.

So kennen wir ein wichtiges Silicat, den Beryll (Smaragd), welches neben Aluminium nur Beryllium enthält. Ferner ist der Chrysoberyll das Aluminat des Berylliums zu nennen. Euklas ist ein wasserhaltiges Berylliumsilicat, welches neben Aluminium, wie Beryll, kein anderes Metall enthält. Weitere Berylliumsilicate sind Melinophan und Leukophan, die außer Beryllium auch Calcium und Natrium führen. Ferner ist der Bertrandit zu nennen; der Helvin und Danalith enthalten Mangan neben Beryllium.

Der Phenakit ist ein Berylliumorthosilicat. Der Trimerit ist ein Mangan-Berylliumorthosilicat.

Der Gadolinit ist ein Berylliumyttriumsilicat.

Ein Berylliumborat ist der Hambergit.

In den übrigen Salzen kommt Beryllium nicht vor.

Reaktionen.

Löst man ein Berylliumsalz in Schwefelsäure, so fällen Ammoniak und Schwefelaluminium Berylliumhydroxyd, welches in Salzsäure leicht löslich ist, aus. Kaliumhydroxyd fällt weißes gallertartiges Berylliumhydroxyd.

Ammoncarbonat erzeugt eine weiße Fällung von Berylliumcarbonat, leicht löslich im Überschuß. Bariumcarbonat fällt in der Kälte das Hydroxyd vollständig.

Wenn man zur konzentrierten Lösung eines Berylliumsalzes frei von Ammonsalzen, Kaliumoxyd in mäßigem Überschuß gibt, so erhält man ein Doppelsalz von Kalium- und Berylliumoxalat in dicken, stark lichtbrechenden, monoklinen Kristallen, die oft ähnlich wie Gipskristalle verwachsen sind.

Mit Borax und Phosphorsalz erhält man klare Perlen, welche bei Übersättigung emailartig werden.

Mit Kobaltsolution geglüht, geben Berylliumverbindungen eine grau gefärbte Masse.

Magnesium.

Dieses Element ist unter den Mineralien weit verbreitet, kommt jedoch als selbständiges Element in gediegenem Zustande nicht vor.

Von einfachen Verbindungen sind zu erwähnen: das Oxyd und ein Hydroxyd, welche hier im nachfolgenden verhandelt werden sollen. Eine Sulfidverbindung fehlt dagegen.

Als Chlorid haben wir den Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), als Fluorid den Sellaït MgF_2 . Unter den Doppelchloriden ist der wichtige Carnallit $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu nennen, dann der Tachhydrit $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ein Oxyfluorid ist der Nocerin $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{OF}$.

Weit verbreitet ist Magnesium in den Carbonaten. Als verbreitete, an der Zusammensetzung der Erdrinde merklich teilnehmende Mineralien haben wir bereits im ersten Bande kennen gelernt; den Magnesit und Dolomit, ferner der Breunerit, sowie als seltenere Magnesiumhydrocarbonate: Hydromagnesit, Lansfordit.

Der Northupit ist eine Kombination von Carbonat mit Fluorid von der Zusammensetzung: $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCl}$.

Sehr verbreitet ist Magnesium in den Silicaten und nach Kali, Natron, Calcium ist Magnesium in erster Linie zu nennen. Es ist nicht möglich, alle magnesiumhaltigen Silicate, welche im zweiten Bande dieses Werkes beschrieben wurden, hier zu nennen; nur die wichtigsten Gruppen seien angeführt: Olivin-Gruppe, Amphibol- und Pyroxengruppe, unter welchen als reine Magnesiumsilicate anzuführen sind: Forsterit, Enstatit und Anthophyllit, also Ortho- und Metasilicate; dann Talk, Meerscham und Serpentin. Ferner sind zu nennen der Humit und Chondroit, der Prolektit.

Von den Glimmern enthalten eine Reihe, die Magnesiumglimmer dieses Element, von den Sprödglimmern besonders der Xanthophyllit und Brandisit. Magnesium-Aluminiumsilicate sind die Glieder der Chloritgruppe (vielfach mit Ferroisen neben Magnesium).

Weitere Magnesium-Aluminiumsilicate sind: Dumortierit, Sapphirin, Cordierit und Turmalin.

Dagegen fehlt das Magnesium in der Feldspatgruppe, sowie unter den Zeolithen.

Auch unter den amorphen Hydrosilicaten der Kaolingruppe scheint es zu fehlen, nur der Webskyit enthält dieses Element.

Auch unter den Titanaten ist ein magnesiumhaltiges zu verzeichnen: der Geikielit.

Ferner haben wir hier zu nennen: Die Aluminate. Spinell ist das Magnesiumaluminat; dann haben wir die isomorphen Mischungen mit Eisenaluminat im Hercynit, im Picotit, in welchem auch ein Magnesiumchromat angenommen wird. Als Magnesiumferrate sind zu betrachten: Magnesioferrit MgFeO_4 . Auch im Manganochromit kommt es vor.

Unter den Boraten haben wir verschiedene magnesiumführende: vor allem Boracit: $\text{Mg}_7\text{B}_{16}\text{O}_{30}\text{Cl}_2$. Auch der Sussexit enthält es, wie auch der Ludwigit.

Ein einfaches Magnesiumborat mit Kristallwasser ist Pinnolith: $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hierher gehört der Ascharit; der eisenhaltige Ludwigit, ferner der

Hydroboracit und der Kaliborit, welcher neben Kalium magnesiumhaltig ist. Unter den Kombinationen der Borate mit Sulfaten nenne ich Sulfoborit.

Auch unter den Phosphaten und Arseniaten haben wir magnesiumführende, so unter den wasserfreien, den Berzelit.

Unter den wasserhaltigen Arseniaten ist der Hörnesit als Magnesiumarseniat zu nennen, dann die isomorphe Mischung mit Nickel- und Kobaltarseniat, Cabrerit, ferner der Rösslerit und Newberit, Wapplerit.

Im allgemeinen sind aber Magnesiumphosphate und Arsenate selten.

Magnesium fehlt dagegen in den Tantalaten und Niobaten, Antimonaten, ebenso in den Uranaten, Chromaten und Molybdaten.

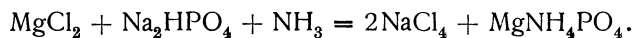
Erkennung des Magnesiums.

Vor dem Lötrohre kann man Magnesiumverbindungen dadurch erkennen, daß sie nach dem Glühen mit Kobaltlösung (Kobaltnitrat) befeuchtet, eine schwach fleischrote Färbung aufweisen. Kieselsäure verhindert die Färbung nicht, dagegen tritt sie, wenn in dem Mineral Alkalien und Oxyde von Eisen, Kupfer, Mangan und ähnlichen Metallen vorhanden sind, nicht auf; diese Reaktion hat daher nur einen beschränkten Wert.

Auf Kohle mit Soda erhitzt, bleibt weißes, stark leuchtendes Magnesiumoxyd zurück, doch zeigen auch die Salze von Ca, Sr und Al diese Reaktion.

Wichtiger sind daher die Reaktionen auf nassem Wege, doch erfordern sie meistens die Abscheidung der anderen alkalischen Erden. Ammoniak fällt das Magnesium bei Abwesenheit von Ammonsalzen, als weißen gallertartigen Niederschlag. Bariumhydroxyd fällt das Magnesium als Hydroxyd, bei Abwesenheit von Ammonsalzen.

Das eigentliche Reagens ist Natriumphosphat. Es erzeugt in chlorammoniumhaltigen Lösungen bei Gegenwart von Ammoniak eine weiße kristalline Fällung von Magnesiumammoniumphosphat.



Das gefällte Phosphat enthält 6 Moleküle Kristallwasser (siehe unten).

Mikrochemische Reaktionen. In der Mineralogie sind namentlich die mikrochemischen Reaktionen auf Magnesium von Wert. Man kann Magnesium vor allem durch zwei Reaktionen nachweisen: als phosphorsaure Ammoniakmagnesia und als Magnesiumpyroantimonat.

Wenn man auf den Objektträger einen Tropfen eines Magnesiumsalzes bringt, dann einen Tropfen Salmiaklösung, daneben einen Tropfen einer Lösung von phosphorsauerm Natron und reichlich Ammoniak, so wird nach Erwärmen und Vereinigung der Tropfen ein kristalliner Niederschlag entstehen. Es entstehen rhombisch hemimorphe sargähnliche Formen, welche mit den Kristallen des Minerals Struvit übereinstimmen. Zur Erzeugung gut ausgebildeter Kristalle empfiehlt sich ein Zusatz eines Tropfens von Citronensäurelösung.

Für die zweite Reaktion setzt man einer neutralen Lösung eines Magnesiumsalzes eine Lösung von Kaliumpyroantimonat zu; es bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit hexagonale Täfelchen oder rosettenartige Gruppierungen erkennen läßt.

Magnesiumoxyde.

Wir haben ein wasserfreies Oxyd und ein Magnesiumhydroxyd zu betrachten.

Periklas.

Regulär.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO . . .	89,04	92,57	91,18	93,86	93,38
Fe ₂ O ₃ . . .	8,56	6,22	5,67	5,97	6,01
Unlöslich . .	—	0,86	2,10	—	—
	97,60	99,65	98,95	99,83	99,39

Sämtliche aus den weißen Kalksteinen des Monte Somma, auch in blättrigem Kalkstein, zuweilen begleitet von weißem Forsterit und erdigem Magnesit.

1. Anal. A. Scacchi, Journ. prakt. Chem. **28**, 486 (1843).
2. Anal. A. Damour, Ann. mines **3**, 381 (1843).
3. Anal. wie oben.
4. Anal. A. Damour, Bull. soc. géol. France **6**, 311 (1849).
5. Anal. wie oben.

	6.	7.	8.	9.
δ	—	—	3,90	—
MgO	85,82	87,31	86,01	87,38
FeO	0,27	0,54	0,57	0,19
MnO	9,10	7,05	8,65	9,00
ZnO	2,33	1,61	2,01	2,52
Glühverl. . . .	1,61	1,15	1,59	—
	99,13	97,66	98,83	99,09

6. Aus der Mangangrube Kitteln bei Nordmarken (Schweden), bei Philipstad in einer Kalkschicht mit Hausmannit, durch Interpositionen grasgrün gefärbt (vielleicht durch Manganosit, mit einer Verwitterungsrinde von Brucit); anal. A. Sjögren, Geol. Förh. **9**, 527 (1887).

7. Von ebenda; anal. wie oben.
8. Von ebenda; anal. wie oben.
9. Von ebenda; anal. G. Lindström bei A. Sjögren, wie oben.

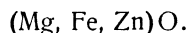
Da sämtliche Analysen stets eine Summe unter 100% zeigen, so ist die Möglichkeit vorhanden, daß noch kleine Mengen eines weiteren Bestandteiles vorhanden sind.

	10.	11.	12.
δ	3,642	—	—
MgO	95,6	95,39	95,78
FeO	4,4	4,56	4,13
	100,0	99,95	99,91

10. Aus den Predazzitmarmor vom Monte Somma; anal. A. Cossa, Mém. Acc. Linc. **3**, 3 (1876). Referat von H. Schiff in Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1747 (1877). Auf 100% berechnetes Mittel aus den beiden folgenden Analysen.

11. u. 12. Beide Analysen von ebenda; anal. A. Cossa, wie oben.

Formel. Periklas hat nach den Analysen die Formel:



Als reiner Periklas stellt sich der von A. Cossa analysierte heraus, welcher die Formel;



besitzt.

Eigenschaften: Spaltbar vollkommen nach dem Würfel, weniger deutlich nach dem Oktaeder. Absonderung nach dem Rhombendodekaeder als Gleitfläche. (An künstlichem Periklas von E. Sommerfeldt¹⁾ beobachtet).

Härte nahezu 6. Dichte 3,7—3,9.

Glasglanz, durchsichtig bis durchscheinend. Farblos, weiß, meist aber grau, auch grünlich bis dunkelgrün (durch Interpositionen), gelb und bräunlichgelb.

Brechungsquotienten.

1. An künstlichen Kristallen von Staßfurt (siehe S. 288), E. Mallard²⁾

$N = 1,7307$ (Li-Licht); $1,7364$ (Na-Licht); $1,7413$ (Ti-Licht).

2. An denselben Kristallen nach E. Sommerfeldt³⁾ von Frankfurt

$N = 1,7298$ (Rotes Licht); $1,7350$ (Na-Licht); $1,7460$ (Blaues Licht).

3. An künstlichen Kristallen nach Le Royer, A. Brun u. Collet⁴⁾

$N = 1,700$ (Rotes Licht); $1,717$ (Grünes Licht).

Der von E. Sommerfeldt³⁾ untersuchte zeigt anomale Doppelbrechung (vgl. auch Beekman).⁵⁾

R. Fizeau⁶⁾ bestimmt den linearen Ausdehnungskoeffizienten $= 0,0,0001043$.

Der Zuwachs beträgt für 1° $0,00267$.

Nach E. Beijerinck⁷⁾ ist Periklas Nichtleiter der Elektrizität.

Vor dem Lötrohre unschmelzbar und unverändert, manganführenden Periklasen dunkle Färbung. Wird nach langem Glühen durch Kobaltsolution fleischrot gefärbt. Im Schliff färbt er sich mit Silbernitrat braun.

Zeigt mit Wasser alkalische Reaktion.

Schmelzpunkt von künstlicher Magnesia: 1900° .

In Säuren löslich.

Synthese.

Die künstliche Darstellung gelingt leicht.

L. Ebelmen⁸⁾ hat Periklas dadurch hergestellt, daß er ein Gemenge von Kalk und Magnesiumborat in einem Porzellanofen bei Weißglut erhitzte. Die erhaltenen Kristalle zeigen Glasglanz, sind durchsichtig und kristallisieren regulär. Sie zeigen die Spaltbarkeit der natürlichen Periklase. Dichte 3,036.

Nach A. Daubrée⁹⁾ bildet er sich beim Erhitzen des Magnesiumchlorids bei Rotglut.

¹⁾ E. Sommerfeldt, ZB. Min. etc. 1907, 213.

²⁾ E. Mallard, Bull. Soc. min. **16**, 19 (1883).

³⁾ E. Sommerfeldt, ZB. Min. etc. 1907, 213.

⁴⁾ Le Royer, A. Brun u. Collet, Arch. sc. phys. u. nat. Genève **18**, 409 (1904); Z. Kryst. **42**, 204 (1907).

⁵⁾ Beekman in Schroeder van der Kolk, Tabellen z. Mineralbestimmung 1900, 53.

⁶⁾ R. Fizeau nach Th. Liebisch, Phys. Krist. 1891, 92.

⁷⁾ J. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 448 u. 461 (1897).

⁸⁾ L. Ebelmen, C. R. **38**, 525 (1951); Ann. chim. phys. **33**, 34.

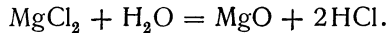
⁹⁾ G. A. Daubrée, C. R. **39**, 135 (1854).

J. B. Dumas¹⁾ hat gezeigt, daß beim Schmelzen des Chlormagnesiums sich dieses zersetzt und daß sich Magnesiumoxyd im geschlossenen Chlormagnesium absetzt.

A. Debray²⁾ hat in einem Platintiegel ein Gemenge von Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat bei Rotglut geschmolzen und derart Periklas erhalten.

Als Nebenprodukt erhielt H. Ste. Claire Deville³⁾ den Periklas bei der Synthese des Martits. Man kann ihn aber noch leichter erhalten, wenn man auf Magnesia usta einen langsamen Strom von Chlorwasserstoff bei Rotglut reagieren läßt. Man erhält Oktaeder, welche von Salpetersäure nur langsam angegriffen werden.

Diese Synthesen sind jedoch nach Methoden ausgeführt, welche jenen der Natur nicht entsprechen. Besser entspricht dies den natürlichen Bedingungen, wenn man bei Rotglut Chlormagnesium durch Wasserdampf zersetzt. Auf diese Weise erhielt ich schöne Oktaeder. Die Reaktion ist:



Die Analyse der von H. Ste. Claire Deville erhaltenen Kristalle ergab:

MgO	98,40
FeO	1,80
	100,20

Auf dieselbe Art hatten E. Dupont u. Ferrieres⁴⁾ Periklasoktaeder erhalten. Sie erhitzen in einem Porzellantiegel auf helle Rotglut.

Le Royer, A. Brun u. Collet⁵⁾ erhielten Periklas durch Schmelzen von Magnesiumoxyd im elektrischen Bogen.

Durch Schmelzen von Magnesiumoxyd im elektrischen Flammenbogen hergestellten Periklas untersuchte E. Sommerfeldt⁶⁾ (siehe S. 287 unter Eigenschaften).

A. de Schulten⁷⁾ schmolz 200 g kaustisches Kali mit 8—9 g Magnesiumoxyd bei Rotglut in einer Silberkapsel und erhielt wasserhelle Periklaskristalle, deren Dichte 3,566 betrug.

Zufällige Bildungen. R. Otto u. J. H. Kloos⁸⁾ untersuchten ein Produkt, welches sich in der unteren Muffel eines Röstofens befand, in welchem Magnesiumoxychlorid erhitzt worden war. Es fanden sich große Blöcke, welche in Hohlräumen Periklaskristalle enthielten. Die Periklase zeigten die Form eines Oktaeders, kombiniert mit einem Achtundvierzigflächner. Die Kristalle zeigten diamantartigen Glasglanz und sind farblos bis gelblichgrau. Dichte 3,53—3,57, also etwas niedriger als die natürlichen Vorkommen. Härte 6—7, eher 7. Spaltbarkeit nach den Würfelflächen. Die Analysen, von Heydecke ausgeführt ergaben:

MgO	98,21	97,94
FeO	1,57	1,70
	99,78	99,64

¹⁾ J. B. Dumas, Ann. chim. phys. [3] 55, 189 (1859).

²⁾ A. Debray, C. R. 53, 985 (1861).

³⁾ H. Ste. Claire Deville, C. R. 53, 161 (1861).

⁴⁾ E. Dupont u. Ferrières nach F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synth. min. u. roches, Paris 1882, 382.

⁵⁾ Le Royer, A. Brun u. Collet, l. c.

⁶⁾ E. Sommerfeldt, l. c.

⁷⁾ A. de Schulten, Bull. Soc. min. 21, 87 (1898).

⁸⁾ R. Otto u. J. H. Kloos, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 1480 (1891).

Dieselben Kristalle von Staffurt sind auch von A. Mallard¹⁾ untersucht worden, welcher die Dichte zu 3,50 fand; die Brechungsquotienten siehe unter Eigenschaften, S. 287.

Genesis und Vorkommen.

Periklas kommt in den Blöcken des Monte Somma vor. Er kommt häufig als Kontaktprodukt vor, so in dem sog. Predazzitmarmoren von Predazzo und Monzoni. O. Leneček²⁾ zeigte, daß dieses Mineral nicht homogen sei, sondern, daß ein Periklas und hydromagnesithaltiger Marmor vorliege (siehe bei Brucit S. 294).

Die Bildung des Periklases dürfte durch heiße Lösungen von Chlormagnesium verursacht sein, oder durch überhitzte Lösungen dieser Verbindungen.

Ähnlich dürfte die Bildung des Periklases in den Mangangruben von Nordmarken erfolgt sein.

Brucit.

Synonyma: Talkhydrat, Texalith, Nematolith, Nematolith.
Rhombodrisch. $a:c = 1:1,52078$ (Hessenberg).

Analysen.

Da die verschiedenen Analysen sich nur wenig unterscheiden, indem einzelne davon Eisenoxydul in kleinen Mengen enthalten, so wurde hier die geographische Einteilung angenommen.

	1.	2.	3.	4.
MgO	68,80	66,80	68,51	69,09
MnO+FeO	3,35	3,60	3,83	—
H ₂ O	28,80	29,50	27,67	30,91
	100,95	99,90	100,01	100,00

1. Aus Kalkstein von Philipstad (Wermland, Schweden); anal. L. J. Igelström, Akad. Hand. Stockholm 1878, 187; Am. Journ. **31**, 358 (1861).
2. Von ebenda; anal. wie oben.
3. Von ebenda; anal. wie oben.
4. Aus Kalkstein von Perheniemi in Ihtis (Finnland); anal. F. J. Wiik, Z. Kryst. **11**, 315 (1886).

Rußland.

	5.	6.	7.	8.
δ	—	2,338		2,376
MgO	63,00	69,03	69,02	67,24
MnO	0,40	—	—	—
FeO	6,30	0,76	0,61	2,03
H ₂ O	29,80	30,15	30,23	30,29
Fe ₂ O ₃	0,20	—	—	—
SiO ₂	0,50	—	—	—
CO ₂	—	0,09	0,09	0,62
	100,20	100,03	99,95	100,18

¹⁾ A. Mallard, Bull. Soc. min. **16**, 1 (1893).
²⁾ O. Leneček, Tsch. min. Mit. **12**, 433, 455 (1891).

5. Asbestähnlich in Adern in schieferigem Serpentin vom Dorfe Lysogorsk, Gouv. Jelisawetpol (Transbaikalien); anal. Susanow bei A. Karpinsky, Verh. russ. miner. Ges. **42**, (1904); Z. Kryst. **43**, 70 (1907).

6. u. 7. Von der Nikolajew-Maximilianowschen Grube von den Ausläufern der Magnitnaja Gora bei Slatoust in der Perowskitgrube (Ural), auf Spalten der Klinochlorschichten, auch im Diorit; anal. Rosenblatt bei A. A. Lösch, Geol. För. Förh. **7**, 724 (1886); Z. Kryst. **12**, 514 (1887).

8. Aus dem Gouv. Orenburg; anal. Beck, Verh. russ. min. Ges. 1862, 87; N. JB. Min. etc. 1863, 468.

	9.	10.	11.	12.	13.
δ	—	—	—	2,37	—
MgO	67,06	66,67	69,75	67,98	67,99
CaO	Spur	0,19	—	—	Spur
MnO	—	1,57	—	—	0,31
FeO	1,13	1,18	—	1,57	0,41
H ₂ O	29,48	30,39	30,25	30,96	30,99
	99,80*)	100,00	100,00	100,51	99,70

9. Von der Eisenmine Coyne (Vallée d'Aoste); anal. G. Friedel, Bull. Soc. min. **5**, 325 (1885). *) Unlöslicher Rest 2,13%.

10. Von Swina Ness; anal. F. Stromeyer, Unters. 1821, 467.

11. Von ebenda; anal. Fyfe, Edinburgh N. phil. Journ. **8**, 352 (1830).

12. Von ebenda; anal. J. Thomson, Outlines 1836, I, 157.

13. Aus Serpentin mit Hydromagnesit von der Shetlandinsel Unst zu Swina Ness (Schottl.); anal. F. Heddle, Min. Mag. **2**, 27 (1878).

	14.	15.	16.	17.	18.
MgO	64,00	68,34	68,57	69,11	66,05
MnO	—	0,64	—	—	—
FeO	2,50	0,12	—	0,47	5,63
H ₂ O	29,00	30,90	31,43	30,42	30,13
SiO ₂	2,00	—	—	—	—
	97,50	100,00	100,00	100,00	101,81

Aus Serpentin von Hoboken, N. Jersey, Originalbrucit.

14. Anal. L. N. Vauquelin, Ann. mines, Muséum d'hist. nat. **20**, 167 (1815).

15. Anal. F. Stromeyer, Min. Unters. 1821, 409.

16. Anal. Fyfe, Edinburgh N. Phil. Journ. **18**, 352 (1830).

17. Anal. H. Wurtz bei J. D. Dana, Syst. Min. 1850, 682.

18. Nematolith; anal. wie oben.

	19.	20.	21.	22.	23.
MgO	62,89	64,86	66,30	67,97	68,87
MnO	—	—	—	0,97	0,80
FeO	4,65	4,05	0,50	—	—
CO ₂	4,10	—	1,27	0,39	—
H ₂ O	28,36	29,48	31,93	30,81	30,33
	100,00	98,66 ¹⁾	100,00	100,14	100,00

19. Von Hoboken; anal. R. Whitney, Boston Journ. Nat. Hist. **6**, 36 (1849).

20. Von ebenda; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **80**, 284 (1850).

21. Lows Mine, Fulton Lancaster Co. (Texas); anal. J. Smith u. G. J. Brush, Am. Journ. **15**, 214 (1883).

22. Von ebenda; anal. F. W. Clarke u. G. Schneider, Z. Kryst. **18**, 417 (1899).

23. Von der Woods Mine (Chromeisengrube) Texas; anal. R. Hermann, Journ. prakt. Chem. **82**, 368 (1861).

¹⁾ Außerdem noch 0,27% SiO₂.

	24.	25.	26.	27.	28.	29.
MgO . . .	66,78	67,64	65,38	64,30	66,19	66,62
CaO . . .	—	—	—	—	1,68	0,11
MnO . . .	—	0,63	4,04	4,66	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,44	0,82	0,30	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	0,04	1,24	0,75
SiO ₂ . . .	—	—	—	0,46	—	—
CO ₂ . . .	—	—	—	—	—	2,42
H ₂ O . . .	32,52	30,92	29,70	29,47	31,05	29,91
	99,74	100,01	99,42	99,93	100,16	99,81

24. Aus dolomitischem Kalk von Reading, Fritz Island, Berks Co. (Penns.); anal. E. F. Smith, Am. Chem. Journ. **5**, 281 (1883).

25., 26 u. 27. Von ebenda; anal. F. A. Genth, Am. Phil. Soc. 1885, 42.

28. Von Sinking Spring (Penns.); anal. E. F. Smith, wie oben.

29. Von ebenda; anal. F. A. Genth, wie oben.

Nemalith.

MgO	62,00	60,95
MnO	Spur	—
FeO	7,87	11,14
SiO ₂	0,38	0,38
H ₂ O	29,55	29,32
	99,80	101,79

1. Nemalith aus Serpentin, Afganistan; anal. J. W. Mallet, Min. Mag. **11**, 911 (1887).
2. Von ebenda; anal. Blyth bei J. W. Mallet, Man. Geol. India **4**, 161 (1887).

Manganbrucit.

MgO	57,81
MnO	14,16
H ₂ O	28,00
	99,97

Mit Hausmannit im Kalkstein von den Mangangruben von Jakobsberg (Schweden), honiggelb bis braunrot; anal. L. J. Igelström, Akad. Handl. Stockholm 1858, 187; Am. Journ. **31**, 358 (1861).

Formel. Die Formel ist (Mg, Fe, Mn)(OH)₂. Einzelne Brucite sind reines Magnesiumhydrat: Mg(OH)₂.

Der manganhaltige Brucit von Jakobsberg hat das Verhältnis:

$$\text{Mg} : \text{Mn} = 7 : 1, \text{ also: } 7 \text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{Mn(OH)}_2.$$

Eigenschaften. Spaltbar, höchst vollkommen nach der Basis. Milde, in dünnen Blättchen biegsam. Über Kohäsionsverhältnisse und Schlagfiguren siehe O. Mügge¹⁾ (auch über Torsion).

Härte 2 (etwas darüber). Dichte 2,38—2,4.

Wachs- bis glasglänzend, auf der Spaltfläche perlmutterglänzend. Durchsichtig bis durchscheinend. Farblos, weiß, gräulich-, bläulich-, grünlichweiß.

¹⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1884, I, 57; 1898, I, 110.

Starke positive Doppelbrechung. Die Brechungsquotienten fand M. Bauer¹⁾ nach der Methode des Herzogs von Chaulnes:

$$N_{\omega} = 1,559; \quad N_{\epsilon} = 1,5795.$$

Nach der Kohlrauschschen Methode vermittelt Totalrefraktometer:

$$N_{\omega} = 1,560; \quad N_{\epsilon} = 1,581.$$

L. Peruzzi²⁾ fand:

$$N_{\omega} = 1,562; \quad N_{\epsilon} = 1,5827.$$

Über optische Anomalien siehe M. Bauer,¹⁾ H. Rosenbusch,³⁾ R. Brauns.⁴⁾ C. Doelter⁵⁾ fand den Brucit zweiachsig mit $2E = 4\frac{1}{2}^{\circ}$; bei gelinder Rotglut einachsig.

U. Panichi⁶⁾ fand dagegen beim Erwärmen keine Veränderung der optischen Eigenschaften, auch bei tiefen Temperaturen, bis -190° nicht. Wird das Mineral mäßig erwärmt, so kann das Wasser wieder aufgenommen werden. Der Wasserverlust steht in Beziehung zur Oberfläche.

Brucit leitet die Elektrizität nicht, nach J. Beijerinck. Pyroelektrisch nach G. Hankel.⁷⁾ Er absorbiert die elektrischen Wellen.⁸⁾

Vor dem Lötrohre mit hellem Licht aufglühend. Mit Kobaltsolution nach dem Erwärmen befeuchtet, wird er fleischrot. Beim Glühen wird er bisweilen rosenrot. Nach dem Glühen und Abkühlen wird er mit Silbernitrat nach J. Lemberg⁹⁾ braun und dann schwarz.

G. Spezia¹⁰⁾ fand, daß er nach dem Glühen in Splintern alkalisch reagiert. G. Spezia fand ihm vor dem Lötrohre unschmelzbar; im Sauerstoffgebläse verflüchtigt er sich randlich.

Im Kälbchen wird er unter Wasserabgabe undurchsichtig und zerreiblich, manganhaltige werden dunkelbraun (siehe auch F. Rinne). In Säuren löslich.

Wassergehalt. Nach F. W. Clarke und G. Schneider¹¹⁾ verlor Brucit von Texas (siehe Analyse Nr. 22).

Bei	105 ⁰	0,18 ⁰ / ₀
"	250	0,46
"	383—412 nach 2 Stunden	7,57
"	383—412 " weiteren 3 Stunden	19,37
"	383—412 " " 2 "	0,06
"	498—527 " 1 Stunde	0,23
"	498—527 " einer weiteren Stunde	—
"	Weißglut	2,94

Als Brucit 28 Stunden in trockenem Chlorwasserstoff auf 383—412⁰ erhitzt, wurde noch kein konstantes Gewicht erreicht. Nur 10,33⁰/₀ waren in Chlorid übergeführt. Bei 498—527⁰ ging die Reaktion am weitesten.

¹⁾ M. Bauer, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 2, 70.

²⁾ L. Peruzzi, R. Acc. d. Linc. 14, 83 (1905).

³⁾ H. Rosenbusch, Mikr. Phys. 1892, I, 388.

⁴⁾ R. Brauns, Opt. Anom. 1891, 195.

⁵⁾ C. Doelter, N. JB. Min. etc. 1884, II.

⁶⁾ U. Panichi, Mem. Acc. Lincei 4, 389 (1902).

⁷⁾ G. Hankel, Wied. Ann. 6, 53 (1879).

⁸⁾ A. Bose, Nature 57, 353 (1898).

⁹⁾ J. Lemberg, Z. Dtsch. geol. Ges. 24, 236 (1872).

¹⁰⁾ G. Spezia, Z. Kryst. 14, 503 (1888).

¹¹⁾ F. W. Clarke u. G. Schneider, Z. Kryst. 18, 417 (1891).

Synthese.

Diese wurde von A. de Schulten¹⁾ ausgeführt. Er fällte eine Lösung von Chlormagnesium mit alkoholischer Kalilauge und setzte einen großen Überschuß letzterer hinzu. Bei 200° löst sich der Niederschlag und beim Erkalten scheidet sich Hydroxyd ab. Es sind kleine hexagonale, perlmutterglänzende, optisch einachsige Täfelchen, welche bei mäßiger Erhitzung unter Wasserverlust trübe werden. Ihre Dichte ist 2,36.

Eine zweite Synthese wurde von G. Friedel²⁾ ausgeführt. Er ließ Natronhydrat auf Magnesia bei 400° einwirken und erhielt hexagonale, farblose, glimmerartige, biegsame Tafeln, welche einachsigt positiv mit starker Doppelbrechung sind. Sie sind unschmelzbar, geben beim Erhitzen Wasser, sind leicht löslich und bestehen nur aus Magnesia.

Zufällige Bildungen. A. Wöhler³⁾ beobachtete im Absatz eines durch Meerwasser gespeisten Kessels ein Gemenge von Brucit und Anhydrit. A. Weisbach⁴⁾ beobachtete in einem Kesselstein, welcher von der Einigkeitschachtanlage am Brückenberge bei Zwickau stammte, erbsengelbe millimeterlange Tafeln, mit konkaven perlmutterglänzenden Basisflächen. Die Krystalle zeigten folgende Zusammensetzung:

δ	2,320
MgO	66,09*)
H ₂ O	28,80
Fe ₂ O ₃	0,31
SiO ₂	1,31
SO ₃	3,49
	100,00

*) Aus der Differenz.

Die Analyse wurde von Cl. Winkler ausgeführt.

O. Luedecke⁵⁾ hatte denselben Kesselstein beschrieben. Das Wasser, aus welchem dieser entstanden war, enthielt in 100 Teilen 0,3751 feste Bestandteile, welche zum größten Teil aus Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Chlormagnesium (0,1821) mit etwa Chlornatrium bestanden. Der gebildete Brucit enthält Calcit und Calciumsulfat gemengt. Die Eigenschaften dieses Produktes stimmen mit denen des Brucits.

Umwandlung. Aus Brucit bildet sich Hydromagnesit (siehe J. D. Dana, Syst. Min.),⁶⁾ auch in Serpentin wandelt er sich um. Andererseits bildet sich aus Humit, neben Serpentin, Brucit.

Vorkommen und Genesis.

Brucit kommt namentlich in metamorphen Kalksteinen vor, ferner in Serpentin. Auch mit Mineralien der Chloritgruppe kommt er vor.

¹⁾ A. de Schulten, C. R. **100**, 1522 (1885).

²⁾ G. Friedel, Bull. Soc. min. **14**, 74 (1894).

³⁾ A. Wöhler bei A. Kenngott, Übers. min. Forsch. **120**, 63 (1862/5).

⁴⁾ A. Weisbach, N. JB. Min. etc. 1883, II, 119.

⁵⁾ O. Luedecke, Z. Kryst. **7**, 502 (1883).

⁶⁾ J. D. Dana, 1892, 177, 708.

Am Vesuv soll nach J. Roth,¹⁾ womit auch die Beobachtung von A. Cossa stimmt (siehe bei Periklas), in körnigem Kalkstein des Monte Somma Brucit vorkommen.

Die bei Predazzo vorkommenden Mineralien Pencatit und Predazzit, welche, wie sich später zeigte, keine homogenen Bildungen, sondern Gemenge sind, enthalten Brucit neben Periklas; W. Hauenschild nimmt Brucit an. Nach O. Leneček²⁾ enthielten sie ursprünglich nur Periklas, welcher sich umwandelte, und zwar vorwiegend in Hydromagnesit. Die Ansicht O. Lenečeks wird von L. Peruzzi³⁾ bestritten, welcher annimmt, daß im Predazzit nicht Hydromagnesit, sondern Brucit vorhanden ist, was er durch Bestimmung des Brechungsquotienten und der Dichte bekräftigt.

Es ist immerhin möglich, daß der Brucit auch aus Periklas entstanden sei.

Der Brucit dürfte sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern z. T. aus Hydrosilicaten, durch Thermen gebildet haben, vielleicht bei etwa 100°, wie in den Kesselsteinen durch Einwirkung von Magnesiumchlorid. Doch ist das Mineral wohl auch noch bei höherer Temperatur stabil, wie die Synthesen zeigen. Leider ist der Umwandlungspunkt: Periklas-Brucit nicht bestimmt, so daß die Temperaturgrenzen des Existenzfeldes beider Mineralien nicht anzugeben sind.

Bei gewöhnlicher Temperatur dürfte sich in Gegenwart von Kohlensäure Hydromagnesit aus Brucit bilden.

Anhang zu Brucit.

Eisenbrucit.

Schalige Aggregate. Wahrscheinlich rhomboedrisch.

Analysen.

MgO	38,92
CaO	Spur
FeO	18,73
Al ₂ O ₃	Spur
SiO ₂	4,15
CO ₂	7,38
H ₂ O	30,46
		99,64

Auf schmalen Klüften eines Serpentin von Siebenlehn bei Freiberg (Sachsen); anal. Th. Petersen bei F. Sandberger, N. JB. Min. etc. 1880, II, 289.

Wurde ursprünglich für Nakrit gehalten.

Wenn man von den Zahlen der Analyse folgende Zahlen abzieht:

Quarz	4,15		
Hydromagnesit	{	CO ₂	7,38
		MgO	8,94
		H ₂ O	4,02
				24,49

¹⁾ J. Roth, Z. Dtsch. geol. Ges. **3**, 147 (1851).

²⁾ O. Leneček, Tsch. min. Mit. **12**, 448 (1891).

³⁾ L. Peruzzi, R. Acc. d. Linc. **14**, 83 (1905); Z. Kryst. **43**, 412 (1907).

so verbleiben:

MgO	29,98	39,89		
FeO	18,73	24,92		
H ₂ O	26,44	35,19		
	75,15	100,00		

Das Verhältnis MgO + FeO : H₂O = 1 : 34 : 1,95. Die Abweichung von dem Verhältnis 1 : 1 im Brucit erklärt F. Sandberger durch die Oxydation des FeO zu Limonit.

Eigenschaften. Trüb, silber- bis schneeweiß. Starker Perlmutterglanz zu Fettglanz neigend. Dichte 2,25. Spaltbar nach der perlmutterglänzenden Basis. Härte gegen 2. Im Kölbchen wird das Mineral braunrot und gibt viel Wasser ab. Vor dem Lötrohre blättert es sich auf und geht in eine schwarze, stark magnetische Masse über, jedoch ohne zu schmelzen. Mit Essigsäure aufbrausen und Lösen unter Zurücklassung von Quarz.

Verwittert, wobei das Mineral ockergelb wird und zu Pulver zerfällt.

Völknerit und Hydrotalkit.

Diese beiden Mineralien sind wohl ident. Möglicherweise sind es aber keine homogenen Mineralien, sondern Gemenge von Brucit und Hydrargillit, wie bereits C. F. Rammelsberg vermutete, was auch nach G. Tschermak der Fall ist. Von anderen zu Ceylanit gestellt.¹⁾

Hexagonal?

Analysen.

I. Hydrotalkitanalysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO	36,30	37,27	38,18	37,30	37,04
Al ₂ O ₃	12,00	19,25	17,78	18,00	18,87
Fe ₂ O ₃	6,90	—	—	—	—
H ₂ O	32,66	41,59	37,99	37,38	37,38
CO ₂	10,54	2,61	6,05	7,32	7,30
Unlöslich	1,20	—	—	—	—
	99,60	100,72	100,00	100,00	100,59

1. Hydrotalkit aus dem Serpentin von Snarum; anal. F. Hochstetter, Journ. prakt. Chem. **27**, 376 (1842).

2. bis 5. Hydrotalkit von ebenda; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **97**, 296 (1856).

II. Völkneritanalysen.

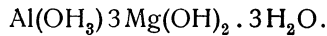
	1.	2.
MgO	37,08	38,59
Al ₂ O ₃	16,96	17,65
CO ₂	3,92	—
H ₂ O	42,04	43,76
	100,00	100,00

Beide aus dem Talkschiefer der Schischimberge (Ural), mit Magneteisen gemengt; anal. R. Herrmann, Journ. prakt. Chem. **40**, 12 (1847).

¹⁾ Auch M. Bauer, Min. 1904, 531 hält ihn für ein Gemenge, F. Zirkel, Min. 1907, 507, sowie C. Hintze, Min. I, 2088 halten den Hydrotalkit und den Völknerit für Gemenge.

Formel. Wird als Umwandlungsprodukt von Ceylanit betrachtet; ist vielleicht ein Gemenge von Hydrargillit mit Hydromagnesit und Brucit, wie früher bemerkt.

Eine Formel wird von P. Groth aufgestellt; nach dieser wäre das Mineral eine Mischung von Magnesiumhydrat und Aluminiumhydrat, nach der Formel:



Eigenschaften. Basisch vollkommen spaltbar, auch deutlich seitliche Teilbarkeit. Fettig anzufühlen. Härte 2. Dichte 2,04—2,09. A. Michel-Lévy und A. Lacroix bestimmten den mittleren Brechungsquotienten mit 1,47. Stärke der Doppelbrechung 0,014 an dem Hydrotalkit von Snarum, weniger stark ist die Doppelbrechung an dem uralischen Völknerit, optisch negativ, dagegen ist der Völknerit nach A. Des Cloizeaux optisch positiv.

Vor dem Lötrohre unter Aufblättern stark leuchtend, ohne zu schmelzen. Mit Flüssen entsteht nach Anschwellen eine durchsichtige farblose Perle. Nach Befeuchten mit Kobaltsolution geglüht, wird der Hydrotalkit rosa bis fleischrot bis blau. Der Hydrotalkit von Snarum reagiert auf Eisen. Im Kölbchen gibt er viel Wasser.

In Salzsäure ist Hydrotalkit unter Brausen löslich. Wird diese saure Lösung mit Natroncarbonat neutralisiert und der Niederschlag auf das Filter gebracht, so ergibt das Filtrat mit Natriumphosphat und Ammoniak einen weißen kristallinen Niederschlag.

Houghtit.

Analysen.

	1.	2.	3.
MgO	36,29	43,84	31,24
Al ₂ O ₃	19,74	23,87	21,75
H ₂ O	24,22	26,45	30,60
CO ₂	8,46	5,83	6,89
SiO ₂	3,02	—	—
Unlöslich	—	—	9,02
	100,00 *)	99,99	99,50

*) Spinell und andere Beimengungen 8,27%.

1. Mit Spinell bei Oxbow und Sommerville in Rossie (St. Lawrence Co., N. York); anal. Johnson, Am. Journ. **12**, 363 (1851).

2. Dieselbe Analyse nach Abzug der Beimengungen.

3. Dasselbe Vorkommen; anal. Root bei J. D. Dana, Syst. Min. 1868, 799; siehe C. Hintze, Min. I, 2089.

Die Diskussion der Analysen siehe bei A. Kenngott,¹⁾ welcher in diesem Vorkommen MgO.2H₂O nicht MgO.H₂O annimmt.

Zink.

Zink ist in den Mineralien ziemlich verbreitet. Das wichtigste Zinkerz ist die Zinkblende, ZnS, ein zweites wichtiges Erz ist der Galmei, Zinkcarbonat, ferner das Kieselzink. Weniger verbreitet sind Rotzinkerz (ZnO) und Franklinit, ein Zinkferrat, welches der Spinellgruppe angehört, derselben Gruppe gehört das Zinkaluminat Gahnit an. Aber auch unter den Sulfiden haben wir noch mehrere zinkhaltige, so der mit Zinkblende dimorphe

¹⁾ A. Kenngott, Übers. miner. Forsch. 1856/7, 770.

Wurtzit, der Erythrocinkeit, sowie das Sulfosalz Fahlerz und das Oxysulfid Voltzit. Ferner erwähne ich noch das mangansaure Zink (Chalkophenit). Der Zinkosit ist schwefelsaures Zink, der Goslarit ein wasserhaltiges Sulfat (Zinkvitriol). Zinkhaltig ist auch das Sulfat Dietrichit und der Roemerit, sowie der Zinkaluminat.

Von Phosphaten und Arseniaten sind zu nennen: Adamin, der Hopeit, der Kottigit, Vanadate sind der Descloizit und der Cuprodescloizit.

Unter den Silicaten sind noch zu erwähnen, der Willemit und der Troostit, beide Orthosilicate, der Danalith; Zink enthält auch das Eisen- und Mangansilicat Röpperit und das Metasilicat Fowlerit.

Reaktionen.

Auf Kohle mit Soda erhitzt erhält man kein Korn, sondern einen in der Hitze gelb, in der Kälte weiß erscheinenden Oxydbeschlag. Mit Kobaltsolution geglüht erhält man eine grüne Färbung, verursacht durch das Rinnmannsche Grün.

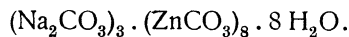
Auf nassem Wege sind besonders folgende Reaktionen von Wichtigkeit: Mit Kali und Natronhydrat erhält man einen weißen gallertartigen Niederschlag, im Überschuß löslich. Alkalicarbonate fällen weißes basisches Carbonat.

Schwefelwasserstoff fällt aus essigsaurer Lösung das Zink als weißes Sulfid, welches in Mineralsäuren löslich ist.

Schwefelammonium schlägt aus alkalischen oder neutralen Lösungen weißes amorphes Sulfid nieder.

Cyankalium gibt einen weißen Niederschlag, im Überschuß des Fällungsmittels löslich. Ferrocyankalium gibt einen weißen Niederschlag.

Mikrochemische Reaktion. Zink wird als Natrium-Zinkcarbonat nachgewiesen. Man setzt zu der sauren Zinksalzlösung Natriumcarbonat hinzu und zwar im Überschusse. Es entstehen farblose Tetraeder von



Rotzinkerz.

Synonyma: Zinkit, Zinkoxyd, Sparthalith, Stirlingit.

Hexagonal hemimorph. $a:c = 1:1,60770$ (H. Traube).

Analysen.

1. Mangan- und Eisenarme.

	1.	2.	3.	4.
δ	—	5,684	—	—
ZnO	94,45	99,47	91,47	99,63
MnO	Spur	0,68	—	—
Fe_2O_3	—	—	0,11	Spur
Glühverlust	1,09	0,23	5,26	—
CO_2	—	—	2,85	—
Rückstand	—	—	0,12	—
	100,03 ¹⁾	100,38	99,81	99,63

¹⁾ Enthält außerdem noch 4,49% Franklinit.

1. Aus Franklinit, in demselben eingesprengt, von Franklin Furnace (N. Jersey); anal. R. Whitney, Pogg. Ann. **71**, 169 (1847).
2. Orangejelbe Stücke von Franklin; anal. W. Blacke, Am. Journ. **31**, 371 (1861).
3. Von den Gruben von Olkusz, Gouv. Radom (Polen); anal. J. A. Antipow, Vern. russ. min. Ges. **38**, 41 (1900); Z. Kryst. **36**, 176 (1902).
4. Bei der Hütte Schaitansk (Ural), blaßgrün; anal. anonym. Gorny Journ. 1904; Z. prakt. Geol. 1904, 427.

Analysen mit merklichem Mangangehalt.

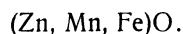
	5.	6.	7.	8.	9.
ZnO	93,48	96,19	93,28	94,30	96,20
MnO	5,50	—	6,50	5,54	3,33
Mn ₂ O ₃ . . .	—	3,70	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	0,36	—	0,44	0,36	0,43
	99,78*)	99,99	100,22	100,20	99,96

*) Enthalten außerdem noch 0,44% Hämatit.

5. Franklin (N. Jersey); anal. Hayes, Am. Journ. **48**, 261 (1845).
6. Großblättrig, mit Magneteisen, von Sterling (N. Jersey); anal. R. Whitney wie oben Analyse Nr. 1. Rückstand 0,10%.
7. Dunkelrot, von Franklin Furnace; anal. G. C. Stone, School of Mines, Quarterly, **8**, 148 (1887); Z. Kryst. **14**, 291 (1888).
8. Von ebenda; anal. wie oben.
9. Von Franklin; anal. Schütz bei P. Grosser, Z. Kryst. **20**, 356 (1892).

Zwei alte Analysen von Bruce und von P. Berthier wurden nicht aufgenommen, da nur abgerundete Zahlen vorliegen.

Formel. Die Zinkite sind, wenn sie rein sind: ZnO. Manche, welche mehr Mangan enthalten, entsprechen der Formel:



Der Eisengehalt ist stets sehr klein, dagegen bei manchen der Mangangehalt merklich.

Eigenschaften.

Spaltbar basisch vollkommen, weniger deutlich nach (1010). Nach der Basis auch deutliche Absonderung. Bruch halbmuschelig. Spröde. Härte über 4—5. Dichte 5,4—5,7.

Glanz fast diamantartig bis metallisch. Durchscheinend. Farbe dunkel-, blut- bis hyazinthrot, auch grüngelb. Strich orange- bis pomeranzengelb.

Der Farbstoff dürfte von beigemengtem Manganoxyd herrühren. Dies hatte bereits G. Rose¹⁾ vermutet. Grüne und gelbliche Farbe kann nach ihm von Eisenoxydul verursacht sein.

Hayes) dagegen vermutete Beimengung von durchsichtigen Eisenglanzschüppchen, was J. D. Dana³⁾ bestritt. A. Laspeyres⁴⁾ glaubt, daß Manganoxydul die Ursache der Färbung sei, was wohl die wahrscheinlichste Deutung ist.

¹⁾ G. Rose, Krystallochem. Mineralsyst. 1852, 65.

²⁾ Hayes, Am. Journ. **48**, 261 (1845).

³⁾ J. D. Dana, Syst. Miner. 1868, 136.

⁴⁾ A. Laspeyres, Z. Kryst. **3**, 556 (1879).

Doppelbrechung positiv. G. Césaro¹⁾ berechnet die Doppelbrechung zu 0,021. Anomale Doppelbrechung wurde schon von A. Breithaupt²⁾ und A. Madelung³⁾ beobachtet. Pleochroismus nach A. Laspeyres schwach.⁴⁾

Nach J. Beijerinck Leiter der Elektrizität. Senkrecht zur Achse ist sie größer als parallel.

Ausdehnungskoeffizienten nach A. Fizeau:⁵⁾ 0,00000316.

Vor dem Lötrohr unschmelzbar. Nach G. Spezia⁶⁾ im Fletcherofen ebenfalls unschmelzbar, dagegen mit Sauerstoffgebläse leicht schmelzbar. R. Cusack⁷⁾ fand nach seiner Methode mit dem Meldometer 1260° als Schmelzpunkt, was sicher zu niedrig ist, wahrscheinlich ist 1600°.

Beim Erhitzen im Kölbchen wird Zinkit schwarz, beim Erkalten kehrt die Farbe zurück. Im Luftstrom geglüht, wird er nach A. Laspeyres braun. Im Wasserstoffstrom geglüht erhält dieses braune Pulver zuerst seine rote Farbe wieder und wird dann wieder durch Verflüchtigung von etwas Zinkoxyd bräunlichgrau.

Über Ätzfiguren mit kalter Salzsäure siehe F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1884, II, 168.

Auf Kohle Zinkbeschlag heiß gelb, kalt weiß. Der Beschlag wird nach Befeuchten mit Kobaltsolution grün in der Oxydationsflamme. Die meisten Rotzinkerze zeigen die Manganreaktion mit Phosphorsalz.

In Säuren unter Aufbrausen löslich. Mit konz. Phosphorsäure wird er in Lösung violett.

Synthese.

G. A. Daubrée⁸⁾ zersetzte dampfförmiges Zinkchlorür durch Ätzkalk, in einem auf Rotglut erhitzten Rohr.

C. Becquerel⁹⁾ schmolz im Silbertiegel ein Gemenge von Kali und Zinkoxydpulver, wobei sich letzteres in langen Nadeln neu bildete. H. V. Regnault¹⁰⁾ zersetzte Wasserdampf bei hoher Temperatur durch Zink. Er erhielt Kristalle, welche identisch waren mit jenen, die die Verbrennung von Zink ergibt.

E. Dupont u. Ferrières¹¹⁾ haben bei Rotglut Chlorzink und Wasserdampf aufeinander einwirken lassen. Sie erhielten hexagonale Prismen von grünelber Farbe.

W. Florence¹²⁾ erhielt in der Boraxperle hellgrüne Tafeln, welche hemimorphe Ausbildung zeigten.

¹⁾ G. Césaro, Z. Kryst. **24**, 619.

²⁾ A. Breithaupt, Bg.- u. hütt. Z. **19**, 93 (1860).

³⁾ A. Madelung, Z. Kryst. **7**, 7 (1883).

⁴⁾ A. Laspeyres, Z. Kryst. **3**, 576.

⁵⁾ A. Fizeau bei Th. Liebisch, Phys. Kryst. 1891, 94.

⁶⁾ G. Spezia, Z. Kryst. **14**, 503 (1888).

⁷⁾ R. Cusack, ebenda, **31**, 284 (1899).

⁸⁾ G. A. Daubrée, C. R. **29**, 227 (1849).

⁹⁾ C. Becquerel, Ann. chim. phys. **51**, 105 (1857).

¹⁰⁾ V. Regnault, ebenda **42**, 350 (1861).

¹¹⁾ E. Dupont u. Ferrières siehe F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synth. des minér. etc. Paris 1882, 384.

¹²⁾ W. Florence, N. JB. Min. etc. 1898, II, 133.

Beim Schmelzen des natürlichen Zinkits vor dem Fletchergebläse hat G. Spezia¹⁾ gelbliche, durchsichtige hexagonale Tafeln erhalten.

A. Gorgeu²⁾ dampfte eine Lösung von 1 Äquiv. Natriumsulfat, 1–2 Äquiv. Zinksulfat und $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Äquiv. Eisenoxydulsulfat ein und schmolz den Rückstand. Nimmt man von der Schmelze von Zeit zu Zeit Proben und behandelt sie mit siedendem Wasser, so können folgende Prozesse unterschieden werden: Bildung basischen Eisenoxydulsalzes, Ausscheidung des Eisenoxyds in kristallisiertem Zustande, endlich in heller Rotglut, wenn das Zinksulfat zersetzt ist, die Bildung von ZnFe_2O_4 . Erst wenn alles Eisenoxyd für letzteres verbraucht ist, beginnt die Ausscheidung von ZnO. Bei Anwesenheit einer geringen Menge von SiO_2 bildet sich nachdem Franklinit, und vor der Bildung von Zinkit Willemit. Die erhaltenen Franklinitkristalle siehe bei diesem Mineral.

Zufällige Bildungen. Solche sind öfters beschrieben worden, sowohl in Zinkschmelzöfen als auch in Eisenhochöfen, sowie bei der Verschmelzung zinkhaltiger Erze. So von R. Hausmann,³⁾ von Koch,⁴⁾ von A. Des Cloizeaux⁵⁾ u. Lévy.⁶⁾ Jordan,⁷⁾ beschrieb sie von der Fischbacher Schmelze.

F. Rinne⁸⁾ beschrieb Kristalle von Lerbach am Harz, dann E. S. Dana⁹⁾ von Newark; Blake¹⁰⁾ beschrieb Kristalle von N. Jersey, Rogers und Crace-Calvert beschrieben solche von Benton Co., Alabama und anderen Orten. Von der Hohenloehütte erwähnt sie v. Heyden.¹¹⁾ G. vom Rath¹²⁾ beschrieb Kristalle von Borbeck in Westfalen, G. A. König¹³⁾ von La Salle (Illinois), A. Firket¹⁴⁾ erwähnt sie von den Hütten von Ougrée und Seiles, G. Greim¹⁵⁾ von den Buderusschen Eisenhütten bei Gießen. K. Busz¹⁶⁾ fand auf einer Zinkmuffel von Myslowitz Kristalle von Zinkit.

A. Hutchinson¹⁷⁾ beobachtete Zinkit von Mostyn in N. Wales (Engl.), G. Césaro¹⁸⁾ fand solche von Altenberg bei Aachen.

H. Traube¹⁹⁾ untersuchte Kristalle von der Friedrichshütte in Oberschlesien. A. Sachs²⁰⁾ solche von Schientochlowitz (Oberschlesien), H. Ries²¹⁾ beschrieb die Kristalle von der Passaic Zinc Cy (N. Jersey).

¹⁾ G. Spezia, Z. Kryst. **14**, 503, (1888).

²⁾ A. Gorgeu, Bull. Soc. min. **10**, 36 (1887).

³⁾ R. Hausmann, Karst. Arch. **17**, 784 (1843); Miner. 1849, 199.

⁴⁾ Koch, Beitr. Kryst. Hüttenprod. Göttingen 1822, 24.

⁵⁾ A. Des Cloizeaux, Ann. d. mines. 1842, 488.

⁶⁾ Lévy, ebenda 1843, 517.

⁷⁾ Jordan, Z. Dtsch. geol. Ges. **4**, 689 (1852).

⁸⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1884, II, 164.

⁹⁾ E. S. Dana, Am. Journ. **32**, 389 (1886).

¹⁰⁾ Blake, Am. Journ. **13**, 417 (1852).

¹¹⁾ v. Heyden, Z. Dtsch. geol. Ges. **12**, 183 (1860).

¹²⁾ G. vom Rath, Pogg. Ann. **122**, 406 (1864); **144**, 580 (1871).

¹³⁾ G. A. Koenig, Proc. Phil. Acad. 1873, 12.

¹⁴⁾ A. Firket, Ann. soc. géol. belge **12**, 191 (1885); Z. Kryst. **13**, 420 (1888).

¹⁵⁾ G. Greim, Ber. Oberhess. Ges. Nat. etc. **24**, 59 (1886); Z. Kryst. **14**, 410 (1888).

¹⁶⁾ K. Busz, Z. Kryst. **15**, 621 (1889).

¹⁷⁾ J. Tudor Cundall u. A. Hutchinson, Min. Mag. **9**, 6 (1890); Z. Kryst. **20**, 520 (1892).

¹⁸⁾ G. Césaro, Not. min. **9**, 16 (1892); Z. Kryst. **24**, 618 (1895).

¹⁹⁾ H. Traube, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **9**, 147.

²⁰⁾ A. Sachs, ZB. Min. etc. 1905, 45.

²¹⁾ H. Ries, Am. Journ. **48**, 256 (1894); Z. Kryst. **23**, 467 (1894).

Analysen von Zinkiten, welche sich bei metallurgischen Prozessen bildeten.

	1.	2.	3.	4.	5.
ZnO . . .	97,60	97,96	98,79	99,25	98,32
MnO . . .	0,20	—	—	0,27	—
CaO . . .	—	—	—	Spur	—
FeO . . .	—	0,39	Spur	0,48	—
Pb . . .	—	1,02	0,95	—	—
PbO . . .	—	—	—	—	0,99
Co . . .	0,71	—	—	—	0,55
S . . .	—	0,39	0,10	—	—
SiO ₂ . . .	2,11	0,61	Spur	—	—
Gangart . . .	—	—	—	—	0,05
	100,62	100,37	99,84	100,00	99,91

1. Von Lerbach im Harz; anal. P. Jannasch bei F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1884, II, 164.
2. Von Mostyn (England); anal. J. Cundall bei J. Tudor Cundall u. A. Hutchinson, Min. Mag. **9**, 5 (1890); Z. Kryst. **20**, 520 (1892).
3. Von ebenda; anal. wie oben.
4. Von Tarnowitz (Oberschlesien); anal. H. Traube, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **9**, 149 (1894).
5. Von der Falvahütte (Oberschlesien); anal. A. Sachs, ZB. Min. etc. 1905, 55.

Vorkommen und Genesis.

Rotzinkerz kommt im Kalkstein, dann in Chloritschiefern und auf Eisenerzgruben vor. Die Versuche, bei welchen durch Einwirkung von Chlormagnesiumdämpfen Zinkit entstand, dürften zur Erklärung der Bildungsweise herangezogen werden; über die Temperaturen liegt zwar kein Anhaltspunkt vor, es dürften jedoch keine so hohen, wie bei den synthetischen Versuchen vorhanden gewesen sein; man dürfte daher wohl nur überhitzte Wasserdämpfe zwischen 3—400° annehmen, eventuell noch geringere. Die auf Zinkgruben mit Zinkspat vorkommenden dürften wohl bei geringerer Temperatur entstanden sein.

Calcozinkit.

ZnO	81,00
CaO	7,56
MnO	Spur
CO ₂	5,80
H ₂ O	4,26
	99,62

Von Stirling Hill; anal. C. U. Shepard, Am. Journ. **12**, 231 (1878).

Dichte, 3,95. Ist vielleicht ein Gemenge mit Kalkspat. Ein Gemenge von Zinkit mit Eisenhydroxyd ist das Vorkommen von Bottino bei Serravezza (Toscana), Analyse von A. Bechi, Am. Journ. **14**, 62 (1852).

Strontium.

Es gibt nur wenige Mineralien, welche als Hauptbestandteil Strontium enthalten. Es sind dies das Strontiumcarbonat, Strontianit und das Sulfat Coelestin. Ein an diesem Metall reiches Mineral ist das den Zeolithen

zuzuzählende Silicat, der Brewsterit, welcher im zweiten Bande, Abt. III, behandelt wurde.

Weder in den Oxyden, Sulfiden, Haloidsalzen kommt dieses Metall vor.

In ganz kleinen Mengen oder Spuren kommt es noch in manchen Silicaten vor. Auch manche Aragonite enthalten davon Spuren. Der Calciostrontianit ist ein strontium- und calciumhaltiges Carbonat. Unter den Sulfaten ist noch zu erwähnen der Barytocoolestin.

Reaktionen. Auf trockenem Wege kann man Strontium an der purpurroten Färbung erkennen, welche strontiumhaltige Lösungen (am besten salzsaure) der Flamme verleihen.

Das Flammenspektrum zeigt eine Anzahl Linien im Rot und Orange gelb und eine im Blau. Grün fehlt ganz.

Auf nassem Wege sind besonders folgende Reaktionen von Wichtigkeit: Schwefelsäure erzeugt einen weißen Niederschlag von Strontiumsulfat; dieser ist leichter löslich als Bariumsulfat, dagegen schwerer als Calciumsulfat. In kochender Salzsäure ist es löslich.

Gipslösung erzeugt nach einiger Zeit, falls die Lösung nicht stark sauer ist, einen weißen Niederschlag.

Von Barium kann man es durch Fällung von Alkalicromat dadurch unterscheiden, daß es in verdünnten Lösungen keinen Niederschlag bildet, nur aus stark konzentrierten Lösungen erhält man einen Niederschlag von Strontiumchromat, welcher in verdünntem Alkohol viel schwerer löslich ist, als in Wasser.

Mikrochemisch läßt sich Strontium als Oxalat und Sulfat nachweisen. Mit Oxalsäure geben die Strontiumsalze in der Wärme monokline Kristalle, die meistens sechseitigen Umriß zeigen; in der Kälte erhält man stumpfe, scheinbar quadratische Pyramiden, die ihrer Auslöschung nach im polarisierten Licht wahrscheinlich monoklin sind.

Mit Schwefelsäure bilden sich Kristalle von Sulfat, welche in kleinen rhombischen Tafeln erscheinen.

Zur Unterscheidung des Strontiums von Barium bedient man sich des Ferrocyanalkiums, welches nur bei Barium Kristalle erzeugt; mit Oxalsäure entstehen monokline Kristalle von Bariumoxalat, während Strontiumverbindungen mit Oxalsäure in der Kälte oktaedrische Kristalle von Strontiumoxalat bilden.

Barium.

Dieses Metall bildet weder Oxyde, noch Sulfide, noch Haloidsalze. Die wichtigsten Bariumverbindungen sind: das Carbonat (Witherit) und das Sulfat, der Baryt.

Ferner kommt Barium in mehreren Silicaten als Hauptbestandteil vor. Wir haben in der Gruppe der Feldspate den monoklinen Hyalophan und den seiner Zusammensetzung dem Anorthit entsprechenden Celsian kennen gelernt. Ferner sind zu erwähnen die Bariumzeolithe: Harmotom, Wellsit, Barylith. In dem vorwiegend Strontium enthaltenden Brewsterit kommt auch Barium vor.

Unter den Carbonaten ist noch das Calcium-Bariumcarbonat Alstonit zu nennen und der Barytocalcit, unter den Sulfaten der Barytocoolestin. Außerdem kommt Barium auch spurenweise in manchen Silicaten vor.

Reaktionen.

Auf trockenem Wege erkennt man Bariumsälze an der gelbgrünen Flammenfärbung, doch ist es zu empfehlen, das Mineral zu glühen und dann mit Salzsäure zu befeuchten. Mit Soda auf Kohle erhält man nicht, wie mit Calcium und Strontium, eine stark leuchtende Masse.

Das Flammenspektrum zeigt grüne Bänder, schwächere grüngelbe, orange und ein blaues Band.

Auf nassem Wege ist die Reaktion mit Alkalichromat beachtenswert. Es bildet sich ein gelber Niederschlag von Bariumchromat, welcher in Wasser und Essigsäure unlöslich ist. Die Fällung ist nur vollständig, wenn man Natriumacetat hinzusetzt. Diese Reaktion dient zur Unterscheidung von Strontium.

Verdünnte Schwefelsäure erzeugt einen weißen, scheinbar amorphen Niederschlag von Bariumsulfat, welcher in Wasser unlöslich ist.

Kieselfluorwasserstoffsäure gibt einen weißen, kristallinen Niederschlag von Kieselfluorbarium, welcher in Wasser und verdünnten Säuren schwer, in Alkohol unlöslich ist.

Mikrochemische Reaktionen. Mikrochemisch kann man Barium durch mehrere Reaktionen nachweisen. Mit heißer Schwefelsäure erhält man kleine rhombische Kristalle, welche teils als rechtwinkelige Tafeln, teils als Skelette erscheinen.

Mit Oxalsäure erhält man in der Kälte nadelförmige und spießige monokline Kristalle. Oktaederähnliche Formen, welche bei Calcium und Strontium auftreten, kommen hier nicht vor. Beim Fällen in der Wärme erhält man langezogene, sechseckige, rhombische Oxalatkristalle.

Wenn man eine neutrale Lösung eines Bariumsälzes in der Wärme mit Ferrocyankaliumlösung versetzt, erhält man beim Abkühlen hellgelbe Rhomboeder von Ferrocyanbarium.

Kieselfluorwasserstoffsäure gibt nur in sehr verdünnten Lösungen deutliche Kristalle, Rhomboeder oder Rhomboeder mit Prisma.

Brechstein erzeugt in heißen neutralen Lösungen eines Barytsälzes dünne sechseckige Blättchen.

Normales weinsaures Kalium gibt kleine radialfaserige Kugeln von weinsaurem Barium.

Calcium.

Vorkommen. Calcium ist ein sehr verbreitetes Element. Sowohl in Carbonaten, Sulfaten, Silicaten ist es häufig. Dagegen fehlen Oxyde, Chloride, Jodide, Bromide, wie auch Sulfide. Wichtig ist das Fluorid, der Flußspat.

Unter den Silicaten sind namentlich die Plagioklase, Anorthit, Labradorit, Andesin und Oligoklas zu nennen. Ferner die zahlreichen Kalkzeolithe. Auch in der Olivingruppe fehlt Calcium nicht (Monticellit). Pyroxene und Amphibole enthalten meistens Calcium.

Ferner sind zu nennen: Danburit, Barsowit, Äkermanit, Zoisit und Epidot, Hauyn, Calciumgranate, Skapolithe, Meionit, der Prehnit, Harstigit, Milarit, Axinit. Von Sprödglimmern ist der Clintonit, der Margarit und Xanthophyllit zu erwähnen. Howlit ist ein Borsilicat. Ferner ist zu nennen Hardystonit, Leukophan. Ein Calciumtitanat ist

Perowskit, ein Yttrötitanat der Yttrötitanit. Der Roebingit ist ein Calciumbleisilicat. Ein Stannosilicat des Calciums ist Stockesit.

Von Sulfaten haben wir die wichtigen Mineralien Anhydrit und Gips zu nennen, ferner das Natriumcalciumsulfat Glauberit. Unter den wasserhaltigen Sulfaten gibt es mehrere, welche neben Kalium und Natrium auch Calcium enthalten. Solche Doppelsalze sind Syngenit, Polyhalit, Krugit, welche letztere auch Magnesium aufweisen. Wichtig ist das Wolframat Scheelit. Ein Chromat haben wir im Dietzeit, ein Molybdat ist Powellit. Der Cuproscheelit enthält außer Kupfer auch Calcium.

Unter den Boraten nenne ich den technisch wichtigen Pandermit, dann den Colemanit. Der Franklandit ist ein Calciumnatriumborat, ebenso der Boronatocalcit oder Ulexit, während der Hydroboracit neben Calcium noch Magnesium enthält.

Auch Calciumphosphate sind nicht selten, so der Monetit, der Graftonit und Berzelit. Wichtig sind die Mineralien der Apatitgruppe, zu welchen auch der Polyspherit und Hedyphan, beide auch bleihaltig gehören; ein dieser Gruppe angehöriges Arsenat ist der Svabit.

Ein calciumhaltiges Vanadat ist der Volborthit. Wasserhaltige Phosphate sind Adelit und Tilasit, dann der Cirrolit, der Tavistockit und der Arsenosiderit; der Kollophan, Roselit, Messelit, Anapâit, Picropharmakolith sind Phosphate, bzw. Arsenate, welche neben einem anderen Metall auch Calcium enthalten.

Ferner ist zu nennen der Pharmakolith, dann der Brushit, Wapplerit und Martinit, das Arsenat Haidingerit, das Phosphat Henwoodit, Isoklas. Komplexe Phosphate und Arsenate sind: Calcioferrit, Mazapilit, Bojyókit.

Uranhaltige Calciumphosphate sind: Autunit, Uranospinit.

Phosphatocarbonate sind: Dahlit, Staffelit.

Sulfophosphate sind: Svanbergit, Beudantit, Munkforsit und Munkrudit.

Silicotitanat des Calciums ist der Titanit.

Von Carbonaten sind besonders zu nennen Calcit, Aragonit, Dolomit und Ankerit.

Reaktionen.

Mit Soda auf Kohle geben Calciumsalze ein weißes, unschmelzbares Oxyd. Calciumsalze geben der Flamme eine ziegelrote Färbung; zu diesem Zwecke müssen sie vorher mit Säuren in flüchtige Verbindungen umgewandelt werden.

Das Flammenspektrum zeigt ein orangegelbes Doppelband und ein gelbgrünes.

Zahlreich sind die Reaktionen auf nassem Wege. Besonders charakteristisch ist die Reaktion mit Ammonoxalat, sie gibt in der Kälte einen weißen, feinkristallisierten Niederschlag, welcher in der Hitze grobkristallinisch wird.

Natriumphosphat gibt in neutraler Lösung einen weißen, flockigen Niederschlag von Calciumphosphat.

Mikrochemische Reaktionen. Der Nachweis kann durch Schwefelsäure geführt werden, wobei sich Gips bildet, meistens in feinen Nadeln; die Kristallform ist die des Gipses (monoklin). Ferner kann man mit Oxalsäure fällen, wobei sich quadratische Pyramiden bilden. In der Hitze entstehen scheinbar rhombische Kristalle.

Mit Ammoncarbonat bilden sich zuerst scheinbar amorphe Absätze, welche sich bald in kleine Rhomboeder umwandeln.

Mit Kieselflußsäure erhält man spindelförmige Kristalle von $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zur Unterscheidung dieser vom analogen Bariumsalz kann man mit absolutem Alkohol das Calcium wegwaschen, während das Bariumsalz zurückbleibt. Durch Schwefelsäure kann man Calcium neben Strontium erkennen.

Cadmium.

Unter den Mineralien finden sich nur wenige, welche dieses Metall enthalten. Selbständige Cadmiumverbindungen haben wir nur wenige. Zu nennen sind das Cadmiumoxyd und das Cadmiumcarbonat. Das wichtigste selbständige Cadmiummineral ist das Cadmiumsulfid.

In kleinen Mengen, bzw. in Spuren finden wir Cadmium in den Zinkmineralien.

Reaktionen.

Auf trockenem Wege ist dieses Metall dadurch nachzuweisen, daß man vor dem Lötrohre auf Kohle erhitzt; bei Anwesenheit von Cadmium bildet sich bei Gemengen des Minerals mit Soda ein brauner Oxydbeschlag.

Eine genaue empfindliche Reaktion wird derart ausgeführt, daß man in der Reduktionsflamme des Bunsenbrenners das Oxyd zu Metall reduziert, welches in dem oberen Teile der Oxydationsflamme sich wieder oxydiert. Fängt man diese auf einer Porzellanschale auf und bestreicht man diesen Beschlag mit Silbernitratlösung, so bildet sich eine blauschwarze Färbung von ausgeschiedenem Silber.

Auf nassem Wege kann man sich folgender Reaktionen bedienen: Kaliumhydroxyd erzeugt einen weißen amorphen Niederschlag, welcher beim Glühen braun wird.

Ammoniak verursacht ebenfalls einen weißen Niederschlag, der im Überschuß löslich ist. Einen weißen Niederschlag erhält man auch mit Cyankalium, leicht im Überschuß löslich. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bekommt man aus der Lösung einen gelben Sulfidniederschlag.

Das durch Schwefelwasserstoff in Lösungen erzeugte Sulfid ist in Schwefelkalium unlöslich, dagegen in viel Salzsäure löslich.

Mit Schwefelammonium erhält man ein kolloides, gelbes Sulfid. Mikrochemische Reaktionen sind hier nicht anwendbar.

Cadmiumoxyd.

Regulär.

Analyse.

Cd	87,5
O	12,5
	100,00

Aus den Galmeilagern von Genarutta bei Iglesias (Sardinien), Überzug auf Kieselzink; anal. E. Wittich und B. Neumann, ZB. Min. etc. 1901, 549.

Formel. CdO.

Eigenschaften. Spaltbar vielleicht oktaedrisch. Härte 3. Dichte 6,2—8,2.

Metall- bis glasglänzend, kaum durchsichtig, schwarz und blauschwarz, dunkelbraun, braunrot bis purpurrot.

Vor dem Lötrohre unschmelzbar, in Salzsäure löslich.

Synthese.

Es existiert eine Reihe solcher.

E. Wittich und B. Neumann, welche das Cadmiumoxyd zuerst als Mineral beschrieben, haben auch die Synthese dadurch ausgeführt, daß sie reines Cadmiummetall im Sauerstoffstrom verbrannten; es bildeten sich aber nicht Oktaeder, wie bei dem natürlichen Cadmiumoxyd, bei welchem neben Würfeln und Dodekaedern vorkommen, sondern nur Würfel. Die Spaltfläche soll nach dem Oktaeder sein.

Eine ähnliche Synthese hat A. Sidot¹⁾ bereits 1869 ausgeführt, indem er CdO im Sauerstoffstrom bei Weißglut erhitzte. Das angewandte Oxyd wurde in kristallisiertes umgewandelt, wobei sich dunkelrote Würfel bildeten.

Schon Herapath²⁾ hatte 1824 übrigens durch Sublimieren von Cadmiummetall in einer Luft enthaltenden Glasröhre purpurne nadelförmige Kristalle erhalten. Schüler glühte das Cadmiumnitrat und bekam dunkelblauschwarze Oktaeder.

Als zufällige Bildung wurde das Mineral von Werther³⁾ in den Rissen eines schadhafte Destillationsgefäßes einer schlesischen Zinkhütte beobachtet. Als isomorphe Mischung mit ZnO beobachtete es H. Traube⁴⁾ in einem Zinkofen der Tarnowitzer Hütte.

W. Florence⁵⁾ erhielt Oktaeder von Cadmiumoxyd in der Boraxperle, wenn man die gesättigte Perle nur so weit erhitzt, das sie eben noch geschmolzen bleibt.

Radium.

Von **F. Paneth** (Hamburg) und **C. Ulrich** (St. Joachimstal-Wien).

I. Allgemeine Chemie des Elementes Radium.

(Umfassend Radium, Mesothorium 1, Thorium X und Actinium X.)

Von dem im Jahre 1898 entdeckten Element Radium sind bisher vier Arten bekannt geworden: Radium im engeren Sinn, Mesothorium 1, Thorium X und Actinium X.⁶⁾ Diese durch ihre radioaktiven Eigenschaften und ihre Atomgewichte unterschiedenen Substanzen sind „isotop“, d. h. sie haben genau dieselben chemischen Eigenschaften und dasselbe Spektrum, müssen also im

¹⁾ A. Sidot, C. R. **69**, 201 (1869).

²⁾ Herapath, Phil. Mag. **64**, 321 (1824).

³⁾ Werther, Journ. prakt. Chem. **55**, 118 (1852).

⁴⁾ H. Traube, N. Jb. Min. etc. 1894, 95.

⁵⁾ W. Florence, ebenda 1898, II, 137.

⁶⁾ Obwohl darüber keine ausdrückliche Vereinbarung vorliegt, erscheint es zweckmäßig, dem Element den Namen seines bekanntesten und wichtigsten Vertreters zu geben und von Arten von „Radium“ zu sprechen, ebenso wie man von Arten von „Blei“ redet, zu denen ja unter anderen auch das „Blei im engeren Sinn“ oder „gewöhnliche Blei“ gehört.

chemischen Sinn als dasselbe Element betrachtet und im System der Elemente auf demselben Platz (daher ihr Name „Isotope“) eingeordnet werden; es ist dies die zwölfte Reihe der zweiten Gruppe in der periodischen Anordnung von Mendelejew, bzw. der Platz mit der Atomnummer 88 in dem linearen System von Moseley.

Die wichtigsten Eigenschaften dieses Elements sind dadurch bereits gegeben. Es ist ein Erdalkalimetall und zwar ein höheres Homologes des Bariums. Den allgemein in dieser Gruppe bei steigendem Atomgewicht geltenden Regeln entsprechend ist sein Chlorid, Bromid und Sulfat schwerer, sein Hydroxyd dagegen leichter in Wasser löslich als das des Bariums, mit dem seine Salze aber im übrigen große Ähnlichkeit haben und, soweit bisher studiert, lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden. Daraus sind im wesentlichen auch schon die Abscheidungsmethoden für dieses Element zu erschließen; zur Trennung von fernstehenden Elementen dienen die Gruppenreaktionen der Erdalkalimetalle, zur Trennung von Magnesium, Kalzium und Strontium die Methoden der Bariumreinigung, zur Trennung von letzterem Fraktionierungsverfahren, die sich auf die verschiedene Löslichkeit der Salze gründen.

Wenn trotzdem die Gewinnung des Radiums besondere Schwierigkeiten bietet, so liegt der Grund dafür ausschließlich in der verschwindend geringen Menge, in der es, verglichen mit den begleitenden Elementen, vorkommt. Sie beträgt in natürlichen Mineralien niemals mehr als $3 \cdot 10^{-5} \%$, und die Anreicherung bis zu einem Salz von einigen Prozenten Radium stellte darum ein ganz neuartiges Problem vor; seine Lösung war nur durch die „radiochemische Analyse“ möglich, d. h. durch eine Kombination von chemischen Trennungen mit Aktivitätsmessungen und die dadurch bewirkte Kontrolle jedes Schrittes der Anreicherung. Der große Erfolg, den das Ehepaar Curie schon nach wenigen Monaten erzielte, wäre aber trotz Anwendung der gleichen Methode nicht bei jedem Radioelement möglich gewesen, sondern ist beim Radium zwei besonders glücklichen Umständen zu verdanken: erstens, daß seine chemischen Eigenschaften sehr charakteristisch sind, und zweitens, daß es nicht vermischt mit größeren Mengen eines Isotops vorkommt. Beim Protactinium z. B., wo der erste Punkt nicht zutrifft, ist die Konzentrierung schwierig und die Reindarstellung noch nicht gelungen; beim Ionium wiederum ist die zweite Bedingung nicht erfüllt, es ist auch im günstigsten Falle vermischt mit mehr als der doppelten Gewichtsmenge seines Isotops Thorium, und die chemische Analyse kann nach dem oben Gesagten dann natürlich nicht mehr leisten, als das aus den Atomarten Ionium und Thorium bestehende „Mischelement“ (Thorium im weiteren Sinn) in Form irgendeines seiner Salze zu isolieren. Das Radium dagegen konnte als „Reinelement“ (das heißt als Element, das nur aus einer Art von Atomen besteht) abgeschieden und in beliebig konzentrierter Form erhalten werden, da kein inaktives Isotop existiert, mit dem gesellschaftet es vorkommen könnte, und auch der Gehalt vieler Uranminerale an Mesothor 1 so gering ist, daß er vernachlässigt werden darf. Aus uranhaltigen Thormineralien allerdings ist auch nur die Gewinnung der Salze eines Mischelements, das die Isotope Mesothor 1 und Radium enthält, möglich.

Der hohe Verdünnungsgrad des Radiums bietet demnach bei seiner Gewinnung aus den Mineralien zwar eine Erschwerung, aber durchaus kein prinzipielles Hindernis; wesentlich vereinfacht wird sie durch die Gegenwart von Barium, da es diesem bei sämtlichen Reaktionen folgt und man darum während des Trennungsganges nur darauf zu achten hat, in welcher Fraktion sich die

sichtbaren und wägbaren Mengen des Bariums befinden. Dieses Element ist meist von Natur aus in genügender Menge vorhanden, um die gewöhnlichen analytisch-chemischen Operationen des Fällens, Filtrierens, Auswaschens usw. ausführen zu lassen, sonst empfiehlt es sich stets, die notwendige Quantität eines Bariumsalzes eigens zuzusetzen, obwohl dadurch die zuletzt erfolgende fraktionierte Anreicherung des Radiums im Barium etwas langwieriger gemacht wird. Betont sei, daß das gemeinsame Ausfallen von Radium und Barium bei vollständigen Fällungen und die Anreicherung des Radiums in den Kristallen bei teilweiser Ausfällung der theoretischen Erklärung keine Schwierigkeiten bietet, sondern sich aus dem thermodynamisch ableitbaren Prinzip verstehen läßt, daß das schwerer lösliche von zwei isomorphen Salzen, die eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, ohne Rücksicht darauf, ob seine absolute Menge vielleicht unendlich viel geringer ist, im Niederschlag angereichert werden muß.

Auch bei Abwesenheit von Barium zeigt Radium ein wohl definiertes chemisches Verhalten, doch konnten die Gesetze hierfür nicht aus schon bekannten Prinzipien erschlossen, sondern mußten durch experimentelle und theoretische Untersuchungen an Radium und anderen radioaktiven Substanzen erst festgestellt werden. Es hat sich dabei der Satz ergeben, daß Radioelemente (allgemeiner: Elemente in minimaler Konzentration) immer mit jenen Niederschlägen ausfallen, deren Anionen mit den Kationen des Radioelements ein in dem betreffenden Lösungsmittel schwer lösliches Salz bilden. So wird Radium z. B. bei der Fällung aller jener Niederschläge mit eingeschlossen, deren Anionen Sulfat- oder Carbonatgruppen sind, nicht aber bei der Fällung von Sulfidniederschlägen. Dieses Verhalten ist praktisch wichtig und in theoretischer Hinsicht bemerkenswert, weil daraus hervorgeht, daß bei den geringen Konzentrationen der Radioelemente offenbar Isomorphismus mit dem Niederschlag für das Eingeschlossenwerden keine wichtige Rolle mehr spielt (die Natur des Kations im Niederschlag ist ja in erster Annäherung gleichgültig) und nur die Löslichkeitsverhältnisse, die Kräfte, die die Ionen zusammenhalten, einen entscheidenden Einfluß ausüben. — Hinzugefügt sei, daß Radium aus einer Lösung statt durch Mitfällen mit einem Niederschlag auch durch nachträgliche Adsorption an bereits gebildeten Niederschlägen entfernt werden kann; auch hier kommt es nur darauf an, daß die Anionen des Adsorbens durch ihre Neigung, mit dem Radium ein schwerlösliches Salz zu bilden, die Radiumkationen an sich zu fesseln imstande sind. Ein vorzügliches Adsorbens ist daher z. B. Bariumsulfat, während Bleisulfid praktisch kein Radium mitnimmt; dadurch ist, wie schon an dieser Stelle erwähnt sei, die Möglichkeit gegeben, auch in stark konzentrierten Radiumlösungen, ohne Verluste durch Adsorption befürchten zu müssen, das Blei und ähnliche Verunreinigungen in Form der Sulfide zu entfernen. Bei Anwesenheit von Barium wird niemals reines Radium, sondern stets ein Gemisch beider, und zwar der absoluten Menge nach natürlich in der Regel viel mehr Barium adsorbiert; aber ähnlich wie beim Auskristallisieren lassen sich auch hier die Verhältnisse so wählen, daß prozentuell im adsorbierten Gemisch das Radium gegenüber dem Barium angereichert ist.¹⁾

Da es gelungen ist, 100%ige Radiumsalze in wägbaren Mengen herzustellen, konnten ihre Eigenschaften nach den allgemein in der Chemie

¹⁾ E. Ebler u. W. Bender, Z. anorg. Chem. **84**, 77 (1913).

üblichen Verfahren studiert werden. Meist begnügt man sich mit dem unmittelbar nach dem Fraktionierungsverfahren erhaltenen Chlorid oder Bromid, nur wenn man für bestimmte Verwendungsarten Wasserunlöslichkeit wünscht, verwandelt man sie nachträglich in das Carbonat oder Sulfat. Alle diese Salze sind in reinem Zustand weiß, werden aber durch die Wirkung der eigenen Strahlen allmählich dunkel verfärbt und teilweise auch in chemisch nachweisbarem Grade zersetzt. Durch Umkristallisieren oder chemische Umwandlung lassen sie sich leicht in der ursprünglichen Reinheit und Farblosigkeit regenerieren. Auch das reine Radiumelement wurde bereits dargestellt,¹⁾ und zwar durch Zersetzung eines elektrolytisch an einer Quecksilberkathode erhaltenen Radiumamalgams; es ist dem metallischen Barium ähnlich, aber noch schwerer vor dem oxydierenden Einfluß der Luft zu bewahren.

Zum Schluß, sei nochmals ausdrücklich betont, daß alle diese Angaben, auch wenn sie nur an Radium (im engeren Sinn) festgestellt worden sind, für das **Element** Radium, also auch für Mesothorium 1, Thorium X und Actinium X gelten, falls es gelingen sollte, diese Isotope in genügender Menge und Reinheit zu gewinnen; verschieden sind bei ihnen die Atomgewichte (Ra = 226,0, MsTh 1 = 228, ThX = 224, AcX wahrscheinlich = 222) und die radioaktiven Eigenschaften; in ihrem chemischen Verhalten aber zeigen sie keinerlei Differenzen.²⁾

II. Spezielle Gewinnungsmethoden der Isotope Radium, Mesothorium 1, Thorium X und Actinium X.

Durch das oben über das Element Radium Gesagte sind die vier Isotope bezüglich ihres allgemeinen chemischen Verhaltens gleichzeitig charakterisiert; wenn die speziellen Methoden ihrer Darstellung trotzdem nicht identisch sind, so liegt dies daran, daß die Isotope in ihrem natürlichen Vorkommen wesentliche Unterschiede aufweisen. Sie gehören nämlich erstens verschiedenen Zerfallsreihen an; die Mineralien, in denen sie sich finden, sind daher nicht dieselben, und zweitens sind wegen ihrer sehr verschiedenen Lebensdauern auch die Mengen, in denen sie in der Natur vorliegen, äußerst ungleich. Was den ersten Punkt betrifft, so kommen, da es sich ja um Zerfallsprodukte des Urans bzw. Thors handelt,³⁾ für die Gewinnung von Radium und Actinium X nur uranhaltige Mineralien in Betracht, für die von Mesothorium 1 und Thorium X nur thorhaltige. Zum zweiten Punkt ist zu bemerken, daß nach einer durch die Erfahrung völlig bestätigten Folgerung der Desaggregationstheorie die Mengen, die von Gliedern derselben Zerfallsreihe in einem und demselben

¹⁾ M. Curie u. A. Debierne, C. R. 151, 523 (1910).

²⁾ Über die radioaktiven Eigenschaften s. die Angaben von St. Meyer in diesem Handbuch (Bd. III, Heft 2, S. 235 ff.), die trotz der seit dem Erscheinen verfloßenen Zeit in keinem wesentlichen Punkte einer Berichtigung bedürfen. Näheres über Isotopie und chemische Natur der Radioelemente s. F. Soddy, Die Chemie der Radioelemente, I. und II. Teil (Leipzig, Barth, 1912 und 1914), und K. Fajans, Radioaktivität usw. (Braunschweig, Vieweg, 1920), betreffs der hier vertretenen Auffassung der Isotopie auch F. Paneth, Z. f. phys. Chem. 91, 171 (1916); 92, 677 (1918). Über den oben besprochenen Mechanismus der Fällungen und Adsorptionen s. F. Paneth, Physik. Ztschr. 15, 924 (1914) und Jb. d. Radi. 11, 451 (1914); ferner K. Fajans u. F. Richter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48, 700 (1915).

³⁾ Über die Reihenfolge der Zerfallsprodukte in der Uranreihe und Thoriumreihe s. den schon genannten Artikel von St. Meyer.

Mineral koexistieren, sich wie ihre Halbwertszeiten verhalten. Dementsprechend ist von den vier Isotopen gewichtsmäßig Radium noch weitaus in den größten Quantitäten vorhanden; bei jedem Gramm Uran (Halbwertszeit $T = 5000$ Mill. Jahre) finden sich $3,3 \cdot 10^{-7}$ g Radium ($T = 1580$ Jahre). Zu 1 g Thor ($T = 13000$ Mill. Jahre) gehören dagegen nur $5 \cdot 10^{-10}$ g Mesothor 1 ($T = 6,7$ Jahre). Thorium X und Actinium X endlich, die nur Halbwertszeiten von Tagen besitzen, kommen nur in Mengen vor, die noch um mehrere Größenordnungen geringer sind; bei ihnen ist wegen des raschen Zerfalls auch nicht mehr die Gewinnung direkt aus den Mineralien empfehlenswert, sondern man stellt ein Präparat einer länger lebenden Muttersubstanz (Radiothor bzw. Actinium) dar, von der man hierauf das — entsprechend seiner großen Zerfallsgeschwindigkeit auch rasch nacherzeugte — Thorium X und Actinium X wiederholt abtrennen kann.

Diese Verschiedenheiten im natürlichen Vorkommen sind, obwohl sie gar nichts mit dem chemischen Charakter zu tun haben, gerade für die Art und Weise der Aufarbeitung der Mineralien von so großer Bedeutung, daß wir die praktische Darstellung der vier Isotope getrennt behandeln wollen.

1. Radiumgewinnung.

Radium im engeren Sinne ist die radioaktive Substanz, in die sich das Uran I nach vier Zwischenprodukten (Uran X_1 , Uran X_2 , Uran II und Ionium) umwandelt. Es kommt, wie bereits erwähnt, in allen Uranmineralien, in denen sich ein Gleichgewicht zwischen den Umwandlungsprodukten eingestellt hat und nicht etwa, wie z. B. bei den Autuniten, durch spätere Auslaugprozesse verschoben worden ist, in der Menge von $3,3 \cdot 10^{-7}$ g pro 1 g Uran vor. Spuren von Radium ließen sich infolge der ganz außerordentlich hohen Empfindlichkeit der zu seinem Nachweis verwendeten Emanationsmethode in fast allen — auch scheinbar uranfreien — Gesteinen entdecken, und zwar fand man im allgemeinen in sauren Eruptivgesteinen den höchsten Gehalt; näheres läßt folgende Zusammenstellung von Durchschnittswerten¹⁾ erkennen:

		Radiumgehalt pro 1 g Gestein, ausgedrückt in 10^{-12} g.	
		Eruptivgesteine.	Meteoriten.
Sauere	{ vulkanisch	3,1	Stein 0,25
	{ plutonisch	2,7	Eisen-Stein 0,10
Mittlere	{ vulkanisch	2,1	Eisen 0,00
	{ plutonisch	1,9	
Sedimentgesteine.			
Basische	{ vulkanisch	1,1	Ton 1,5
	{ plutonisch	0,9	Sandstein 1,4
Ultrabasische		0,5	Kalk 0,9

Aus diesen Befunden können wir übrigens auch den Schluß ziehen, daß Uran genau so weit verbreitet ist und nur wegen des viel schwierigeren Nachweisverfahrens trotz seiner millionenfach größeren Menge nicht direkt festgestellt werden kann; ja, es ist durchaus möglich (und für Thorium schon durch radioaktive Messungen bewiesen), daß auch alle übrigen bekannten Ele-

¹⁾ A. Holmes, Geological Magazine (6) 2, 60 (1915).

mente in gleichen oder ähnlichen Mengen überall verstreut vorhanden sind, so daß wir jedenfalls vorderhand kein Recht haben, in der „Allgegenwart“ eine besondere Eigentümlichkeit des Radiums zu erblicken.

Über die chemische Bindungsform, in der sich das Element Radium in den Uranmineralien befindet, läßt sich schwer etwas Bestimmtes aussagen. Bei kurzlebigen Radioelementen ist in einzelnen Fällen der Nachweis gelungen,¹⁾ daß das Tochterelement mit den chemischen Gruppen, an die das Mutterelement gekettet war, auch in Bindung tritt, und es wäre daher von vornherein wahrscheinlich, daß sich ebenso auch das aus U_3O_8 gebildete Radium stets als Oxyd vorfindet, das aus einem Uranylphosphat entstandene dagegen entweder als Oxyd oder als Phosphat usw. Doch haben die neueren Fortschritte der Forschungen über Kristallstruktur ja bekanntlich gezeigt, daß auch bei Stoffen, deren chemische Zusammensetzung uns genau bekannt ist, im festen Zustand die einzelnen Atome und Atomgruppen durchaus nicht immer in der Weise zu Molekülen vereinigt sind, wie man nach den aus Gaszustand oder Lösung erschlossenen Formeln erwarten würde, daß vielmehr gerade bei den typischen Salzen eine Spaltung in Ionen schon im Kristall vor sich gegangen und jedes Anion zu mehreren Kationen, jedes Kation zu mehreren Anionen gleich nahe benachbart ist. Die Punkte des Kristallgitters sind nicht von Molekülen, sondern von Atomen oder Atomgruppen besetzt, und die chemische Molekülformel sagt uns für den festen Zustand nichts weiter, als daß sich in einem beliebig herausgeschnittenen Gitterelement die chemischen Stoffe in dem durch die Formel gegebenen stöchiometrischen Verhältnis vorfinden. Aber für den uns hier interessierenden Fall können wir nicht einmal in diesem beschränkten Sinn eine Formel aufstellen. Denn wenn wir diese Vorstellung auf ein kristallisiertes Uranerz, z. B. kristallisierte Pechblende, anwenden und auch die Radiumatome berücksichtigen wollen, so erkennen wir, daß wir gar nicht von einem regelmäßigen Gitter sprechen dürfen. Nach dem zufälligen Charakter, den der radioaktive Zerfall trägt, sind ja die Radiumatome nicht gleichmäßig in der Masse des Urans verteilt, wir können nur sagen, daß sich durchschnittlich unter mehreren Millionen Uranatomen (und rund fünfzig ebenfalls unregelmäßig liegenden Ioniumatomen) ein Radiumatom findet. Die mit Radium besetzten Stellen können kristallographisch als nichts anderes betrachtet werden, denn als Störungen im Kristallbau, und zwar mit um so größerem Recht, als die Entstehung des Radiums durch einen explosiven Vorgang erfolgt ist und demnach zweifellos auch unter den Atomgruppen seiner Umgebung chemische Zersetzungen und Verlagerungen hervorgebracht hat. Daß diese Störungen für uns nicht erkennbar sind, erklärt sich selbstverständlich aus ihrer verschwindend geringen Zahl; wir erinnern hier an das oben Besprochene, daß auch beim Auskristallisieren und Fällen minimale Substanzmengen aufgenommen werden, ohne daß sie die Forderung der Isomorphie erfüllen. Störungen in atomistischen Dimensionen, die nur durch die außerordentlich hohe Empfindlichkeit der radioaktiven Methoden nachweisbar geworden sind, hindern nicht einmal die Regelmäßigkeit des weiteren Kristallisierens; um so weniger können sie sich bei nachträglichem Auftreten im fertigen Kristall bemerkbar machen.

Man ersieht aus diesen Überlegungen, daß sich die oft aufgeworfene Frage nach der chemischen Bindungsform des Radiums im ursprünglichen Erz

¹⁾ G. v. Hevesy, Z. f. phys. Chem. **89**, 294 (1915).

gar nicht durch Angabe einer chemischen Formel beantworten läßt. Sie ist übrigens auch für die Aufarbeitung der Erze nicht wichtig, da wir die einzelnen in der überwältigenden Masse von Uran eingebetteten Radiumatome doch nicht allein behandeln, sondern das ganze Erz in Lösung bringen müssen. Wenn nun z. B. Sulfatgruppen in der Nähe der Radiumatome liegen, so wird sich bei der Verarbeitung des Erzes Radiumsulfat bilden müssen, auch wenn das Radium ursprünglich nicht an SO_4 gebunden war, und nur diese unvermeidlich bei der chemischen Behandlung des Erzes entstehenden Radiumverbindungen, nicht die im Erz präformierten, sind für die Wahl der chemischen Methoden maßgebend.

Bisher ist nur aus verhältnismäßig wenigen Erzen die Radiumgewinnung in großem Maßstab in Angriff genommen worden. Die wichtigsten sind: Uranpecherz oder Pechblende (ein Uranoxyd), Carnotit (ein Kaliumuranylvanadat), Autunit (ein Calciumuranylphosphat) und Chalkolith (ein Kupferuranylphosphat).¹⁾

Ein allgemein anwendbarer Gang zur Radiumgewinnung läßt sich natürlich nicht angeben, das Verfahren muß sich dem jedesmal vorliegenden Erz und seinem Reinheitsgrad anpassen; dazu kommt noch, daß es in der Regel nicht genügt, wenn das Radium möglichst quantitativ extrahiert wird, sondern daß andere Bestandteile des Erzes oft in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung dem Radium so nahe kommen, daß ein rationelles Verfahren auch sie zu gewinnen trachten muß; besonders Uran und Vanadin dürfen nicht unter die Abfallprodukte gerechnet werden. Immerhin ist es möglich, gewisse Grundzüge hervorzuheben, die allen Radiumgewinnungsmethoden gemeinsam sind, und der besseren Übersicht halber wollen wir diese zunächst besprechen. Die Verfahren lassen sich in folgende fünf Prozesse gliedern:

1. Lösung oder Aufschließung der Erze.
2. Abscheidung der wasserunlöslichen Sulfate.
3. Ihre Verwandlung in lösliche Salze.
4. Reinigung des Radiums und Bariums von fremden Bestandteilen.
5. Fraktionierte Anreicherung des Radiums.

ad 1. Das Lösen kann in Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure erfolgen, das Aufschließen mittels Natriumsulfat, saurem Natriumsulfat und Kochsalz, oder Natriumcarbonat.

ad 2. Beim Lösen in Schwefelsäure bleiben die wasserunlöslichen Sulfate als Rückstand und werden (meist auf dem Wege über die Carbonate, siehe unter 3.) gereinigt und nochmals gefällt.²⁾ Wenn Salz- oder Salpetersäure verwendet worden ist, werden sie nach teilweiser Neutralisierung und Zusatz eines Bariumsalzes mit Schwefelsäure abgeschieden.

ad 3. Die Sulfate werden entweder in Carbonate verwandelt oder zu Sulfiden reduziert; ersteres kann durch Kochen mit Sodalösung oder den

¹⁾ Näheres über die Zusammensetzung der Erze siehe in diesem Handbuch im Artikel Uran.

²⁾ Zur Vermeidung von Verlusten ist wohl zu beachten, daß trotz der hohen Schwerlöslichkeit seines Sulfates Radium in heißer konzentrierter Schwefelsäure, ebenso auch in Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure oder von gewissen Verunreinigungen (Fe, Ce, Dy), merklich löslich ist [s. die unten folgenden Angaben über die Erfahrungen in St. Joachimstal und den weiter unten zitierten Bericht über die Radiumgewinnung in Denver (S. 17), ferner F. Glaser, Chem. Ztg. **36**, 1166 (1912) und Karl Schwab, Deutsches Patent 269541, Klasse 12m, Gruppe 9 (23. IV. 1911)].

sogenannten „trockenen Aufschluß“,¹⁾ letzteres mittels Kohle, Calciumcarbid oder Calciumhydrid geschehen. Carbonate und Sulfide werden dann in Salzsäure gelöst.

ad 4. Die Hauptverunreinigungen sind Calcium, Eisen, Aluminium, Vanadin und Blei. Das Calcium wird aus den erhaltenen Chloriden in der Weise entfernt, daß Barium- und Radiumchlorid mit Hilfe von Salzsäure ausgefällt werden, wobei das Calcium in Lösung bleibt. Das mitgerissene Eisen, Aluminium und Vanadin bleibt beim Umkristallisieren in den Mutterlaugen. Blei wird durch eine Sulfidfällung (am besten in ammoniakalischer Lösung) entfernt.

ad 5. Die Anreicherung des Radiums im Barium muß durch ein Fraktionierungsverfahren erfolgen, wozu sich besonders die fraktionierte Kristallisation der Chloride oder Bromide eignet; auch fraktionierte Fällung, Sublimation, Adsorption und Desadsorption sind vorgeschlagen worden.

Selbstverständlich sind zahlreiche Kombinationen der hier angegebenen Verfahren untereinander und noch manche andere Varianten möglich, auf die einzugehen für die Zwecke dieses Artikels aber nicht nötig erscheint.²⁾ Denn viele der Vorschläge, die auf Grund von Laboratoriumsversuchen gemacht und für die meist auch schon Patente erteilt worden sind, sind praktisch zweifellos wertlos; finden sich darunter doch auch Angaben, die von vornherein als falsch erkannt werden können, wie z. B. Methoden zur Trennung von Radium und Mesothorium, und manche andere, die — ohne direkt unmöglich zu sein — trotzdem die Kritik sofort in stärkstem Maße herausfordern. Es schien uns zweckmäßiger, nachdem wir oben die hauptsächlichsten Wege, die zur Fabrikation des Radiums dienen können, kurz skizziert haben, nun als Beispiele zwei Verfahren vollständig zu beschreiben, die sich in der Praxis gut bewährt haben; da die Ausgangsmaterialien ebenso wie die von den beiden Fabriken geübten Methoden recht verschieden sind, wird durch diese zwei Beispiele bereits ein recht guter Überblick über die im Großbetrieb möglichen und zweckmäßigen Verfahren gegeben.

Beispiele im Großbetrieb erprobter Verfahren.

a) Die Radiumgewinnung in St. Joachimstal.

Die Erzlaugrückstände und ihre Vorbehandlung.

Dem Uranpecherz von St. Joachimstal kommt in der Reihe der radiumhaltigen Mineralien deswegen eine erhöhte Bedeutung zu, weil es das Material lieferte für die Entdeckung und zum großen Teil für die Erforschung des Radiums und auch für die ersten Darstellungen von reinen Salzen dieses Elements. Die Darstellung geschah nicht unmittelbar aus dem Erz, sondern aus den Rückständen, welche nach der Extraktion des Urans aus den Hüttenerzen erübrigen und das gesamte Radium des Erzes enthalten. Bis zur Zeit der Entdeckung des Radiums wurden diese Rückstände, welche zur Unterscheidung von anderen Rückständen des Betriebs die genauere Bezeichnung Erzlaug-

¹⁾ Näheres über den „trockenen Aufschluß“ s. bei der Beschreibung des Joachimstaler Verfahrens.

²⁾ Eine ziemlich ausführliche Zusammenstellung findet man bei F. Henrich, Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe (Berlin, Springer, 1918).

rückstände führen, nur wegen ihres geringen Silbergehalts gesammelt, der die Kosten der Verhüttung auf Silber nicht einmal bei jedem Erzgefälle deckte; nach dieser Zeit wegen ihres Gehaltes an Radium, wobei zunächst die Seltenheit dieses Stoffes und seine wissenschaftliche Bedeutung maßgebender waren als sein Geldwert. Nach demselben Grundsatz erfolgte seitens der k. k. österreichischen Regierung auch die Abgabe dieses Materiales zum Zwecke wissenschaftlicher Untersuchung nicht gegen Bezahlung, sondern gegen Erlag eines Anerkennungspreises. Das Entdeckerpaar Curie wurde durch Überlassung von mehr als 20000 kg bevorzugt; nach Deutschland kamen 15000 und später weitere 10000 kg; im ganzen wurden an das Ausland über 47000 kg abgegeben mit einem Radiumgehalt von ungefähr 18 g Radiumelement; jedoch ist über das Schicksal des größten Teiles dieses Materiales und die bei der Verarbeitung erzielten Ausbeuten nichts Bestimmtes bekannt geworden. Dagegen wurde über die Verarbeitung von 10000 kg Erzlaugrückständen, welche in den Besitz der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien übergegangen waren, berichtet.¹⁾ Mit diesen und einigen nicht erwähnten Posten stieg die unentgeltliche Gesamtabgabe auf 60000 kg mit über 24 g Radiumelement. Damit war den Anforderungen Genüge geleistet und die nachher gewonnenen Rückstände wurden für die eigene Radiumgewinnung in St. Joachimstal zurückgehalten.

Das in der staatlichen Fabrik zur Einlösung gelangende Uranerz besteht zum kleinsten Teil aus reinen Stücken von mehr als 70% U_3O_8 ; in der Hauptsache aus 1. durch Handscheidung gewonnenen Stücken, den Scheiderzen verschiedenen Reinheitsgrades von 65% U_3O_8 bis 40% U_3O_8 und weniger bei stark durchwachsenen Stücken, und 2. aus Schlichen, das sind durch Pochen und Schlemmen aus den ärmeren Stücken der Scheidung und armen nicht scheidbaren Stücken des Hauwerkes bewirkte Anreicherungen, deren Uranhalte eine gleiche obere Grenze besitzen und herunterreichen bis 20% U_3O_8 . Bezüglich der Zusammensetzung besteht zwischen diesen beiden Erztypen der Unterschied, daß die Schliche allgemein mehr Kiese und damit mehr sulfidischen Schwefel enthalten, als die Scheiderze, weil sich die Kiese des Erzes und Nebengesteines bei der Aufbereitung nach dem spezifischen Gewicht dem Uranoxyd mehr nähern als die leichteren Bestandteile.

Die große Verschiedenheit der einzelnen Erzposten würde bei getrennter Verarbeitung derselben auch eine von Fall zu Fall verschiedene Arbeitsweise erfordern; es läßt sich aber eine Vereinfachung erzielen durch eine derart gewählte Vereinigung von Ungleichem, daß sich fortlaufend eine Mischung mit annähernd 50% $U_3O_8 = 42,4\%$ U ergibt; entsprechend dieser Stetigkeit im Uranhalt der zur Verhüttung gelangenden Erze haben auch die nach der Extraktion des Urans erhaltenen Erzlaugrückstände gleichbleibend einen dreifachen Radiumgehalt verglichen mit dem Erz, da sie dem Gewichte nach sehr annähernd ein Drittel vom Erzgewicht ausmachen. Von diesem Mittelwert auf oder ab entspricht ein Plus oder Minus von 1% U_3O_8 des Erzes inner-

¹⁾ L. Haitinger u. C. Ulrich, Sitzber. Wiener Ak., math.-naturw. Klasse 117, 619 (1908); Monatshefte f. Chemie 29, 492 (1908). — St. Meyer und V. F. Hess, Sitzber. Wiener Ak. 121, 619 (1912); Monatshefte f. Chemie 33, 583 (1912). — Über das in St. Joachimstal fortlaufend geübte Verfahren, das auf den Erfahrungen Haitingers und Ulrichs aufgebaut ist, werden hier zum erstenmal nähere Mitteilungen veröffentlicht.

halb der in Betracht kommenden Grenzen einem Minus oder Plus von 0,5%, des zugehörigen Rückstandsgewichtes.

Zur Extraktion des Urans wird Schwefelsäure verwendet, welcher einige Prozent Salpetersäure zugesetzt werden. Die Säuremenge wird dabei so bemessen, daß bei der Reaktion zwischen dem mit Wasser angerührten gerösteten Erz und den konzentrierten Säuren, welche ohne äußere Wärmezufuhr sehr rasch und stürmisch verläuft, das gesamte Uran des Erzes in lösliches Uransalz übergeführt wird und mit Wasser ausgelaugt werden kann; darüber hinaus wird jeder Säureüberschuß vermieden, damit möglichst wenig vom Nicht-Uran in Lösung geht. Dies ist beispielsweise bei Anwendung von 50 Teilen Schwefelsäure und 3 Teilen Salpetersäure auf 100 Teile Erz der Fall. Der Vorteil besteht in einem Mindestaufwand nicht nur für die vollständige Auflösung des Urans, sondern auch für die darauffolgende Abtrennung der gleichzeitig gelösten Körper. Mit der Aufnahme der Radiumgewinnung in St. Joachimstal war es wichtig geworden, festzustellen, ob und wie die übliche Art der Uranlaugerei abgeändert werden könnte, damit gleichzeitig möglichst günstige Bedingungen für die beabsichtigte Extraktion des Radiums geschaffen würden.

Faßt man die Anwendung größerer Säuremengen bei äußerer Wärmezufuhr ins Auge, um in einem einzigen Prozeß eine tiefere Aufschließung des Erzes zu bewirken und mehr vom Nicht-Uran in Lösung zu bringen, was wieder eine entsprechende Anreicherung des Radiums in den verbleibenden Rückständen zur Folge hätte, so stellt sich heraus, daß der Verwendung größerer Säuremengen eine ziemlich enge Grenze gezogen ist, insofern der erreichten Verringerung der Menge der Rückstände nicht eine entsprechende Anreicherung des Radiums in denselben parallel läuft, weil mit zunehmender Säuremenge unter diesen Umständen immer beträchtlicher werdende Mengen Radium mit dem Uran zusammen in Lösung gehen. Die gelösten Radiummengen sind von der Zusammensetzung der Extraktionssäure abhängig und im allgemeinen bei Scheiderzen bedeutender als bei den schwefelreicheren Schlichen. Damit steht in Übereinstimmung, daß es im extremen Falle bei Anwendung eines vielfachen Überschusses der Säure bei reinen Erzen gelingt, das gesamte Radium in Lösung zu bringen, obwohl wegen des Gehaltes an Schwefel auch bei sehr reinen Erzen¹⁾ und bei Verwendung von Salpetersäure, welche am energischsten auf das Erz einwirkt, die Gegenwart von Schwefelsäure anzunehmen ist. Dieses Verhalten wurde bekanntlich mehrfach zur Ermittlung des Verhältnisses Radium : Uran in Uranerzen herangezogen, wobei es darauf ankam, das Radium in Lösung zu erhalten. Da die Überführung des Radiums in eine lösliche Verbindung das eigentliche Problem in der Technik der Radiumgewinnung aus Uranpecherz darstellt, so könnte man daran denken, es auch für die Radiumgewinnung im Fabriksbetriebe heranzuziehen; doch sind die begleitenden Umstände, unter denen in diesem Falle das Problem seine Lösung findet, in anderer Hinsicht so ungünstig, daß davon abgesehen wird. Es kommen nicht nur die Kosten des unverhältnismäßigen Aufwandes für den notwendigen Säureüberschuß in Betracht, sondern auch die der Einrichtungen zur Bewältigung der sich ergebenden Quantitäten stark saurer Flüssigkeiten; der Aufwand würde aber noch dadurch vergrößert, daß die Gewinnung des Urans aus derselben sauren Lösung, welche nach Ab-

¹⁾ A. Becker u. P. Jannasch, JB. d. Radi. **12**, 12 (1915).

scheidung des Radiums — etwa durch eine BaSO_4 -Fällung — auszuführen wäre, wieder eine Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit Alkalien bzw. eine Übersättigung mit kohlen-sauren Alkalien erfordern würden; auf die Verwertung des Urans kann mit Rücksicht auf den Uranwert des Erzes, welcher nahezu ein Drittel des Radiumwertes beträgt, nicht verzichtet werden; denn die unvermeidlich hohen Kosten des Bergbaues auf Uranpecherz bedingen trotz des hohen Preises der Radiumsalze die größte Ökonomie bei der Erzverarbeitung; es sei darauf hingewiesen, daß der erste Preisansatz für Radiumpräparate von einer Seite erfolgte, welcher das radioaktive Rohmaterial zu dem erwähnten geringen Anerkennungspreis zur Verfügung stand, der nur einen kleinen Bruchteil der tatsächlichen Gestehungskosten ausmacht und deswegen nur den Investitionen und den Kosten und der Mühe der Darstellung, aber nicht den Kosten der Beschaffung dieses Materiales Rechnung trug. Es erweist sich daher technisch und ökonomisch richtiger, die Auflösung des Urans und des Radiums nicht in einem Prozeß anzustreben, solange hierzu kein geeigneteres Lösungsmittel bekannt ist, und unter Verzicht auf eine unmittelbare Lösung des Radiums die Erzlaugrückstände gegebenenfalls in einer für die Gewinnung des Radiums günstigen Weise auf andere Art vorzubereiten. Die Beschaffenheit der Erzlaugrückstände zeigt den einzuschlagenden Weg an, der einerseits auf die Entfernung gewisser, die folgenden in Aussicht genommenen Prozesse beeinträchtigender Körper und gleichzeitig auf eine weitere Konzentration des Radiums in den Rückständen gerichtet ist.

Bei der üblichen Art der Uranextraktion wird ein Teil der verwendeten Schwefelsäure unter Bildung meist basischer, durch Waschen mit Wasser nicht entfernbarer Verbindungen in den Rückständen zurückgehalten, deren SO_3 -Gehalt 12—15% beträgt. Seine Verminderung wird, welche Methode auch immer für die weitere Verarbeitung zur Anwendung kommt, besonders aber für die in St. Joachimstal ausgeführte vorteilhaft sein, zumal sie mit geringen Mitteln bewerkstelligt werden kann. Zu diesem Zweck werden die Rückstände mit Natronlauge gekocht, welche Ätznatron in der halben Gewichtsmenge der Rückstände und als 15%ige Lösung enthält; dabei wird neben Kieselsäure der Schwefelsäurerest reichlich von der Kochlauge aufgenommen, während in den Rückständen sich an diesen Stellen Oxyhydrate bilden. Das als Sulfat vorhandene Blei geht ebenfalls in Lösung. Nach kurzem Auswaschen befinden sich die Rückstände in einem Zustand, in welchem sich noch eine größere Menge radiumfreien Materiales durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure in der Wärme entfernen läßt. Die Menge der aufgelösten Körper, unter denen sich viel Kalk befindet, ist beträchtlich; durch die Vorbehandlung wird die weitere Bewältigung von meist mehr als 40% des Gewichtes der Rückstände erspart und der Gehalt an Schwefelsäure auf fast 1% herabgemindert.

Die Extraktion des Radiums.

Über die Verbindungsform des Radiums im Uranpecherz wurde bereits oben gesprochen; bezüglich der Erzlaugrückstände ist die Annahme zweckmäßig, daß das Radium als Sulfat vorhanden ist; wenigstens gehen die Methoden zur Radiumdarstellung von dieser Annahme aus. Das Radiumsulfat ist jedoch nicht der Einwirkung von Reagenzien unmittelbar zugänglich, da es in vorher erst aufzuschließende Mineralpartikel eingebettet ist. Für einen kleinen Teil des Radiums ist nach dem Verhalten gegenüber Reagenzien die

Folgerung berechtigt, daß eine eigene Verbindungsform besteht, weil bei der Einwirkung von Reagenzien, welche unzweifelhaft auf den größten Teil des Radiums wirksam sind, die Wirksamkeit auch bei wiederholter Anwendung des Reagens im Überschusse nur bis zu einer gewissen, wenn auch nicht ganz scharfen Grenze geht. Die in der Homologie des Radiums zum Barium begründete Ähnlichkeit der Eigenschaften hat es mit sich gebracht, daß zur Überführung des Radiumbariumsulfates in eine lösliche Verbindung dieselben Methoden zur Anwendung kommen, welche beim Bariumsulfat angewendet werden, nämlich der Weg über das Carbonat oder das Sulfid. Curie und Debierne bedienten sich als erste bei Arbeiten in großem Maßstabe zur Überführung der Sulfate in Carbonate der Soda, nachdem sich erwiesen hatte, daß der Schmelzprozeß mit Soda erfolgreich durch Kochen mit Sodalösung ersetzt werden kann, und lösten dann die entstandenen Carbonate in Salzsäure zu Chloriden. Ebler und Bender¹⁾ haben die Überführung der Radiumbariumsulfate in Sulfide durch Reduktion mittels Calciumhydrid, Calciumcarbid und eines Gemenges beider eingehend bearbeitet; die entstandenen Sulfide werden ebenfalls durch Salzsäure in Chloride verwandelt. Die spezifischen Vorzüge jeder dieser beiden Methoden können nicht bei Anwendung auf alle Arten von radiumhaltigem Material in gleicher Weise zur Geltung kommen. Bei der Verarbeitung von St. Joachimstaler Rückständen ist das Carbonatverfahren das vorteilhaftere. Zu seiner Ausführung werden die Erzlaugrückstände mit Soda gekocht unter Ersatz des verdampften Wassers und nach dem Absetzen, welches rasch und klar erfolgt, einigemal mit Wasser dekantiert; dann auf geeigneten Vorrichtungen so lange mit schwefelsäurefreiem, etwas Soda enthaltendem Wasser gewaschen, als das abfließende Waschwasser nach Ansäuern eine Sulfatreaktion mit Bariumchlorid gibt. Das Auswaschen dauert auch bei Anwendung von Saugpumpen und anderen mechanischen Einrichtungen für eine Partie von 200 kg wochenlang und dieser Umstand ist der schwächste Punkt des ganzen Verfahrens. Enthält das Material keine löslichen Sulfate mehr, so kann man durch reine verdünnte Salzsäure in der Kälte die vorhandenen Carbonate ohne Gefahr einer Rückbildung von Sulfaten in Lösung bringen. Die Lösung enthält dann denjenigen Teil des ursprünglich vorhandenen Radiums, der in Carbonat umgewandelt worden ist. Unter den beschriebenen Verhältnissen beträgt dieser Teil 30—40% des gesamten Radiumgehaltes. Zur Gewinnung des übrigen Teiles wird der Kochprozeß und das Ausziehen mit Salzsäure noch zweimal wiederholt; der zweite Salzsäureauszug ist meist reicher an Radium als der erste, der dritte hingegen sprunghaft ärmer. Im ganzen sind dann in der Regel mehr als 80% des Radiums der Rückstände in den salzsauren Lösungen enthalten. In einem willkürlich herausgegriffenen Falle verhalten sich die Radiummengen in den drei nacheinander erhaltenen Lösungen wie 45:49:6. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion zwischen Soda und Radiumsulfat in dem Maße erfolgt, als durch die abwechselnde Behandlung mit Säuren und Alkalien das Material sukzessive aufgeschlossen wird. Mit der Extraktion des Radiums ist der langwierigste Teil der Radiumgewinnung überwunden. Von je 100 Teilen Erzlaugrückständen bleiben nach der dritten sauren Extraktion durchschnittlich 45 Teile fester Körper zurück; die Vorbehandlung mit Ätznatron und roher Salzsäure hat mehr als 40 Teile radiumfreien Materials entfernt, demnach enthalten die

¹⁾ E. Ebler u. W. Bender, Z. f. anorg. Chem. **83**, 149 (1913); **88**, 255 (1914).

Lösungen in reiner Salzsäure das Radium neben nur ungefähr 15 Teilen des Ausgangsmaterials, hauptsächlich Eisen, Schwermetallen, Kieselsäure, Barium und einer kleinen Menge seltener Erde mit Actinium.¹⁾

Trotz der relativen Schwerlöslichkeit von Radiumbariumchlorid in salzsauren Lösungen gelingt es nicht, durch Eindampfen zur Kristallisation eine genügend scharfe Trennung von den leichter löslichen Begleitchloriden zu erzielen; deshalb wird durch Zusatz von Schwefelsäure eine Sulfatfällung erzeugt, welche das Radium quantitativ mitreißt. Diese als Rohsulfat bezeichnete Fällung beträgt bei vorbehandelten Rückständen 1% (selten mehr) vom Gewicht der Rückstände und besteht in der Hauptsache aus den Sulfaten von Blei, Barium und Calcium im annähernden Gewichtsverhältnis von 45:43:12. Das Radium ist im Rohsulfat, verglichen mit dem Erz, ungefähr 250fach angereichert. Zur weiteren Konzentration des Radiums ist eine Rückumwandlung der Rohsulfate in Chloride erforderlich, zunächst eine Umwandlung in Carbonate; sie wird durch mehrmaliges Kochen des Rohsulfates mit jedesmal erneuerter Sodalösung bewirkt. Da das Rohsulfat dem Gewichte nach nur ungefähr 1% von den Rückständen ausmacht, so kann pro 100 Liter Fassungsraum des Kochgefäßes das Rohsulfat von mehr als 1000 kg Rückständen in Einem verarbeitet werden. Das Kochgut, zum großen Teil aus Carbonaten

¹⁾ Die lange Dauer des dreifachen Koch- und Waschprozesses wird auf den dritten Teil der Zeit verkürzt durch ein Verfahren, bei welchem die Soda nicht in Form einer Lösung, sondern bei der Temperatur der Rotglut zur Reaktion gebracht wird und bei welchem die Mengenverhältnisse derart gewählt werden, daß es nicht zur Bildung einer eigentlichen Schmelze kommt, aber doch der höhere chemische Effekt erzielt wird. Dieser Prozeß wird bezeichnet als „trockener Aufschluß“ (C. Ulrich, Österr. Patent 69093 vom 8. März 1915). Im Gegensatz zur üblichen Art des Aufschließens von Sulfaten durch Schmelzen mit Soda, bei welcher die Soda in mehrfachem Überschuß angewendet wird und deren Ergebnis eine nach dem Erkalten kompakte und schwer zu verarbeitende Schmelze ist, wird beim trockenen Aufschluß das pulverige radioaktive Material je nach dem Gehalt an SO_3 mit maximal 100 Gewichtsprozenten Soda vermengt und zur Rotglut erhitzt; die schmelzende Soda wird dann von den einzelnen Partikeln des aufzuschließenden Materials vollständig aufgesaugt, um im Innern der Partikel als Aufschlußmittel zu wirken. Sobald beim Erhitzen des Gemenges die Schmelztemperatur der Soda erreicht ist, macht sich ein vorübergehendes Zusammenbacken der Masse bemerkbar, das bei mechanischer Einwirkung und fortgesetztem Erhitzen leicht zu beseitigen ist und im weiteren Verlauf des Prozesses nicht mehr auftritt. Es bleibt vielmehr der trockenpulverige Habitus vollständig erhalten und dieser Umstand stellt den prinzipiellen Vorteil dieses Verfahrens dar. Nach 30 Minuten langem Erhitzen zur Rotglut ist der Aufschluß beendet. Die Umsetzung der Sulfate ist ebenso weitgehend, als sie durch eine dreifache Wiederholung des Kochprozesses erreicht werden kann. Nach dem Einstellen des Erhitzens wird die Reaktionsmasse in genügend viel schwefelsäurefreies Wasser eingerührt. Infolge der großen Oberfläche der getrennt gebliebenen Teilchen erfolgt die Lösung der Hauptmenge der Alkalisalze sehr rasch und die Lauge kann nach erfolgter Klärung abgehebert werden. Das vollständige Auswaschen bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion im Waschwasser geschieht in der auch beim Kochprozeß verwendeten Apparatur durch Filtration unter Verwendung einer Saugpumpe. Auch für den Verlauf des trockenen Aufschlusses ist die Vorbehandlung der Rückstände mit Ätznatron und roher Salzsäure durchaus rentabel und empfehlenswert, schon wegen der damit erreichten Verringerung des SO_3 -Gehaltes und Bleigehaltes. Aus den ausgewaschenen carbonathaltigen Rückständen wird das Radium auf gleiche Weise wie beim Kochverfahren durch chemisch reine Salzsäure in Lösung gebracht und die radiumhaltigen Lösungen werden in beiden Fällen in gleicher Weise weiter verarbeitet; sie enthalten im Falle des trockenen Aufschlusses ungefähr 30% von den festen Erzbestandteilen, darunter das gesamte Barium des Erzes, dessen BaSO_4 -Gehalt für die 50%ige Mischung 0,1—0,2% beträgt.

bestehend, wird von der Kochlauge getrennt und schwefelsäurefrei gewaschen. Beim Zusammenbringen der gewaschenen Carbonate mit verdünnter reiner Salzsäure gehen unter Kohlensäureentwicklung die Carbonate von Radiumbarium und Calcium in Lösung, während die Hauptmenge des Bleies als schwerlösliches Bleichlorid zurückbleibt, zusammen mit demjenigen Teil des Rohsulfates, welcher der Umsetzung entgangen ist. Nach Abfiltrieren der Radiumbariumlösung wird zur Trennung des Bleichlorides von diesen Sulfaten das vorliegende Gemenge beider mit Wasser erhitzt. Das Wasser sättigt sich heiß mit Chlorblei und wird in heißem Zustande klar abgehoben. Beim Abkühlen erfolgt die Ausscheidung des Bleichlorides entsprechend den Löslichkeitsverhältnissen dieses Salzes. Die erkaltete bleiarne Extraktionsflüssigkeit kommt neuerdings zur Sättigung in der Wärme auf das Bleichloridsulfatgemenge usf., so daß mit einer und derselben Flüssigkeitsmenge das gesamte Bleichlorid ausgezogen werden kann. Die Extraktionsflüssigkeit enthält etwas Radium; deswegen die Beschränkung im Flüssigkeitsvolumen. Die an Chlorblei erschöpften Sulfatreste werden am einfachsten auf die Art ausgebeutet, daß sie einer folgenden Rohsulfatverarbeitung zugesetzt werden. Die Radiumbariumchloridlösungen hingegen enthalten noch etwas Blei, welches vor der Kristallisation der Chloride zugleich mit geringen Mengen anderer Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff entfernt wird. Nach dieser Reinigung befinden sich die Chloride in einem für die Kristallisation geeigneten Zustand. Eine zwei- oder mehrmalige Wiederholung der Fällung von Sulfaten zum Zwecke der Anreicherung aus den jedesmal regenerierten Chloridlösungen, wie man bisweilen in der Fachliteratur angegeben findet, ist durchaus überflüssig.¹⁾

¹⁾ Bei der verhältnismäßig geringen Menge des Rohsulfates aus vorbehandelten Uranpecherzrückständen fällt die zur Umwandlung derselben in säurelösliche Carbonate durch Kochen mit Sodalösung und Auswaschen benötigte Zeit wenig ins Gewicht. Von ungleich größerer Bedeutung wäre es, wenn das Radiumsulfat der Erzlaugrückstände durch einen Prozeß in eine lösliche Form übergeführt werden könnte, welcher die verhältnismäßig lange Dauer der Carbonatverfahren vermeiden ließe, ohne mit Nachteilen behaftet zu sein, welche diesen Gewinn ausgleichen.

Die Resultate, welche durch Reduktion der Sulfate zu Sulfiden erzielt werden können, ergeben, daß ein durch Fällung erhaltenes kieselsäurefreies Radiumbariumsulfat in einem Prozeß durch Kohle bis zu 90% reduziert werden kann; ein gefälltes Radiumbariumsulfat mit Kieselsäure und anderen Verunreinigungen, sowie sulfathaltige Anreicherungen, welche zu mehr als einem Drittel aus Bariumsulfat bestehen, werden durch Kohle viel unvollständiger, hingegen in einer zwischen 70 und 86% schwankenden Ausbeute durch Calciumcarbid bzw. Calciumhydrid reduziert. Verglichen mit diesem Versuchsmaterial sind die Erzlaugrückstände mit nur 0,5% BaSO₄ und überwiegend aus indifferenten Körpern bestehend von sehr verschiedener und für den Verlauf der Reduktion ungünstiger Beschaffenheit, so daß ein gleicher Erfolg von vornherein nicht erwartet werden kann; daß ferner der Radiumgehalt um eine Zehnerpotenz kleiner ist, vervielfacht in diesem Falle die relativen Kosten; ungünstig ist ebenso das im Verfahren gelegene Dazubringen einer großen Menge von Calcium aus den Reduktionsmitteln, welches beim Auflösen des Reduktionsproduktes in Salzsäure mit dem Radium in die salzsaure Lösung geht und bei der Fällung des Rohsulfates zum Teil mitfällt und auf diese Weise die Menge desselben bedeutend vermehrt. Dieser Übelstand kann allerdings vermieden werden, wenn man an Stelle der Fällung des Rohsulfates durch Schwefelsäure eine Rohchloridfällung treten läßt, herbeigeführt durch Sättigung der Chloridlösung mit gasförmigem Chlorwasserstoff bis zur zehnfachen Normalität, in welcher Säurekonzentration Radiumbariumchlorid vollständig unlöslich ist; diese Art der Abscheidung des Radiumbariums wird jedoch um so umständlicher, je größere Flüssigkeitsmengen abzusättigen sind.

Die fraktionierte Kristallisation.¹⁾

Alle Methoden zur Darstellung von Radiumsalzen aus den Radiumbariumverbindungen sind Fraktionierungen und führen deshalb bei einmaliger Ausführung nur zu Anreicherungen und erst nach wiederholter zu reinen Salzen. Zur Gewinnung des Radiums aus den bei jeder Anreicherung gleichzeitig erhaltenen, verarmten Anteilen müssen die einzelnen Prozesse in ein zusammenhängendes System gebracht werden. Von diesen Methoden ist die fraktionierte Kristallisation dadurch ausgezeichnet, daß ihre Ausführung am einfachsten und raschesten ist und daß dabei keine anderen, erst wieder abzutrennenden Substanzen zugesetzt werden als Wasser und die restlos flüchtigen Halogenwasserstoffe. Die fraktionierte Kristallisation der Chloride wird derjenigen der Bromide deshalb vorgezogen, weil die Trennung von Radiumbromid und Bariumbromid nicht allgemein eine bessere ist, sondern nur innerhalb eines begrenzten Gebietes der relativen Mengen und weil infolge des höheren Atomgewichtes des Broms bei gleichem Verhältnis der Atomzahl von Radium und Barium das Chlorid reicher ist an Radiumelement. Zur Fraktionierung der Chloride stehen zwei Digestorien zur Verfügung, von denen das eine zum Erhitzen von Schalen von 40—50 cm Durchmesser, das zweite für Schalen von 4—25 cm eingerichtet ist; die Erhitzung geschieht durch Dampf. Beim ersten Eindampfen nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff tritt Abscheidung von Schwefel ein, welcher durch Filtration entfernt wird; da der Radiumgehalt nur tausendstel Prozente beträgt, ist die Bildung von Radiumsulfat infolge der Schutzwirkung des Bariums in der zum Erkaltenlassen und Filtrieren benötigten Zeit so gering, daß der abfiltrierte Schwefel eine ganz minimale Aktivität zeigt, welche sich im Verbrennungsrückstand desselben ansammelt. Die gleichzeitig zur systematischen Fraktionierung gebrachten Lösungen füllen, in der Wärme gesättigt, 5—6 Abdampfschalen aus Porzellan von 50 cm Durchmesser. In bekannter Weise erfolgt nach der Kristallbildung die Trennung der Kristalle von der Lauge durch Abgießen. Die Anzahl der Fraktionen wächst mit jeder Kristallisationsreihe um eins, jedoch nicht über zehn. Die erste sichtbare Trennung besteht in der Ansammlung des Chlorcalciums in der letzten Fraktion der Reihe, welche deshalb dickflüssig wird und die Fähigkeit zu kristallisieren verliert; sie wird zur Gewinnung des Actiniums, dessen Anwesenheit an dem Absorptionsstreifen des benachbarten Didyms kenntlich ist, mit Ammoniak gefällt. Nach 8—10 Reihen ist die Quantität der ersten Fraktion so gering geworden, daß dieselbe in eine kleinere Schale übertragen wird; der ersten Fraktion folgt nach 2—3 Reihen eine zweite usw. Die abgestellten Fraktionen bilden eine neue radiumreichere Reihe. Wenn 15—20 der jeweiligen obersten Glieder abgestellt sind, wird der verbleibende Inhalt der großen Schalen gemessen. Bei einer Aktivität, welche geringer ist als die der Erzlaugrückstände, erfolgt Ausscheidung. Einen ungefähren Anhaltspunkt für die Beurteilung des Radiumgehaltes bildet bei den radiumärmeren Fraktionen, welche sich noch nicht von einem Tag zum andern färben, der auftretende Geruch nach Ozon bei neutraler und unterchloriger Säure bei saurer Reaktion, der besonders beim Abheben der Deckgläser und beim Umgießen der Laugen wahrnehmbar wird. Die Kristallisation aller 15 bis 20 Glieder einer Reihe kann täglich dreimal ausgeführt werden. In den

¹⁾ Siehe Mme. Curie, Die Radioaktivität. (Leipzig 1911.)

obersten Fraktionen treten nach einiger Zeit Nadeln auf, bestehend aus Chlorblei, welches der ersten Fällung mit Schwefelwasserstoff entgangen ist und dessen relative Menge mit abnehmendem Gewicht der Fraktion zunimmt. Da diese Verunreinigung schließlich so beträchtlich wird, daß sie den Radiumgehalt der Präparate um einige Prozente verringern würde, so wird das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Zu diesem Zweck werden die Fraktionen wie folgt geordnet: Die ersten fünf Glieder werden durch sukzessives Aufkristallisieren des Nachfolgenden bis zum annähernden Radiumgehalt des Vorangehenden in einer Fraktion vereinigt, die nächsten fünf auf dieselbe Art in einer zweiten, die dritten fünf in einer dritten, so daß das Radium der ersten 15 Fraktionen somit die Hauptmenge der ganzen Reihe in nur drei Fraktionen, jede von ungefähr 10—20 g Salz, vereinigt ist; diese drei Fraktionen werden jede für sich gereinigt. Vor dem Einleiten kocht man die Lösungen auf zur Entfernung der gelösten Gase. Bei rascher Arbeit wird der durch Bildung von RaSO_4 verursachte Verlust unbedeutend. Die Radiumbariumkristalle zeigen von einem Radiumgehalt von ungefähr 0,2% angefangen eine innerhalb eines Tages auftretende Färbung, welche mit zunehmender Anreicherung immer bestimmter wird. Die Beobachtung dieser Färbungen ist bei der Umständlichkeit der Radioaktivitätsmessung ebenfalls ein Anhaltspunkt zur Beurteilung der fortschreitenden Trennung. Alle von M. Curie angegebenen Abtönungen von Rosa bis Orangegelb werden beobachtet; es unterliegt jedoch keinem Zweifel, daß den durch die Schwefelwasserstofffällung entfernbaren Stoffen ein Anteil sowohl an der Intensität der Färbung als auch am Farbenton zukommt. Die durch Schwefelwasserstoff gereinigten Fraktionen färben sich nach dem Wiederkristallisieren nicht mehr so intensiv beim Stehen wie vor der Reinigung und zeigen auch dann niemals eine rosa Farbe oder den rötlichen Mischton, sondern die Farbe der Kristalle ist ausschließlich ein Gelb mit bräunlichem Stich. Das Maximum der Färbung dürfte schon bei einem Radiumchloridgehalt von 50% liegen. Bei Konzentrationen über 50% Radiumchlorid ist bei langsamer Kristallisation auch das Aufsitzen von intensiver gefärbten Kristallen auf radiumreicheren, weniger gefärbten beobachtet worden.

Der Radiumchloridgehalt der erzeugten Präparate beträgt im mehrjährigen Durchschnitt 40% RaCl_2 ; dabei sind die Präparate von weniger als 10%, welche hauptsächlich zur Herstellung von Leuchtmassen verwendet werden, einbezogen. Die genaue Gehaltsbestimmung jedes einzelnen Präparates erfolgte bisher im Institut für Radiumforschung der Akademie der Wissenschaften in Wien.

Nach beendeter Fraktionierung werden die Chloride vor dem Verpacken durch Erhitzen bis 130° C vom Kristallwasser befreit. Über das Selbstleuchten der Präparate sei bemerkt, daß es bei entwässerten Radiumsalzen bedeutender intensiver ist, als es im kristallwasserhaltigen Zustand war. Ein weiterer Unterschied besteht bezüglich der Farbe des Lichtes. Kristallwasserhaltige Radiumbariumchloride verschiedenen Radiumgehaltes sind nur durch die Intensität des Leuchtens unterschieden; nach dem Erhitzen treten auch Unterschiede der Färbung auf. So leuchten wasserfreie Chloride mit mehr als 90% RaCl_2 blau bis veilchenblau; weniger reiche entweder blaugrün oder grüngelb oder zitronengelb; an Chloriden mit weniger als 10% RaCl_2 ist nur das milchigweiße Leuchten ohne Tönung durch irgendeine Farbe zu erkennen.

Die Fabrik hat sich bis jetzt auf die Verarbeitung des in St. Joachimstal fortlaufend gewonnenen Uranpecherzes beschränkt, dessen Menge im Durchschnitt 20000 kg pro Jahr betragen hat. Die bereits aufgeschlossenen Fundstätten allein, ohne Berücksichtigung des noch unaufgeschlossenen Grubenterrains, sichern die Versorgung der Fabrik mit Erzmaterial durch eine Reihe von Jahrzehnten.

b) Die Radiumgewinnung in Denver (Colo).¹⁾

In Denver im nordamerikanischen Staate Colorado ist eine Anlage zur Radiumfabrikation entstanden, welche eine eigenartige Mittelstellung zwischen einem staatlichen und privaten Betrieb einnimmt. Von medizinischer Seite war, um für Spitäler Radium zu erhalten, ein „National Radium Institute“ gegründet und mit der Crucible Steel Company, die Carnotitlagerstätten besaß, eine Geschäftsverbindung hergestellt worden. Das Bureau of Mines, eine Unterabteilung des Department of the Interior in Washington, wurde ersucht, Fachmänner zur Verfügung zu stellen, wofür es das Recht erhielt, die gefundenen Verfahren zu patentieren, zu publizieren und ihre Benützung in den Vereinigten Staaten freizugeben. Da wir die Radiumfabrikation in Joachimstal bereits in einiger Ausführlichkeit behandelt haben, wollen wir uns nun darauf beschränken, die wesentlichsten Punkte anzugeben, in denen sich das amerikanische Verfahren vom österreichischen unterscheidet. Die Abweichungen sind dadurch bedingt, daß als Ausgangsmaterial nicht Pechblende, sondern Carnotit dient, und die Autoren betonen ausdrücklich, daß die Anwendung auf Pechblende wahrscheinlich nicht ohne Abänderungen möglich wäre.

Das Neue des Verfahrens liegt hauptsächlich in den beiden Punkten, daß das Lösen der Erze in Salpetersäure (nicht wie in Joachimstal in Schwefelsäure) erfolgt und daß die Sulfate mittels Kohle reduziert (nicht in Carbonate verwandelt) werden. Starke, heiße Salpetersäure vermag das Radium völlig in Lösung zu bringen, auch wenn Sulfate gegenwärtig sind; zweckmäßig wird ihr etwas Salzsäure zugesetzt, wenn sie davon frei sein sollte. Nach teilweiser Neutralisation mittels Natriumhydroxyd und Zusatz von Barium werden durch Schwefelsäure Radium und die andern wasserunlöslichen Sulfate ausgefällt. Die dekantierte Lösung wird auf Uran und Vanadin verarbeitet. (Eingießen in kochende Natriumcarbonatlösung zur Fällung des Eisens; annähernde Neutralisation mittels Salpetersäure und Ausfällen des Urans mit Natriumhydroxyd; völlige Neutralisation mittels Salpetersäure und Fällen des Vanadins mit Eisensulfat. Zuletzt wird Natriumnitrat auskristallisieren gelassen und daraus wieder Salpetersäure für den Beginn des Prozesses zurückgewonnen.)

Das gefällte Bariumsulfat wird mit einem Fünftel seines Gewichtes Holzkohle vermengt und 7—8 Stunden in einem Graphittiegel auf 800° erhitzt. Die erhaltenen Sulfide werden (im Freien!) in Salzsäure gelöst und fraktioniert kristallisiert; dabei bleibt Eisen, Aluminium und Vanadin in den Mutterlaugen. Das Blei, das im Widerspruch mit gegenteiligen Angaben beim Behandeln der Sulfide mit Salzsäure stets auch in Lösung geht, muß durch Zusatz von mehr Salzsäure und zuletzt durch eine Bleisulfidfällung in ammoniakalischer Lösung entfernt werden. Dabei wurde beobachtet, daß in Übereinstimmung mit der

¹⁾ Siehe Bulletin 104 des Department of the Interior, verfaßt von Ch. L. Parsons, R. B. Moore, J. C. Lind u. O. C. Schaefer (Washington 1915).

oben gegebenen Adsorptionsregel auch bei Fällung von nicht weniger als 700 g Bleisulfid nur eine minimale Menge Radium durch Mitreißen verloren ging. Zur fraktionierten Kristallisation endlich wurden nicht die Chloride, sondern die durch Fällen mit Ammoncarbonat und Lösen in Bromwasserstoffsäure erhaltenen Bromide verwendet, weil auf diese Weise eine etwas raschere Anreicherung des Radiums im Barium erreicht wird.

Im Laufe von 2 Jahren wurden in Anwendung dieses Verfahrens in Denver 5 g Radium gewonnen. Die Kosten stellten sich auf 37600 Dollars pro Gramm.

2. Mesothorgewinnung.

Mesothor 1 ist das erste Zerfallsprodukt des Thoriums und findet sich darum in allen Thormineralien in ganz bestimmtem Verhältnis (wie bereits erwähnt, $5 \cdot 10^{-10}$ g pro 1 g Thor); in frisch dargestellten reinen Thorsalzen ist es nicht enthalten, bildet sich aber im Laufe der Jahre darin nach und erreicht nach 6,7 Jahren bereits die Hälfte seiner Gleichgewichtsmenge. Zu seiner Gewinnung kommen in erster Linie die Rückstände in Betracht, die nach Extraktion des Thors aus dem Monazitsand übrig bleiben; wegen des Urangehalts des Monazitsandes kann es jedoch auf diesem Wege nicht frei von seinem Isotop Radium dargestellt werden, welches, wenn auch in der Strahlung schwächer, gewichtsmäßig wegen der viel längeren Lebensdauer immer noch ein Vielfaches des Mesothors ausmacht. Radiumfrei läßt es sich nur so gewinnen, daß man seine Neubildung aus reinen Thorsalzen abwartet; eine einfache Fällung mit carbonatfreiem Ammoniak trennt das Thor von dem im Filtrat bleibenden Mesothor, das man, um einen sichtbaren Rückstand zu erhalten und die Adsorption an Niederschlag und Filter weitgehend zurückzudrängen, zweckmäßig vor der Fällung mit etwas Bariumsalz vermischt.

Die Darstellung von Mesothor im großen ließ sich leicht an die Fabrikation des Thors anschließen. Bei dessen Gewinnung aus dem Monazitsand besteht bekanntlich der erste Schritt in einer Behandlung des Sandes mit heißer Schwefelsäure; dabei bleibt ein unlöslicher Rückstand, in dem sich auch das Mesothor befindet, ebenso wie bei der Aufschließung der Pechblende mit Schwefelsäure Radium ungelöst bleibt. Die dort schon besprochene Gefahr, daß ein Teil des Elementes Radium trotz der Schwerlöslichkeit seines Sulfats in die Lösung geht,¹⁾ besteht natürlich auch hier; man beseitigt sie am zweckmäßigsten dadurch, daß man eine genügende Menge von Bariumsalz von vornherein zusetzt oder nach dem Verdünnen der Lösung zufügt.²⁾ Daß auch Blei statt Barium verwendet werden kann,³⁾ ist auf Grund der oben besprochenen Fällungs- und Adsorptionsregel zu erwarten, da die Wirkung nach ihr ja nur von den SO_4 -Gruppen des BaSO_4 -Niederschlages ausgeht und Pb mit H_2SO_4 ebenfalls einen schwerlöslichen Niederschlag bildet, der SO_4 -Gruppen enthält.

Die weiteren Prozesse zur Gewinnung des Mesothors aus dem Sulfatrückstand der Monazitaufschließung decken sich mit der Behandlung der „Roh-

¹⁾ Siehe oben S. 312, Anm. 2.

²⁾ Über eine besondere Ausführungsart siehe das S. 312, Anm. 2, zitierte Patent von Karl Schwab.

³⁾ F. Glaser, Chem.-Ztg. **37**, 1105 (1913); Deutsches Patent 272429, Klasse 12m, Gruppe 9 (7. IX. 1913).

sulfate“ in der Radiumfabrikation; ihre Verwandlung in lösliche Salze erfolgt auch hier in der Weise, daß die Sulfate entweder durch Umsetzung mit Soda in die Carbonate oder durch Reduktion mit Kohle usw. in die Sulfide verwandelt und dann in Salzsäure gelöst werden. Den Schluß des Verfahrens bildet auch hier die fraktionierte Kristallisation des Gemisches von Mesothorium und Bariumchlorid (oder -bromid).

Wie bei der Isotopie von Mesothorium und Radium selbstverständlich, ist jeder einzelne dieser Schritte so vollständig gleich dem entsprechenden Vorgang in der Radiumfabrikation, daß wir mit Rücksicht auf die dort gegebene genaue Beschreibung uns hier mit diesem Hinweis begnügen können.

3. Thorium-X-Gewinnung.

Wie schon erwähnt, ist die Gewinnung dieses Radiumisotops wegen seiner kurzen Lebensdauer ($T = 3,64$ Tage) nicht mehr aus den Mineralien direkt möglich, sondern man geht so vor, daß man ein Präparat von Radiothorium ($T = 1,9$ Jahre) herstellt, von dem das Thorium X nach jedesmaliger Nacherzeugung periodisch abgetrennt werden kann. Radiothorium ist eine Thoriumart und wird vom Mesothorium 1 (die direkte Muttersubstanz Mesothorium 2 können wir wegen ihrer Kurzlebigkeit vernachlässigen) am bequemsten durch eine Ammoniakfällung abgeschieden; um einen sichtbaren Niederschlag zu erhalten, muß natürlich etwas Thor, Cer, Aluminium oder dgl. in der Lösung vorhanden sein. Die Hydroxyde werden in einer Säure wieder gelöst und, nachdem sich genügend Thorium X gebildet hat, nun dieses Isotop des Mesothoriums durch eine neuerliche Ammoniakfällung von den radiothoriumhaltigen Hydroxyden geschieden. Zur Zurückdrängung der Adsorption ist ein Zusatz eines löslichen Bariumsalzes zweckmäßig, der auch dazu dienen kann, im Filtrat der Ammoniakfällung das Thorium X durch eine Carbonat- oder Sulfatfällung von den gleichzeitig vorhandenen Ammoniumsalzen zu trennen. Ein anderer Weg zu ihrer Entfernung besteht im vorsichtigen Abrauchen, wobei das nicht flüchtige Radiumisotop zurückbleibt.

An Stelle der Fällung des in Säure gelösten Radiothoriums kann auch eine Ausschüttelung des getrockneten und gepulverten Thoriumhydroxyds mit Wasser treten; auch bei diesem Vorgang geht das jeweils nachgebildete Thorium X fast quantitativ in Lösung. Wenn man statt Wasser zum Ausschütteln verdünnte Kochsalzlösung verwendet, verhindert man die sonst drohende kolloide Auflösung der radiothoriumhaltigen Oxyde.¹⁾

4. Actinium-X-Gewinnung.

Für die Darstellung von Actinium X kommen hauptsächlich Actiniumpräparate in Betracht, in denen sich seine Zerfallsprodukte Radioactinium ($T = 18,9$ Tage) und Actinium X ($T = 11,2$ Tage) nachgebildet haben. Man fällt am einfachsten Actinium und Radioactinium (das erstere den seltenen Erden nahestehend, das letztere eine Thoriumart) mit Ammoniak aus, wobei das Actinium X als Radiumart natürlich im Filtrat bleibt. Da aber die Fällung des Actiniums mit Ammoniak nicht vollständig ist, erhält man auf

¹⁾ Deutsche Gasglühlicht-Akt.-Ges. (Auergesellschaft) in Berlin, Deutsches Patent 269692, Klasse 12m, Gruppe 9 (22. III. 1912).

diesem Wege keine reinen Lösungen von Actinium X und muß entweder (nach Zusatz von Eisen, Aluminium oder dgl.) die Ammoniakfällung wiederholen¹⁾ oder zuerst aus der Actiniumlösung actiniumfreies Radioactinium abtrennen (was mit Natriumthiosulfat oder Wasserstoffsperoxyd als Fällungsmittel geschehen kann) und dann erst das nachgebildete Actinium X durch eine Ammoniak- oder Wasserstoffsperoxydfällung ins Filtrat bringen, was nun natürlich genau so glatt geht, wie die Scheidung des mit Actinium X isotopen Thorium X von dem mit Radioactinium isotopen Radiothor.²⁾

Eine andere Methode, Reste von Actinium aus der Actinium-X-Lösung zu entfernen, besteht in der Ausfällung von Quecksilber in der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff (die zunächst eintretende Abscheidung von Hydroxyd läßt man unberücksichtigt); sowohl Actinium wie Radioactinium werden dadurch sehr vollständig mitgerissen,³⁾ wie zu erwarten, da sie beide in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff fällbar und die öfters herangezogene Adsorptionsregel also auf sie anwendbar ist.

Wenn hier von reinem Actinium X (und oben von reinem Thorium X und Radium) gesprochen worden ist, so ist stets nur Freisein von den langlebigen Zerfallsprodukten der betreffenden Reihen gemeint; auf die Emanationen und aktiven Niederschläge ist dabei keine Rücksicht genommen, da ihre Nachbildung unter allen Umständen in wenigen Stunden wieder erfolgt, und zwar für wissenschaftliche Untersuchungen manchmal vermieden werden muß, bei allen praktischen Anwendungen aber nur erwünscht ist.

Quecksilber.

Von **Ernst Späth** (Wien).

Quecksilber ist besonders in den älteren Formationen (Devon, Silur) der Erdrinde sehr verbreitet, doch sind nur wenige abbauwürdige Stellen aufgefunden worden. Es kommt sowohl gediegen als auch in Form seiner Verbindungen namentlich als sulfidische Erze vor.

Das primäre Quecksilbererz ist vor allem Zinnober, dessen Bildung sich nicht durch eine einzige Anschauung erklären läßt. G. Rolland⁴⁾ vertritt die Hypothese, daß Zinnober durch Einwirkung von schwefelwasserstoffhaltigen Wasserdämpfen auf das im Gestein vorhandene Quecksilber gebildet worden ist. G. F. Becker⁵⁾ hingegen nimmt an, daß Zinnober durch Abscheiden aus wäßrigen Lösungen von Alkalipolysulfiden entstanden ist und dieser Anschauung ähnelt eine neuere von V. Spirek,⁶⁾ nach welcher Zinnober durch Umsetzung von Quecksilbersulfat mit Calciumpolysulfiden abgeschieden wurde. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse so, daß in allen Fällen, in denen Zinnober von regeneriertem Calcit begleitet ist oder jüngerer in Drusen

¹⁾ O. Hahn u. M. Rothenbach, Phys. Ztschr. 14, 409 (1913).

²⁾ H. N. Mc Coy u. E. D. Leman, Phys. Ztschr. 14, 1280 (1913).

³⁾ St. Meyer u. F. Paneth, Sitzber. Wiener Ak. 137, 147 (1918).

⁴⁾ G. Rolland, Bull. soc. min. 1, 99 (1878).

⁵⁾ G. F. Becker bei St. Meunier, Méthodes de Synth. en Minér. Paris 1891, 32.

⁶⁾ V. Spirek, Z. Kryst. 41, 278 (1906).

kristallisierender Zinnober mit Quarz, Calcit, Pyrit, Bitumen vorkommt, Bildung aus Lösungen angenommen werden muß. In denjenigen Vorkommen, in welchen Zinnober als Anflüge auf Klüften erscheint und wo durch das Fehlen von Calcit, Gips und ähnlichen Mineralien ein Lösungsvorgang nicht nachgewiesen werden kann, dürfte die Abscheidung durch Einwirkung von feuchtem Schwefelwasserstoff auf Quecksilber erfolgt sein.

Gediegenes Quecksilber, Quecksilberoxyd und andere Verbindungen des Quecksilbers, welche in der Nähe von Zinnoberlagerstätten vorkommen, sind jedenfalls in der Hauptsache durch sekundäre Umwandlungen des Zinnobers entstanden.

Im folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der bekannteren Quecksilberminerale nach ihrer Zusammensetzung geordnet.

Sulfidische Quecksilberminerale: Zinnober, HgS , hexagonal. Angaben über Fundstätten sind bei C. Hintze.¹⁾ Verschiedene Gemenge von Zinnober mit Kohlenwasserstoffen, bituminösen Substanzen und mineralischen Verunreinigungen heißen Idrialit, Korallenerz, Quecksilberlebererz, Quecksilberbranderz, Ziegelerz. Metazinnabarit ist ebenfalls Quecksilbersulfid, jedoch zum Unterschiede von Zinnober regulär tetraedrisch kristallisierend. Levigianit ist zinkhaltiger Metazinnabarit. Ferner sind zu nennen Guadalcazarit $\text{ZnS} \cdot 6\text{HgS}$, Livingstonit $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$; Schwatzit und Spaniolith sind quecksilberreiche Fahlerze.

Selenide sind Tiemannit HgSe , Onofrit, der wahrscheinlich ein isomorphes Gemisch von HgS und HgSe vorstellt, und Lerbachit, bei welchem Quecksilberselenid mit Bleiselenid bei gelegentlicher Anwesenheit von Kupferselenid gemengt sind.

Telluride: Coloradoit HgTe (oder auch Hg_2Te_3 , Hg_4Te_5) und Kalgorlit $\text{Ag}_2\text{Au}_2\text{HgTe}_6$. Magnolit ist Mercurotellurat.

Antimonate: Barcenit ist ein Gemisch von Quecksilber-Calciumantimonat und Antimonsäure.

Quecksilberoxyd kommt natürlich als Montroydit vor.

Halogenverbindungen: Quecksilberhornerz HgCl , Bordosit, wahrscheinlich $2\text{HgCl} \cdot \text{AgCl}$, Eglestonit Hg_4OCl_2 oder $\text{Hg}_6\text{O}_2\text{Cl}_3$, Kleinit, $3\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ oder vielleicht $\text{Hg}_4[\text{O}(\text{NH}_2)_2]_3(\frac{1}{2}\text{SO}_4\text{Cl})_2$, Mosesit von ähnlicher Zusammensetzung, Terlinguait Hg_2OCl . Auch Mercurijodid findet sich vielleicht als Coccinit in der Natur vor.

Amalgame mit Silber und Gold von verschiedener Zusammensetzung kommen in einigen Fällen vor.

Viele Mineralien, besonders Fahlerz und Blenden, enthalten häufig etwas Quecksilber. Auch in den natürlichen Wässern ist es öfters aufgefunden worden. Nach J. Normann Lockyer²⁾ findet sich Quecksilber auf den kälteren Himmelskörpern. Das Spektrum der Sonne enthält nach De Wetteville³⁾ keine Quecksilberlinien, woraus aber noch nicht auf die sichere Abwesenheit von Quecksilber geschlossen werden kann.

¹⁾ C. Hintze, Handb. d. Mineral., Leipzig 1904, I, 674.

²⁾ J. Normann Lockyer, Am. Journ. [3] 17, 93 (1879).

³⁾ De Wetteville, C. R. 142, 270 (1906).

Gediegenes Quecksilber.

Quecksilber kommt an einigen Orten der Erde gediegen vor.

Nach P. Krusch¹⁾ tritt es zumeist sekundär auf, indem es durch Oxydationsvorgänge aus Zinnober oder quecksilberhaltigen Fahlerzen gebildet wurde.

Es findet sich in Form von kleinen Tröpfchen auf Gesteinsspalten und Gängen, gelegentlich auch in Mineralien eingesprengt. Größere Mengen bis zu 20 Pfund kommen nach B. F. Hill²⁾ zwischen Calcit in Terlingua (Amerika) vor. Eine ausführliche Zusammenstellung der verschiedenen natürlichen Vorkommen von metallischem Quecksilber findet sich bei C. Hintze.³⁾ Das gediegene Quecksilber ist für die Gewinnung des Quecksilbers im Großen von keiner Bedeutung geworden.

Das natürliche Quecksilber ist gewöhnlich nicht rein, sondern es enthält kleinere oder größere Mengen anderer Metalle, besonders Silber oder Gold, gelöst. Analysen liegen anscheinend nicht vor.

Physikalische Eigenschaften.

Eigenschaften des Atoms. Nach der Dampfdichtebestimmung ist Quecksilberdampf einatomig. Zu demselben Ergebnis führt die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Verdampfungswärmen und der spezifischen Wärmen. J. Traube⁴⁾ gibt an, daß Quecksilber auch im flüssigen Zustande einatomig sei. Die Untersuchungen von C. Liebenow,⁵⁾ van Laar⁶⁾ und J. Stark⁷⁾ lassen indes schließen, daß im flüssigen Quecksilber neben überwiegend einatomigen auch mehratomige Moleküle vorkommen. Der Durchmesser eines Quecksilberatoms im Dampfzustande ergibt sich nach S. Koch⁸⁾ aus dem Reibungskoeffizienten zu $\cong 0,00000019$ mm bei 0°. Die molekulare Geschwindigkeit bei 0° beträgt in cm/sec 17000, die molekulare Weglänge bei 0° und dem Druck von einer Atmosphäre ist $\frac{344}{10^8}$ cm.

Wertigkeit. Nach den Versuchen von A. Ogg⁹⁾ über das Gleichgewicht von Quecksilber und den Nitraten desselben, der Ermittlung der Gefrierpunktsniedrigung, der Leitfähigkeit und der elektromotorischen Kraft ergibt sich, daß Quecksilber in wäßrigen Lösungen auch bei Mercurosalzen fast nur als zweiwertige Ionen auftritt. Das Bestreben zur Bildung von einwertigen Ionen scheint auch nach W. Bolton¹⁰⁾ in vielen Fällen gering zu sein.

Aggregatzustände: Bei Zimmertemperatur ist Quecksilber eine silberweiße, glänzende, sehr bewegliche und am Glas nicht haftende Flüssigkeit, welche Gase nicht hindurchläßt. Bei stärkerem Abkühlen, so durch festes Kohlendioxyd, erhält man festes, dehn- und schneidbares Metall. Es kristallisiert in Oktaedern

¹⁾ P. Krusch, Z. prakt. Geol. **15**, 136 (1907).

²⁾ B. F. Hill, Am. Journ. Sci. (Sill.) [4] **16**, 251 (1903).

³⁾ C. Hintze, Handb. d. Mineral. 1904, I, 328.

⁴⁾ J. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 1562 (1898).

⁵⁾ C. Liebenow, Z. f. Elektroch. **4**, 515 (1898).

⁶⁾ van Laar, Arch. néerland. [2] **8**, 264 (1903).

⁷⁾ J. Stark, JB. d. Radi. **5**, 124 (1908).

⁸⁾ S. Koch, Wied. Ann. **19**, 872 (1883).

⁹⁾ A. Ogg, Z. f. phys. Chem. **27**, 288 (1898).

¹⁰⁾ W. Bolton, Z. f. Elektroch. **2**, 76 (1895/96).

und Nadeln, die man besonders schön nach einer Angabe von L. Bleekrode¹⁾ darstellen kann. Gemäß einer Untersuchung von N. A. Puschin²⁾ dürfte festes Quecksilber, namentlich nach Beimischung von Cadmium oder Zink, hexagonale Struktur besitzen.

Dichte. Die Bestimmung der Dichte und noch vieler anderer physikalischer Konstanten ist beim Quecksilber sehr oft vorgenommen worden, weil dieses Metall häufig zum Füllen von Meßinstrumenten und für sonstige physikalisch-chemische Arbeiten vielfach Verwendung findet.

Für die Dichte des flüssigen Quecksilbers liegen eine Reihe von Messungen vor, die aber des öfteren voneinander abweichen. Jedenfalls dürften Fehlerquellen der benutzten Bestimmungsmethoden und auch die Art der Reinigung des in Verwendung genommenen Quecksilbers dafür ausschlaggebend gewesen sein.

Die im folgenden angeführten Werte können als die derzeit verlässlichsten angesehen werden.

Bei -188° , der Temperatur der flüssigen Luft, fand J. Dewar³⁾ die Dichte $\delta = 14,382$ und bei $-38,85^{\circ}$ ermittelte J. W. Mallet⁴⁾ $\delta = 14,193$. Beim Übergang fest-flüssig fällt die Dichte auf 13,6902.

Die Dichten δ des flüssigen Quecksilbers und die Volumina ν von 1 g bei verschiedenen Temperaturen T sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

T	δ	ν	Beobachter
$-38,85$	13,6902	0,0730444	G. Vicentini und Omodei. ⁵⁾
-20	13,64499	0,0732870	M. Thiesen und K. Scheel. ⁶⁾
-10	13,62017	0,0734205	
0	13,59545	0,0735540	
4	13,58558	0,0736075	
10	13,57079	0,0736877	
15	13,55849	0,0737545	
20	13,54622	0,0738513	
30	13,52171	0,0739551	
40	13,49728	0,0740890	
60	13,44859	0,0743572	
80	13,40012	0,0746262	
100	13,35183	0,0748961	
150	13,2330	0,0755688	
200	13,1148	0,0762495	
300	12,8806	0,0776364	
360	12,7405	0,0784900	

Die Dampfdichte des Quecksilbers bei 360° bezogen auf Wasserstoff $H_2 = 1$ fand W. I. Kurbatow⁷⁾ zu 100,3, was mit dem berechneten Wert

¹⁾ L. Bleekrode, Phil. Mag. [5] **38**, 86 (1894).

²⁾ N. A. Puschin, Z. anorg. Chem. **36**, 253 (1903).

³⁾ J. Dewar, Ch. N. **85**, 277 (1902).

⁴⁾ J. W. Mallet, Phil. Mag. [5] **4**, 145 (1877).

⁵⁾ G. Vicentini u. Omodei, Atti di Torino **23**, 8 (1887).

⁶⁾ M. Thiesen u. K. Scheel, Z. Instrk. **18**, 138 (1898).

⁷⁾ W. I. Kurbatow, Chem. ZB. 1903, I, 10.

fast übereinstimmt. V. Meyer und C. Meyer¹⁾ bestimmten auch die Dampfdichte des Quecksilbers bei hohen Temperaturen und fanden bei ca. 440° den Wert 6,86 und bei ca. 1567° den Wert 6,81, während man für Hg 6,91 berechnen kann.

Festigkeit. Die Bruchfestigkeit des festen Quecksilbers ist relativ gering; sie beträgt nach J. Dewar²⁾ bei -182° 12 kg für einen Stab von 5 mm Durchmesser.

Die Härte des festen Quecksilbers gibt J. R. Rydberg³⁾ ohne Bezeichnung der Temperatur zu 1,5 an.

Zähigkeit. Die absolute Zähigkeit des Quecksilbers wird bestimmt durch die aus kapillaren Röhren ausgeflossenen Mengen nach der Formel:

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l v},$$

wobei p der zur Überwindung des Widerstandes nötige Druck, l und r Länge und Radius der Kapillarröhre, v das ausgeflossene Flüssigkeitsvolumen und t die Ausflußzeit bedeuten. Für die verschiedenen Temperaturen T ergeben sich in cm-g-sec-Einheiten folgende Werte der absoluten Zähigkeit η des Quecksilbers.

T	η	Beobachter
- 21,4°	0,01868	} S. Koch ⁴⁾
0	0,01688	
10	0,01577	A. Umani, ⁵⁾
20	0,01589	} E. R. v. Schweidler, ⁶⁾
40	0,01483	
99	0,01227	} S. Koch. ⁷⁾
196,7	0,01018	
282	0,009499	
340,1	0,008975	

Die Zähigkeit des Quecksilberdampfes bestimmte S. Koch⁷⁾ bei 301° zu $\eta = 0,0005320$ und bei 380° zu $\eta = 0,0006560$ in cm-g-sec-Einheiten. Sie ändert sich zwischen 273—380° gemäß der Formel:

$$\eta = 0,000067 + 0,00000155 t.$$

Kompressibilität. Der Kompressibilitätskoeffizient des Quecksilbers β ergibt sich durch die Formel:

$$\beta_t = \frac{1}{v_1} \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1},$$

wobei v_1 das Volumen des Quecksilbers beim Druck von p_1 Atmosphären, v_2 dasjenige bei p_2 Atmosphären und der Temperatur t° bedeutet. Dividiert man den so erhaltenen Wert durch 1,0137, so erhält man den Kompressibilitäts-

¹⁾ V. Meyer u. C. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1426 (1879).

²⁾ J. Dewar, Ch. N. **71**, 200 (1895).

³⁾ J. R. Rydberg, Z. f. phys. Chem. **33**, 356 (1900).

⁴⁾ S. Koch, Wied. Ann. **14**, 8 (1881).

⁵⁾ A. Umani, Cim. [4] **3**, 151 (1896).

⁶⁾ E. R. v. Schweidler, Sitzber. Wiener Ak. **104** [IIa], 273 (1895).

⁷⁾ S. Koch, Wied. Ann. **19**, 857 (1883).

koeffizienten im absoluten Maß bezogen auf Megadynen. E. H. Amagat¹⁾ ermittelte für den Kompressibilitätskoeffizienten bei 0° 0,000003933, während G. de Metz²⁾ bei derselben Temperatur 0,00000374 fand.

In neuerer Zeit hat vor allem Th. W. Richards³⁾ genaue Bestimmungen der Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers vorgenommen. Er fand als kubischen Kompressibilitätskoeffizienten zwischen 100 und 500 Atmosphären in kg pro cm³ 0,00000371, in Megabars (1 Megabar = 0,987 Atm.) 0,00000379 und in Atmosphären 0,00000383. Das Quecksilber ist also ein ziemlich schwer zusammendrückbarer Stoff. Seine Kompressibilität ist etwas kleiner als $\frac{1}{10}$ derjenigen des Wassers.

Wm. C. Mc Lewis⁴⁾ bestimmte als Kompressibilitätskoeffizienten den viel kleineren jedenfalls unrichtigen Wert 0,0000013 in kg pro cm². Nach den neuesten Untersuchungen von Th. W. Richards und E. P. Bartlett⁵⁾ beträgt der Kompressibilitätskoeffizient des Quecksilbers bezogen auf die Druckeinheit 1 Megabar, d. h. dem Druck einer Megadyne pro cm² bei 20° 0,00000396, was mit den Ergebnissen von P. Bridgman,⁶⁾ welcher 0,00000370 in kg pro cm² erhielt, in hinreichender Übereinstimmung steht.

Oberflächenspannung. Die Ermittlung der Steighöhe in Kapillaren vom Radius 1 mm führt bekanntlich zur Kenntnis der spezifischen Kohäsion $rh = a^2$, aus welcher die Oberflächenspannung α

$$\alpha = a^2 \cdot \frac{s - s'}{2}$$

sich berechnen läßt, wobei s das spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit und s' dasjenige des Dampfes ist. Sowohl nach diesem Verfahren,⁷⁾ als auch nach der Methode der schwingenden Strahlen⁸⁾ und der Krümmung im Tropfenscheitel⁹⁾ wurde die spezifische Kohäsion und die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen verschiedene Gase bestimmt und folgende Werte erhalten¹⁰⁾:

Gas	T	a^2 mm ²	α $\frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$	Beobachter
Dampf im Vakuum	15°	6,548	435,6	J. Stöckle ⁹⁾
Luft	17,5	8,234	547,2	G. Quincke, ⁷⁾
Luft	ca. 18	7,6	505	G. Meyer. ⁸⁾
Sauerstoff	18	7,58	504	
Stickstoff	18	7,45	495	
Kohlendioxyd	18	7,33	487	
Wasserstoff	18	8,33	554	

Neuerdings ermittelte R. Cenac¹¹⁾ die Oberflächenspannung des Quecksilbers nach der Methode von Thom. Tate im Vakuum bei verschiedenen Tempera-

¹⁾ E. H. Amagat, C. R. **108**, 229 (1889).

²⁾ G. de Metz, Wied. Ann. **47**, 731 (1892).

³⁾ Th. W. Richards, Z. f. phys. Chem. **61**, 182 (1908).

⁴⁾ Wm. C. Mc Lewis, Z. f. phys. Chem. **79**, 185 (1912).

⁵⁾ Th. W. Richards u. E. P. Bartlett, Amer. Journ. Chem. Soc. **37**, 470 (1915).

⁶⁾ P. Bridgman, Proc. Am. Acad. **44**, 255 (1909).

⁷⁾ G. Quincke, Pogg. Ann. **160**, 337 (1877); Wied. Ann. **61**, 279 (1897).

⁸⁾ G. Meyer, Wied. Ann. **66**, 523 (1898).

⁹⁾ J. Stöckle, Wied. Ann. **66**, 499 (1898).

¹⁰⁾ Zitiert nach Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 4. Aufl., 1912, 115.

¹¹⁾ R. Cenac, Ann. chim. phys. [8] **28**, 298 (1913).

turen und erhielt die nachfolgenden Zahlen, wobei I die Berechnung nach Th. Lohnstein, II die nach Lord Rayleigh und III die nach J. L. K. Morgan¹⁾ vorstellt:

T	I	II	III
0°	460	467	509
100	437	443	481
180	419	425	460

Die Oberflächenspannung zwischen Quecksilber und Wasser beträgt nach A. M. Worthington²⁾ 377 Dynen auf 1 cm, nach M. Lenkewitz fast übereinstimmend 370 Dynen. Gegen Stahl ist die Kapillaritätskonstante des Quecksilbers nach N. Kasterin³⁾ 3,13, der Randwinkel ist 39°.

Verschiedene Stoffe bewirken Veränderungen der Oberflächenspannung des Quecksilbers, zumeist dadurch, daß die Oberfläche des Quecksilbers chemisch verändert wird. So erzeugen die Halogene und Ozon infolge Bildung einer Haut des Reaktionsproduktes Adhäsion an Glas. Auch bei den Erscheinungen der Elektrokapillarität treten Änderungen der Oberflächenspannung auf.

Korrekturen von Quecksilbermenisken können nach H. Göckel⁴⁾ vorgenommen werden. Um die Bewegung von Quecksilbermassen zu dämpfen, bringt man sie nach M. H. Stillmann⁵⁾ in ein starkes magnetisches Feld, in der Weise, daß die magnetischen Kraftlinien senkrecht zur Bewegungsrichtung stehen. Der durch die Bewegung induzierte elektrische Strom wirkt hemmend.

Diffusion. Der Diffusionskoeffizient von Metallen in Quecksilber ist von W. Roberts-Austen⁶⁾ und M. v. Wogau⁷⁾ bestimmt worden.

Metall	T	k cm ² /Tag	Beobachter
Barium	7,8°	0,52	M. v. Wogau ⁷⁾
Blei	9,4	1,50	
Blei	99,2	1,92	
Cadmium	8,7	1,45	
Calcium	10,2	0,54	
Gold	11	0,71	W. Roberts-Austen
Zink	11,5	2,18	M. v. Wogau.
Zink	99,2	2,90	

Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt wird von älteren Autoren zumeist zu niedrig angegeben. Von neueren verlässlichen Bestimmungen können angeführt werden

Erstarrungspunkt	Beobachter
— 38,50°	H. V. Regnault, ⁸⁾
— 38,85	G. Vicentini u. Omodei, ⁹⁾

¹⁾ Siehe dazu J. L. R. Morgan, Am. Journ. Chem. Soc. **35**, 1505 (1913) und Chem. ZB. 1915, II, 3, 644.

²⁾ A. M. Worthington, Phil. Mag. [5] **20**, 51 (1885).

³⁾ N. Kasterin, Wied. Ann. Beibl. **18**, 1030 (1894).

⁴⁾ H. Göckel, Z. f. angew. Chem. **16**, 49 (1903).

⁵⁾ W. H. Stillmann, Journ. Franklin Inst. **182**, 253 (1916).

⁶⁾ W. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. **59**, 281 (1896).

⁷⁾ M. v. Wogau, Ann. d. Phys. [4] **23**, 345 (1907).

⁸⁾ H. V. Regnault, Mém. Acad. Sc. **26**, 525 (1862).

⁹⁾ G. Vicentini u. Omodei, Atti di Torino **23**, 8 (1887).

Erstarrungspunkt	Beobachter
– 38,65°	J. Timmermanns, ¹⁾
– 38,87	R. M. Wilhelm, ²⁾
– 38,89	F. Henning. ³⁾

Durch Vergrößerung des Druckes wird der Schmelzpunkt des Quecksilbers erhöht und zwar beträgt nach G. Tammann⁴⁾ die Schmelzpunkterhöhung für eine Druckvergrößerung von 1 kg pro 1 cm² 0,0054°.

Siedepunkt. Ein großer Teil der älteren Angaben über den Siedepunkt des Quecksilbers bei 760 mm ist unrichtig. Als vertrauenswürdig können folgende Werte gelten:

<i>p</i>	<i>T</i>	Beobachter
760 mm	357,25°	H. V. Regnault, ⁵⁾
„	357,3	J. M. Crafts, ⁶⁾
„	357,65	E. H. Griffith. ⁷⁾

Für kleinere Schwankungen des Atmosphärendruckes verwendet man am zweckmäßigsten die Tabelle von H. V. Regnault⁸⁾:

<i>p</i>	<i>T</i>
720 mm	354,3°
730	355,0
740	355,8
750	356,5
760	357,25
770	358,0
780	358,8

Bei 12 mm siedet das Quecksilber nach R. Anschütz⁹⁾ bei 188°. Im Kathodenlichtvakuum liegt der Siedepunkt bei einer Steighöhe des Dampfes von 195 mm bei 174°.

Kritische Größen. Die Angaben über die kritischen Größen des Quecksilbers gehen ziemlich auseinander. Während H. Happel¹⁰⁾ 1370° und 456 Atmosphären angibt, finden O. Königsberger¹¹⁾ etwa 1270° und über 1000 Atmosphären, A. W. C. Menzies¹²⁾ 1275° und 675 Atmosphären und Julie Bender¹³⁾ über 1430°.

Verdampfung. Quecksilber verdampft schon merklich bei niedriger Temperatur. Selbst unterhalb –44° findet nach A. Merget¹⁴⁾ bereits allmähliches Verdunsten statt. Bei Zimmertemperatur ist es natürlich wesentlich

¹⁾ J. Timmermanns, Bull. Soc. chim. Belg. **25**, 300 (1911).

²⁾ R. M. Wilhelm, Journ. Franklin Inst. **182**, 525 (1916).

³⁾ F. Henning, Ann. d. Phys. [4] **43**, 291 (1914).

⁴⁾ G. Tammann, Z. anorg. Chem., **40**, 59 (1904).

⁵⁾ H. V. Regnault, C. R. **50**, 1063 (1860).

⁶⁾ J. M. Crafts, Ann. chim. phys. [5] **14**, 409 (1878).

⁷⁾ E. H. Griffith, Proc. Roy. Soc. **48**, 220 (1890).

⁸⁾ H. V. Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 522 (1862).

⁹⁾ R. Anschütz, Die Destillation unter verm. Druck, Bonn 1895, 45.

¹⁰⁾ H. Happel, Ann. d. Phys. [4] **13**, 340 (1904).

¹¹⁾ O. Königsberger, Cöth. Chem.-Ztg. **36**, 1321 (1912).

¹²⁾ A. W. C. Menzies, Am. Journ. Chem. Soc. **35**, 1065 (1913).

¹³⁾ Julie Bender, Phys. Zeitschr. **19**, 410 (1918).

¹⁴⁾ A. Merget, C. R. **73**, 1356 (1871).

flüchtiger. Das Verdampfen des Quecksilbers beobachtete schon M. Faraday,) als er dünnes Goldblech in der Nähe von Quecksilber weiß werden, d. h. in Amalgam übergehen sah. Die Größe der Flüchtigkeit, den Verdunstungsverlust durch 1 cm² Oberfläche in einer Stunde, wurde von F. Glaser²⁾ experimentell ermittelt. M. Knudsen³⁾ bestimmte den sog. Verdampfungskoeffizienten des Quecksilbers, das ist der Koeffizient aus der tatsächlich beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeit und der maximalen, die man beobachten würde, wenn es jedem die Oberfläche verlassenden Quecksilbermolekül unmöglich wäre wieder zurückzukehren. Der Verdampfungskoeffizient des Quecksilbers hängt von der Beschaffenheit der Oberfläche ab. Bei vollständig reiner Oberfläche kann er gleich 1 sein.

Quecksilberdämpfe haben ein merkliches Diffusionsvermögen, wie aus den Arbeiten von A. Merget,⁴⁾ M. Berthelot⁵⁾ und anderen hervorgeht. Nach B. P. Perkins⁶⁾ ist der Diffusionskoeffizient bei 250° 0,0370 ± 0,0004.

Auch mit Wasserdämpfen ist nach M. T. Lecco⁷⁾ das Quecksilber ziemlich flüchtig. F. W. Dafert⁸⁾ gibt an, daß man das Verdampfen des Quecksilbers wohl durch eine Schicht Glycerin, nicht aber durch Mineralöl oder Wasser verhüten kann.

Die Flüchtigkeit des Quecksilbers muß bei Analysen, Wägungen u. dgl. berücksichtigt werden.

Dampfdruck. Die Angaben über den Dampfdruck des Quecksilbers sind bei den verschiedenen Autoren ziemlich stark abweichend. Besonders die ausführlichen Messungen von H. V. Regnault⁹⁾ zeigen bis etwa 200° höhere Tensionen, als von späteren Beobachtern gefunden wurde. In den mittleren Temperaturen dürften vor allem die Messungen von H. Hertz¹⁰⁾ u. M. Knudsen¹¹⁾ als verlässlich angesehen werden und es wird in der folgenden Zusammenstellung ein Auszug der Angaben dieser Forscher angeführt.

H. Hertz		M. Knudsen	
<i>T</i>	mm Druck	<i>T</i>	mm Druck
0	0,00019	0	0,0001846
10	0,00050	7,1	0,0003677
20	0,0013	19,9	0,001165
30	0,0029	30,2	0,002806
40	0,0063	39,8	0,005966
60	0,026	50,8	0,01331
80	0,093		
100	0,285		
150	2,93		
200	18,25		

¹⁾ M. Faraday, Pogg. Ann. **9**, 7 (1827).

²⁾ F. Glaser, Z. f. Elektroch. **9**, 11 (1902).

³⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. [4] **47**, 697 (1915).

⁴⁾ A. Merget, l. c.

⁵⁾ M. Berthelot, Ann. chim. phys. [6] **7**, 571 (1886).

⁶⁾ B. P. Perkins, Am. Journ. sci. (Sill.) [4] **25**, 461 (1908).

⁷⁾ M. T. Lecco, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 1175 (1886).

⁸⁾ F. W. Dafert, Z. landw. Verf. W. Öst. **4**, 1 (1901).

⁹⁾ H. V. Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 339 (1862).

¹⁰⁾ H. Hertz, Wied. Ann. **17**, 193 (1882).

¹¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. [4] **29**, 184 (1909).

Für höhere Temperaturen sind die Dampfdrucke des Quecksilbers nach H. V. Regnault in guter Übereinstimmung mit denen von T. H. Laby¹⁾ und A. Smith und A. W. C. Menzies.²⁾

T	mm Druck	
250	75,75	} H. V. Regnault ³⁾
300	242,15	
350	663,2	
400	1588,0	
450	3384,4	
	Atm.	
500	8	} L. Cailletet, E. Colardeau u. P. Rivière ⁴⁾
600	22,3	
700	50,0	
800	102,0	
880	162,0	

Zur Berechnung der Dampfspannung bei einer beliebigen Temperatur sind empirische Formeln aufgestellt worden, welche aber nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles volle Gültigkeit haben. Nach T. H. Laby⁵⁾ bestimmt man den Dampfdruck des Quecksilbers zwischen 15 und 270° für die Temperatur T durch die Formel:

$$\log p = 15,24431 - \frac{3623,932}{T} - 2,367233 \log T.$$

Von 270—450° gilt:

$$\log p = 10,04087 - \frac{3271,245}{T} - 0,7020537 \log T.$$

Schmelzwärme. Nach neueren Messungen von F. Pollitzer⁶⁾ beträgt die Wärmemenge, die zum Schmelzen von einem Grammatom Quecksilber erforderlich ist, 554,5 cal. bei $-38,7^\circ$. Zum Schmelzen von 1 g Quecksilber braucht man daher bei $-38,7^\circ$ 2,7725 cal. F. Koref⁷⁾ ermittelte die Schmelzwärme von einem Grammatom Quecksilber zu 571 cal.

Verdampfungswärme. Über die Verdampfungswärme liegen eine Reihe von Untersuchungen vor, deren wichtigsten Resultate in der folgenden Tabelle ersichtlich sind.

T	C	
0°	6,26	} Wm. C. Mc C. Lewis, ⁸⁾
20	6,34	
350	12,4	Ch. Cl. Person, ⁹⁾
358,4	13,6	W. I. Kurbatow. ¹⁰⁾

¹⁾ T. H. Laby, Phil. Mag. [6] **16**, 789 (1908).

²⁾ A. Smith u. A. W. C. Menzies, Am. Journ. Chem. Soc. **32**, 1541 (1910).

³⁾ H. V. Regnault, l. c.

⁴⁾ L. Cailletet, E. Colardeau u. P. Rivière, C. R. **130**, 1585 (1900).

⁵⁾ T. H. Laby, Phil. Mag. [6] **16**, 789 (1908).

⁶⁾ F. Pollitzer, Z. f. Elektroch. **17**, 10 (1911).

⁷⁾ F. Koref, Ann. d. Phys. [4] **36**, 56 (1911).

⁸⁾ Wm. C. Mc C. Lewis, Phil. Mag. [6] **22**, 268 (1911).

⁹⁾ Ch. Cl. Person, C. R. **17**, 495 (1843).

¹⁰⁾ W. I. Kurbatow, Journ. russ. phys. Ges. **34**, 659 (1902).

Die Verdampfungswärme C bezieht sich auf ein Grammatom Quecksilber und ist in kg-Calorien ausgedrückt.

Der Quotient aus der Verdampfungswärme beim Siedepunkt und der absoluten Siedetemperatur ist entsprechend der Troutonschen Regel 21,5.

Wärmeleitfähigkeit. Zur Bestimmung der absoluten Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers, das ist die Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit geht, an welcher das Temperaturgefälle 1 herrscht, sind eine Reihe von Messungen vorgenommen worden. R. Weber¹⁾ fand für Temperaturen von 0—34° den Wert 0,0197, während H. F. Weber²⁾ bei 0° 0,0148 und bei 50° 0,0189 cal. ermittelte. Aus diesen Werten erhält man die absolute Temperaturleitfähigkeit $a^2 = \frac{k}{\delta \vartheta}$, wobei k die absolute Wärmeleitfähigkeit, δ die Dichte und ϑ die Temperatur bedeuten.

Ist α der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit und k_0 die Wärmeleitfähigkeit bei 0°, so erhält man dieselbe bei ϑ ° nach der Formel:

$$k_{\vartheta} = k_0 (1 + \alpha \vartheta)$$

α ist nur ungenau ermittelt. A. Berget³⁾ findet für α von 0—133° —0,001267 und von 0—300° —0,00045.

Die Wärmeleitfähigkeit von Quecksilberdampf ist von A. Schleiermacher⁴⁾ bestimmt worden. Bei Tensionen von 3—10 mm ist dieselbe unabhängig vom Drucke und beträgt 0,00001846 $\frac{\text{g}}{\text{cm}} \cdot \text{sec}$ bei 203°.

Ausdehnung durch die Wärme. J. Dewar⁵⁾ findet als mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen —190 und —39° 0,0000887, L. Grunmach⁶⁾ für —78—0° 0,000123.

Beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand nimmt das Volumen des Quecksilbers nach L. Grunmach⁷⁾ um etwa 5 Prozent zu.

Bei höheren Temperaturen sind eine große Anzahl Messungen der thermischen Ausdehnung vorgenommen worden, aus welchen in der folgenden Tabelle die verlässlichsten ausgewählt wurden.

T	Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeff.	Beobachter
Zwischen 0 und 30°	0,00018153	A. Wüllner, ⁸⁾
Zwischen 0 und 100°	0,00018253	
0°	0,0001801	De Heen. ⁹⁾
100	0,0001839	
200	0,0001888	
250	0,0001896	

Die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers mit der Temperatur wurde häufig durch Formeln ausgedrückt.

¹⁾ R. Weber, Ann. d. Phys. [4] **11**, 1047 (1903).

²⁾ H. F. Weber, Wied. Ann. **10**, 103, 304, 472 (1880).

³⁾ A. Berget, C. R. **106**, 1152 (1888); **107**, 171 (1888).

⁴⁾ A. Schleiermacher, Wied. Ann. **36**, 351 (1889).

⁵⁾ J. Dewar, Ch. N. **85**, 289 (1902); **91**, 216 (1905); Nat. **66**, 88 (1902).

⁶⁾ L. Grunmach, Phys. Zeitschr. **3**, 134 (1902).

⁷⁾ Derselbe, ebenda **3**, 136 (1902).

⁸⁾ A. Wüllner, Pogg. Ann. **153**, 440 (1874).

⁹⁾ De Heen, Wied. Ann. Beibl. **13**, 646 (1889).

H. L. Callendar und H. Moss¹⁾ finden für weniger genaues Arbeiten folgende Abhängigkeit des mittleren Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur.

$$\alpha = (18006 + 2t) 10^{-8},$$

wobei von 0—200° die Abweichung höchstens 0,05% beträgt, während bei höheren Temperaturen die Differenzen etwas größer werden.

Exakter ist die nachstehende Formel, die für Temperaturen von —10 bis 300° gilt:

$$\alpha = \left[1805553 + 12444 \frac{t}{100} + 2539 \left(\frac{t}{100} \right)^2 \right] 10^{-10}.$$

Die Berechnung von Quecksilbervolumina bei verschiedenen Temperaturen erfolgt nach einer Formel derselben Forscher²⁾:

$$v_t = v_0 [1 + at + bt(t - 100)],$$

$$a = 2385 \cdot 10^{-8}, \quad b = 1,31 \cdot 10^{-8}.$$

Ähnlich fand M. Thiesen³⁾:

$$v_t = v_0 (1 + 0,00018182t + 0,0000000078t^2).$$

Da sich sowohl Quecksilber als auch die permanenten Gase im Intervall 0—100° fast proportional mit der Temperatur ausdehnen, stimmen in diesem Bereich nach L. Grunmach⁴⁾ Quecksilber- und Gasthermometer gut überein.

Spezifische Wärme. Nach den Messungen von F. Pollitzer⁵⁾ ist die spezifische Wärme des Quecksilbers bei tiefen Temperaturen klein und nimmt mit steigender Temperatur stark zu.

Im nachstehenden werden die Werte angeführt, welche von F. Pollitzer ermittelt worden sind:

T	c
—241,9°	0,01945 cal.
—230	0,02350
—208	0,02685
—181	0,02895
—105	0,03145
—60	0,03290
—41	0,03350
—37	0,03490
—30	0,03545

Die spezifische Wärme des flüssigen Quecksilbers hat nach F. Pollitzer nahe dem Schmelzpunkt einen relativ hohen Wert. Oberhalb 0° nimmt sie mit steigender Temperatur allmählich ab. Die vielen Messungsergebnisse der spezifischen Wärme bei mittleren Temperaturen zeigen öfters Abweichungen voneinander. Von den verlässlicheren Angaben, die besonders von A. Winkel-

¹⁾ H. L. Callendar u. H. Moss, Proc. Roy. Soc. [A] **84**, 595 (1911).

²⁾ Dieselben, ebenda [A] **83**, 106 (1910).

³⁾ M. Thiesen, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. **4**, 1 (1903).

⁴⁾ L. Grunmach, Metr. Beitr., herausgegeben von der k. Normal-Eich.-Komm. **3**, 16 (1881); Ann. d. Phys., Beibl. **6**, 350.

⁵⁾ F. Pollitzer, Z. f. Elektroch. **19**, 515 (1913).

mann,¹⁾ A. Naccari²⁾ und J. Milthaler³⁾ herrühren, werden in der folgenden Tabelle einige Messungen von A. Naccari²⁾ angegeben:

T	c bezogen auf eine Kalorie nahe bei 15°
0°	0,03337
10	0,03332
15	0,03329
20	0,03326
40	0,03315
60	0,03305
80	0,03294
100	0,03284
150	0,03259
200	0,03235
240	0,03217

Zur Berechnung der spezifischen Wärme des Quecksilbers zwischen 12 und 288° kann man die Formel von A. Naccari⁴⁾ benutzen:

$$c = 0,033277 - 0,0000053432(t - 17) + 0,0000000016677(t - 17)^2.$$

Nach A. Bartoli und E. Stracciati⁵⁾ betragen die wahren spezifischen Wärmen des Quecksilbers bezogen auf die wahre spezifische Wärme des Wassers bei 15°:

c	0,033583	0,033563	0,033493	0,033348
T	0	10	20	30°

Angaben über die mittleren spezifischen Wärmen über ein größeres Temperaturintervall sind aus der nachstehenden Zusammenstellung zu entnehmen:

T	c	Beobachter
von -185° bis + 20°	0,0324	P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, ⁶⁾
" - 78 " - 41,1	0,0329	} F. Koref, ⁷⁾
" - 35,4 " - 3,5	0,0334	
" - 75,4 " - 183,3	0,0319	H. Barschall. ⁸⁾

A. Kundt und F. Warburg⁹⁾ bestimmten die spezifische Wärme des Quecksilberdampfes bei konstantem Volumen zu 0,1027 bezogen auf die der Luft 0,1690.

Die aus den spezifischen Wärmen berechneten Atomwärmen des Quecksilbers sind bei tiefen Temperaturen kleiner als dem Dulong-Petitschen Gesetze entspricht. So findet F. Pollitzer¹⁰⁾ bei - 241,9° 3,89. Mit

¹⁾ A. Winkelmann, Pogg. Ann. **159**, 152 (1876).

²⁾ A. Naccari, Atti de Torino **23**, 594 (1888).

³⁾ J. Milthaler, Wied. Ann. **36**, 897 (1889).

⁴⁾ A. Naccari, Atti di Torino **23**, 1 (1888).

⁵⁾ A. Bartoli u. E. Stracciati, Gazz. **25**, I, 380 (1895).

⁶⁾ P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, Verh. phys. Ges. **9**, 175 (1907).

⁷⁾ F. Koref, Ann. d. Phys. [4] **36**, 56 (1911).

⁸⁾ H. Barschall, Z. f. Elektroch. **17**, 345 (1911).

⁹⁾ A. Kundt u. F. Warburg, Pogg. Ann. **157**, 353 (1875).

¹⁰⁾ F. Pollitzer, Z. f. Elektroch. **19**, 515 (1913).

steigender Temperatur nimmt die Atomwärme zu und ist von etwa -100° an größer als 6.

Eine ziemlich umfassende Zusammenstellung der am Quecksilber ermittelten spezifischen Wärmen findet sich bei K. Schulz.¹⁾

Magnetische Eigenschaften. Quecksilber ist nach M. Faraday²⁾ diamagnetisch. Die magnetische Suszeptibilität:

$$K = \frac{J}{H},$$

wobei H die magnetische Feldstärke und J die Intensität der bewirkten Magnetisierung bedeutet, hat nach G. Quincke³⁾ beim Quecksilber bezogen auf die Volumseinheit und auf die Suszeptibilität der Luft = 1 zwischen 18 und 20° den Wert $K_v \cdot 10^6 = -2,6$, während St. Meyer⁴⁾ bei 15° den Wert $K_v \cdot 10^6 = -2,05$ ermittelte. Bezieht man die Angabe der magnetischen Suszeptibilität auf die Masseneinheit, so erhält man nach K. Honda⁵⁾ und G. Meslin⁶⁾ $K_m \cdot 10^6 = -0,19$.

Magnetisierung übt öfters auf physikalische Eigenschaften des Quecksilbers einen Einfluß aus, wie z. B. H. Dufour⁷⁾ beim Ausströmen von Quecksilber aus engen horizontalen Röhren beobachtete.

Elektrische Leitfähigkeit. Quecksilber ist das Material zur Definition der elektrischen Leitfähigkeit und des elektrischen Widerstandes. Die Einheit des letzteren ist ein Ohm und wird durch den elektrischen Widerstand einer zylindrischen Quecksilbersäule von 1 mm^2 Querschnitt und $106,30 \text{ cm}$ Länge bei 0° bestimmt. Der spezifische Widerstand des Quecksilbers ist der Widerstand eines in der Richtung der Achse durchflossenen geraden Prismas von 1 cm Länge und 1 cm^2 Bodenfläche und beträgt $\frac{1}{1,063 \cdot 10^4}$ Ohm. Der reziproke Wert des in Ohm ausgedrückten spezifischen Widerstandes ist die spezifische Leitfähigkeit, die für Quecksilber bei 0° $1,063 \cdot 10^4$ ist.

Der elektrische Widerstand des Quecksilbers nimmt wie der anderer Metalle bei tiefen Temperaturen stark ab und ist beim absoluten Nullpunkt nahezu verschwunden. Beträgt der durch Extrapolation gefundene Widerstand des festen Quecksilbers bei 0° gleich 1, so sinkt nach H. Kamerlingh-Onnes⁸⁾ der Widerstand bei $-259,1^{\circ}$ auf 0,034, bei $-268,7^{\circ}$ auf 0,0013 und bei -270° auf weniger als 0,0001 des Wertes bei 0° .

Die spezifische Leitfähigkeit bei etwas weniger tiefen Temperaturen ist aus einer Zusammenstellung ersichtlich, die den Tabellen von Landolt-Börnstein⁹⁾ entnommen ist:

¹⁾ K. Schulz, Fortschr. Min. Kryst. Petr. **2**, 261, 264, 265, 266, 279, 280, 293, 298 (1912); **3**, 274, 276, 292, 293, 298, 310, 312, 316 (1913).

²⁾ M. Faraday, Pogg. Ann. **70**, 24 (1847).

³⁾ G. Quincke, Wied. Ann. **24**, 347 (1885).

⁴⁾ St. Meyer, Wied. Ann. **68**, 325 (1899).

⁵⁾ K. Honda, Ann. d. Phys. [4] **32**, 1046 (1910).

⁶⁾ G. Meslin, Ann. chim. phys. [8] **7**, 145 (1906).

⁷⁾ H. Dufour, Arch. phys. nat. [3] **17**, 173 (1887).

⁸⁾ H. Kamerlingh-Onnes, Chem. ZB. 1911, II, 350.

⁹⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., 4. Aufl., 1912, 1073.

T	Spez. Leitfähigkeit	Beobachter
– 183,5 ⁰	$14,35 \times 10^4$	J. Dewar u. J. A. Fleming. ¹⁾
– 147,5	$9,46 \times 10^4$	
– 102,9	$6,65 \times 10^4$	
– 50,3	$4,70 \times 10^4$	
– 40,7	$3,46 \times 10^4$	
– 39,2	$2,74 \times 10^4$	

Nach L. Grunmach²⁾ ist der Widerstand des flüssigen Quecksilbers bei – 30⁰ 1 $\frac{1}{2}$ mal so groß als der des festen bei – 40⁰.

Oberhalb 0⁰ viele Bestimmungen der spezifischen Leitfähigkeit vorgenommen worden und in der folgenden Tabelle werden einige verlässliche Resultate angeführt.

T	Spez. Leitfähigkeit	Beobachter
0 ⁰	$1,063 \times 10^4$	J. Dewar u. J. A. Fleming ¹⁾
10	$1,0535 \times 10^4$	K. Strecker. ³⁾
20	$1,0444 \times 10^4$	
50	$1,0148 \times 10^4$	
100	$0,9679 \times 10^4$	K. Bornemann und G. v. Rauschenplat. ⁴⁾
200	$0,8751 \times 10^4$	
300	$0,7831 \times 10^4$	
350	$0,7378 \times 10^4$	G. Vicentini u. Omodei. ⁵⁾

Bei hoher Temperatur nimmt der Widerstand stark zu. So ist nach R. J. Strutt⁶⁾ der spezifische Widerstand des flüssigen Quecksilbers bei Rotglut 0,25 Ohm, während er bei Zimmtemperatur etwa 10^{–4} Ohm beträgt.

Quecksilberdampf leitet fast nicht den elektrischen Strom, wie G. C. Schmidt und W. Hechler⁷⁾ feststellten.

Die Temperaturkoeffizienten des Widerstandes sind vielfach bestimmt worden. L. Cailletet und Bouty⁸⁾ fanden zwischen – 40 und – 92⁰ den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes zu 0,00407. L. Grunmach⁹⁾ bestimmte zwischen – 20 und + 20⁰ den Wert 0,00086. A. Bernini¹⁰⁾ ermittelte zwischen 0 und 50⁰ 0,000927, zwischen 50 und 100⁰ 0,000995 und zwischen 100 und 150⁰ 0,00100. Die Berechnung des Widerstandes in diesen Fällen erfolgt nach der Formel $k = k_0 (1 + \alpha t)$.

Auch genauere Formeln mit mehreren Gliedern sind öfters angegeben worden. G. Vicentini und Omodei¹¹⁾ finden für den Temperaturbereich 0–350⁰ folgende Formel des elektrischen Widerstandes:

$$k = 1 + 898,9 \cdot 10^{-6} t + 669,5 \cdot 10^{-9} t^2 + 101,8 \cdot 10^{-11} t^3.$$

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. Lond. **66**, 76 (1900).

2) L. Grunmach, Wied. Ann. **35**, 772 (1888).

3) K. Strecker, Wied. Ann. **25**, 252, 456 (1885).

4) K. Bornemann u. G. v. Rauschenplat, Metall **9**, 510 (1912).

5) G. Vicentini u. Omodei, Atti di Tor. **25**, 30 (1889/90).

6) R. J. Strutt, Phil. Mag. [6] **4**, 596 (1902).

7) G. C. Schmidt u. W. Hechler, Ber. Phys. Ges. **5**, 39 (1907).

8) L. Cailletet u. Bouty, Journ. Phys. [2] **4**, 297 (1885).

9) L. Grunmach, Wied. Ann. **35**, 771 (1888).

10) A. Bernini, Cim. [5] **8**, 262 (1904).

11) G. Vicentini u. Omodei, Atti di Tor. **24**, 15 (1889).

Druckzunahme verringert den elektrischen Widerstand des Quecksilbers fast proportional dem Druck und zwar nach R. Lenz¹⁾ für eine Atmosphäre um 0,02^o/_o. In einer neueren Arbeit hat A. Lafay²⁾ die Änderung des Widerstandes $\frac{k - k_0}{k_0}$ durch den Druck studiert und hierbei ermittelt:

Druck in kg auf 1 cm ²	$\frac{k - k_0}{k_0}$
500	— 0,0161
1000	— 0,0316
2000	— 0,0609
4000	— 0,1133

Der Widerstand des Quecksilbers wird durch ein magnetisches Feld fast nicht beeinflusst (G. Berndt³⁾, wird aber größer, wenn eine Quecksilbersäule bei konstanter Temperatur von einem elektrischen Strom gleicher Stärke durchflossen wird, wie A. Hirschi⁴⁾ fand.

Durch die Anwesenheit geringer Mengen fremder Metalle wird die Leitfähigkeit des Quecksilbers zumeist erhöht, durch Kalium und Natrium aber verringert.

Elektrolytisches Potential. Die aus der Theorie der galvanischen Zelle von W. Nernst⁵⁾ aufgefundene Formel:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p},$$

in welcher P die Lösungstension des ionenliefernden Metalles, p die Konzentration der Ionen in der Lösung und n die Wertigkeit der Ionen bedeuten, ist beim Quecksilber deshalb von Bedeutung geworden, weil Quecksilber-elektroden als Normalelektroden Verwendung gefunden haben. Wenn man nach N. T. M. Wilsmore⁶⁾ die Elektroden in eine Normallösung ihrer Ionen eintaucht, so wird der Ausdruck des elektrolytischen Potentials

$$\varepsilon = \frac{0,0577}{n} \log P.$$

N. T. M. Wilsmore bezieht die Messungen des elektrolytischen Potentials auf Wasserstoff als Nullpunkt, indem er annimmt, daß das elektrolytische Potential des Wasserstoffes von Atmosphärendruck gegen eine Normallösung von Wasserstoffionen gleich 0 ist. Als elektrolytisches Potential des Quecksilbers gegen ionennormale Lösungen findet dann dieser Autor den Wert $-0,750 V$. W. Ostwald⁷⁾ bezieht die Potentiale der Metalle auf die Normalcalomelektrode, deren absolutes Potential aus den Erscheinungen der Oberflächenspannung des Quecksilbers zu dem nicht ganz sicheren Wert $-0,56 V$ bestimmt worden ist. Die mit diesem Werte berechneten anderen Potentiale nennt W. Ostwald die absoluten Potentiale.

In der folgenden Tabelle sind einige elektrolytische und absolute Po-

¹⁾ R. Lenz, Wied. Ann. Beibl. **6**, 802 (1882).

²⁾ A. Lafay, Ann. chim. phys. [8] **19**, 293 (1910).

³⁾ G. Berndt, Ann. d. Phys. [4] **23**, 932 (1907).

⁴⁾ A. Hirschi, Dissert. Zürich 1904.

⁵⁾ W. Nernst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1547 (1897).

⁶⁾ N. T. M. Wilsmore, Z. f. phys. Chem. **35**, 318 (1900).

⁷⁾ W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **35**, 333 (1900).

tentiale von Quecksilberelektroden entsprechend Angaben von N. T. M. Wils-
more,¹⁾ ferner N. T. M. Wilsmore und W. Ostwald²⁾ zusammengestellt:

Elektroden	Elektrolytisches Potential in V	Absolutes Potential in V
Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl n.	- 0,283	- 0,560
Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl 0,5 n.	- 0,299	- 0,576
Hg Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ 0,01 n.	- 0,695	- 0,972
Hg Hg ₂ Cl ₂ , HCl n.	- 0,283	- 0,560

Da die Potentiale von der Temperatur abhängig sind, wird neuerdings
von F. Auerbach³⁾ als Nullpunkt der Elektrodenpotentiale das Potential einer
Wasserstoffelektrode von gleicher Temperatur wie die untersuchte Elektrode
und mit einem Wasserstoff-Partialdruck von einer Atmosphäre angenommen.
Die Vorzeichen sind beim Quecksilber positiv, weil es der Ladung der unter-
suchten Elektrode in Bezug auf die Wasserstoffelektrode entspricht. In der
folgenden Zusammenstellung sind Angaben über die wichtigsten Bezugslektroden:

Elektrode	ε in Volt		
	0°	18°	25°
Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl 0,1 n.	+ 0,337	+ 0,337	+ 0,337
Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl 1,0 n.	+ 0,289	+ 0,286	+ 0,285
Hg Hg ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ 0,1 n. 0,5 n.		+ 0,68	
Hg HgO, KOH 1,0 n.	+ 0,130		+ 0,107
Hg HgO, NaOH 1,0 n.	+ 0,133		+ 0,111
Hg HgO, NaOH 0,1 n.	+ 0,184		+ 0,166

Die Konstanz der Kalomelektrode, also der Kombination Hg | Hg₂Cl₂, KCl n.
und besonders der Dezimalkalomelektrode, Hg | Hg₂Cl₂, KCl 0,1 n., deren
Potential von der Temperatur nur wenig abhängt, machen dieselbe geeignet,
sie als Normal- (Bezugs-) Elektroden⁴⁾ zu benutzen, wenn man die Potential-
differenz zwischen irgendeiner Elektrode und dem angrenzenden Elektrolyten
messen soll.

Da es ferner leicht möglich ist, das Quecksilber rein mit oxydfreier
Oberfläche zu erhalten, hat es Verwendung zur Herstellung der sog. Normal-
elemente gefunden, mittels welchen man elektromotorische Kräfte bequem und
genau bestimmen kann. Die wichtigsten sind das Clarkelement,⁵⁾ welches aus
mit Mercuriosulfat übersättigtem Quecksilber, gesättigter Zinksulfatlösung und
metallischem Zink besteht, und das Westonelement,⁶⁾ das genau so wie das
Clarkelement zusammengesetzt ist, nur an Stelle von Zink und Zinksulfat

¹⁾ N. T. M. Wilsmore, Z. f. phys. Chem. **35**, 330 (1900).
²⁾ N. T. M. Wilsmore u. W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **36**, 91 (1901).
³⁾ F. Auerbach, Z. f. Elektroch. **18**, 18 (1912).
⁴⁾ W. Ostwald u. Luther, Phys.-chem. Messungen, Leipzig 1902, 381.
⁵⁾ K. Kahle, Wied. Ann. **51**, 174, 203 (1894). — W. Jäger u. K. Kahle, Wied.
Ann. **65**, 926 (1898). — H. L. Callendar u. Barnes, Proc. Roy. Soc. **62**, 132 (1898).
⁶⁾ W. Jäger u. Kahle, Wied. Ann. **65**, 926 (1898). — W. Jäger u. S. Lindeck,
Z. f. phys. Chem. **37**, 641 (1901).

Cadmium und Cadmiumsulfat besitzt. Die elektromotorische Kraft des ersteren ist bis auf weniger als ein Promille genau bestimmt und beträgt in internationalen Volt:

$$E_t = 1,4325 - 0,00119(t - 15) - 0,000007(t - 15)^2.$$

Die des Westonelementes ist auch noch von der Temperatur fast unabhängig und ist:

$$E_t = 1,0183 - 0,000038(t - 20) - 0,00000065(t - 20)^2.$$

Thermoelektrisches Verhalten. Nach Th. des Coudres¹⁾ bewirken unstationäre Wärmeströmungen im flüssigen Quecksilber keinen thermoelektrischen Effekt, doch wird ein solcher bemerkbar, wenn ein Querschnitt des Quecksilbers fest wird.

Die thermoelektrischen Ströme, welche erwärmtes Quecksilber gegen kalte Metalle gibt, gehen nach E. Wiedemann²⁾ beim Wismut, Platin, Kupfer, Silber, Blei, Zinn, Zink, Gold vom Metall zum Quecksilber, beim Antimon, Arsen und Eisen vom Quecksilber zum Metall.

Das thermoelektrische Verhalten des Quecksilbers gegenüber anderen Metallen ist besonders von K. Noll³⁾ studiert worden. Für eine Temperaturdifferenz von 100° wurden als thermoelektrische Kräfte in Mikrovolt gefunden:

Bi - 6705,4, Ni - 1664,2 (1654,3), Co - 1522,2, Neusilber - 1085,2 (1064), Al + 362,4, Sn + 396,03 und 386,85, Mg + 391,84, Pb + 402,5, Messing + 443,31 und + 435,45, Ag + 710,25 und + 671,51, Gold + 713,35, Cu (rein) + 725,58, Zn + 692,71 und + 735,21, Fe + 1601,4 und + 1583,1, Sb + 3379,6.

Die Veränderlichkeit der thermoelektrischen Kräfte von Kombinationen Quecksilber-Metall mit der Temperatur wurde von J. M. Gaugain⁴⁾ und K. Noll⁵⁾ bearbeitet.

Auch Druckzunahme beeinflusst die thermoelektrischen Kräfte des Quecksilbers und zwar wird hierbei das Quecksilber in der thermoelektrischen Reihe in der Richtung gegen Antimon verschoben. Wird nach H. Hörig⁶⁾ auf ein aus einem Platindraht und einer Quecksilbersäule konstruiertes Thermolement von der elektromotorischen Kraft rund 10⁻⁶ Volt pro Grad ein Druck bis 1400 kg/cm² einwirken gelassen, so nimmt die elektromotorische Kraft pro Grad und kg/cm² um 2,18 · 10⁻¹⁰ Volt ab.

Der Thomsoneffekt, die bekannte Erscheinung, daß ein Quecksilberstromkreis mit verschiedenen Temperaturen an verschiedenen Stellen durch einen hindurchgehenden Strom Änderungen dieser Temperaturen erfährt, ist beim Quecksilber negativ und steigt mit der Temperatur annähernd proportional an. Nach P. Cermak⁷⁾ beträgt der Thomsoneffekt bei verschiedenen Temperaturen

t	47	71	134	179	262°
σ	- 4,20	- 5,11	- 5,87	- 5,88	- 4,98

σ ist ausgedrückt in cal. 10⁻⁷.

¹⁾ Th. des Coudres, Wied. Ann. **43**, 695 (1891).

²⁾ E. Wiedemann, Lehre v. d. Elektr., 2. Aufl., 1894, II, 292.

³⁾ K. Noll, Wied. Ann. **53**, 895 (1894).

⁴⁾ J. M. Gaugain, Ann. chim. phys. [3] **65**, 5 (1862).

⁵⁾ K. Noll, l. c.

⁶⁾ H. Hörig, Ann. d. Phys. [4] **28**, 371 (1909).

⁷⁾ P. Cermak, Ann. d. Phys. [4] **33**, 1203 (1910).

Elektrokapillarität. Die Elektrokapillarität des Quecksilbers umfaßt eine Reihe von Bewegungserscheinungen, welche unter dem Einfluß der Elektrizität durch Änderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers hervorgerufen werden.

Erzeugt man nach A. H. Bucherer¹⁾ zwischen zwei Quecksilbermassen, die sich in verdünnter Schwefelsäure befinden, eine Potentialdifferenz, so dehnt sich die Anode aus und die Kathode zieht sich zusammen. A. Coehn und Kettembeil²⁾ haben bei der Elektrolyse von Salzlösungen an Platinkathoden und Quecksilberanoden periodisches Zusammenziehen oder Zittern des Quecksilbers beobachtet.

Die Oberflächenspannung des Quecksilbers nimmt mit dem Steigen der Potentialdifferenz des polarisierenden Stromes zunächst ab, wird schließlich Null und steigt dann wieder. A. König³⁾ und J. J. van Laar⁴⁾

Theoretische Deutungen der Erscheinungen der Elektrokapillarität verdanken wir vor allem G. Lippmann⁵⁾ und H. v. Helmholtz.⁶⁾ Weitere Angaben über diesen Gegenstand befinden sich bei A. König,⁷⁾ W. Ostwald,⁸⁾ G. Meyer,⁹⁾ H. Luggin,¹⁰⁾ G. Kučera¹¹⁾ u. a.

Die Veränderung der Oberflächenspannung, welche Quecksilber durch einen polarisierenden elektrischen Strom erleidet, hat Verwendung gefunden zur Konstruktion des Kapillarelektrometers, mittels welchem man elektrische Ströme messen kann. Es wurde von G. Lippmann¹²⁾ zuerst gebaut und existiert heute in vielen Formen.

Verwandt mit den Erscheinungen der Elektrokapillarität ist das Verhalten der sog. Tropfelektroden. Wenn man nämlich Quecksilber aus einer engen Röhre in feinem Strahl durch verdünnte Schwefelsäure tropfen läßt, so fließt ein Strom in der Richtung des Quecksilbers. Näheres darüber bei W. Ostwald,¹³⁾ F. Paschen,¹⁴⁾ G. Meyer¹⁵⁾ und W. Palmaer.¹⁶⁾

Optische Eigenschaften. Die Farbe des Quecksilbers fand J. Melsens¹⁷⁾ in sehr dünnen Schichten und Le Roux¹⁸⁾ in Dampfform in der Durchsicht blau.

Refraktion. Die ersten Angaben über den Brechungsexponenten des flüssigen Quecksilbers rühren von P. Drude¹⁹⁾ her und sind wahrscheinlich etwas zu hoch. In letzter Zeit hat vor allem W. Meier²⁰⁾ die Refraktion

¹⁾ A. H. Bucherer, Z. f. Elektroch. **2**, 217 (1895).

²⁾ A. Coehn u. Kettembeil, Z. anorg. Chem. **38**, 205 (1904).

³⁾ A. König, Wied. Ann. **16**, 1 (1882).

⁴⁾ J. J. van Laar, Z. f. phys. Chem. **41**, 385 (1902).

⁵⁾ G. Lippmann, Pogg. Ann. **149**, 561 (1873); Ann. chim. phys. [5] **5**, 494 (1875).

⁶⁾ H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **7**, 337 (1879).

⁷⁾ A. König, Wied. Ann. **16**, 1 (1882).

⁸⁾ W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **1**, 583 (1887).

⁹⁾ G. Meyer, Wied. Ann. **53**, 872 (1894).

¹⁰⁾ H. Luggin, Z. f. phys. Chem. **16**, 677 (1895).

¹¹⁾ G. Kučera, Ann. d. Phys. [4] **11**, 529, 698 (1903).

¹²⁾ G. Lippmann, l. c.

¹³⁾ W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **1**, 583 (1887).

¹⁴⁾ F. Paschen, Wied. Ann. **41**, 42 (1890).

¹⁵⁾ G. Meyer, Wied. Ann. **53**, 872 (1894).

¹⁶⁾ W. Palmaer, Z. f. phys. Chem. **25**, 265 (1898); **28**, 257 (1899).

¹⁷⁾ J. Melsens, L'Institut, sect. des sc. **14**, 279 (1846).

¹⁸⁾ Le Roux, C. R. **51**, 171 (1860).

¹⁹⁾ P. Drude, Wied. Ann. **39**, 481 (1890).

²⁰⁾ W. Meier, Ann. d. Phys. [4] **31**, 1017 (1910).

des Quecksilbers gründlich bearbeitet. Bedeutet λ die im Vakuum gemessene Wellenlänge einer senkrecht einfallenden Strahlung, so ist der Brechungs-exponent dadurch definiert, daß im Innern des Metalles zwei benachbarte Ebenen gleicher Phase den Abstand $\frac{\lambda}{n}$ haben. k ist der Absorptionsindex

und ist gegeben durch die Gleichung $J = J_0 e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}}$, wobei J und J_0 die Lichtintensitäten im Abstand d bedeuten. Das Reflexionsvermögen R ist das Verhältnis der Intensität der reflektierten zu der der einfallenden Strahlung.

In der folgenden Tabelle wird ein Auszug der Messungen an flüssigem Quecksilber durch W. Meier¹⁾ gegeben:

λ	n	k	R
325,5	0,679	2,257	65,7%
361,1	0,774	2,717	70,6
441,3	1,011	3,424	74,2
508	1,312	3,916	74,6
589,3	1,624	4,406	75,3
630	1,719	4,697	76,7

Die Refraktion des Quecksilberdampfes ist nach C. Cuthbertson²⁾ 1,001857 und nach L. Natanson³⁾ beträgt das Brechungsvermögen des Quecksilberdampfes bei Natriumlicht für 0° und 760 mm 1,000933. Für den Brechungs-exponenten n des Quecksilberdampfes gilt nach C. Cuthbertson u. Parr Metcalfe⁴⁾ für den sichtbaren Teil des Spektrums die Formel

$$n - 1 = 0,001755 \left(1 + \frac{2,265}{\lambda^2 \cdot 10^{10}} \right).$$

Leuchterscheinungen. Leuchterscheinungen treten unter dem Einfluß des elektrischen Stromes, verschiedener Strahlungen und anderer Ursachen häufig beim Quecksilber auf und man unterscheidet hierbei Elektrolumineszenz, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Eine scharfe Trennung dieser Leuchtvorgänge, wie sie etwa J. Plotnikow⁵⁾ angibt, ist in vielen Fällen nicht durchgeführt.

Lumineszenzerscheinungen werden erhalten, wenn ein elektrischer Lichtbogen durch Quecksilberdampf hindurchgeht. So hat R. J. Strutt⁶⁾ gefunden, daß Quecksilberdampf, welcher im Vakuum aus dem elektrischen Lichtbogen fortdestilliert, noch in gewissem Abstände von der Entladungsstelle leuchtet. Auch der von einem Quecksilberbogen in eine Kondensationskammer übergehende Quecksilberdampf zeigt nach Clement D. Child⁷⁾ eine deutliche Lumineszenz.

J. de Kowalski⁸⁾ hat festgestellt, daß eine mit einer Gaedepumpe hoch evakuierte Kugel, welche gesättigten Quecksilberdampf enthält, weiß leuchtet, wenn man sie in die Spule eines elektrischen Schwingungskreises bringt und auf 60° erwärmt. Bei 140° tritt ein smaragdgrünes Leuchten auf.

¹⁾ W. Meier, l. c.

²⁾ C. Cuthbertson, Ch. N. **90**, 272 (1904).

³⁾ L. Natanson, Z. f. phys. Chem. **61**, 347 (1908).

⁴⁾ C. Cuthbertson u. Parr Metcalfe, Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 411 (1908).

⁵⁾ J. Plotnikow, Photochemie, Halle 1910, 38.

⁶⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. Lond. [A] **90**, 364 (1914).

⁷⁾ Clement D. Child, Phil. Mag. [6] **26**, 906 (1913).

⁸⁾ J. de Kowalski, Phys. Zeitschr. **15**, 249 (1914).

Schüttelt man nach J. Norman Collie¹⁾ Gase mit Quecksilber, so leuchten dieselben, besonders stark Neon.

Auch Fluoreszenz, also das durch Absorption von Strahlen bedingte Selbstleuchten, tritt beim Quecksilber häufig auf. R. W. Wood²⁾ erhielt bläulichgrün fluoreszierenden Quecksilberdampf, als er nahe an einem luftfreien, mit wenig Quecksilber gefüllten und schwach erhitzten Quarzkolben einen starken elektrischen Funken zwischen Cadmium- oder Zinkelektroden überspringen ließ. Stieg die Temperatur, so wurde die Fluoreszenz schwächer und erlosch schließlich ganz. Anwesenheit gewisser besonders elektronegativer Gase beeinflusste die Fluoreszenz und hob sie manchmal auf.

Quecksilberdampf fluoresziert nach St. Landau und H. Piwnikiewicz³⁾ auch unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen, die Fluoreszenz wächst hierbei mit der Dampfdichte, wird durch die Temperatur nicht beeinflusst, durch fremde Gase aber geschwächt.

Schließlich können auch Kanalstrahlen Fluoreszenz erzeugen. Leitet man nach J. Königsberger und J. Kutschewski⁴⁾ den positiven Teil der Kanalstrahlen durch ein kräftiges magnetisches Feld in Quecksilberdampf, so entsteht an der Stelle, wo er an die Glaswand trifft, eine starke Fluoreszenz. Neutrale Kanalstrahlen können nach den Angaben derselben Autoren in Quecksilberdampf Phosphoreszenz hervorbringen.

Licht absorbierender Quecksilberdampf ist während der Fluoreszenzerregung nach einer Untersuchung von W. Steubing⁵⁾ ionisiert.

Bei elektrischen Entladungen zwischen Quecksilberelektroden in einem völlig evakuierten Glasgefäß erhält man ein starkes weißes Licht, welches reich an photochemisch wirksamen Strahlen ist. Dieses Verhalten war Anlaß zur Konstruktion der sog. Quecksilberbogenlampen, von welchen die Uviolampe von O. Schott und Gen. in Jena und besonders die Quarzlampe von C. W. Heraeus in Hanau große Verwendung gefunden haben.

Einwirkung verschiedener Stoffe auf Quecksilber.

Gase. *Gasförmiger Wasserstoff* wirkt auf Quecksilber nicht ein und wird nur in sehr geringer Menge absorbiert. Trotzdem ist nach J. J. van Laar⁶⁾ der durch Quecksilber okkludierte Wasserstoff elektromotorisch erkennbar. Nur in Glimmröhren nimmt eine Quecksilberanode nach V. L. Chrisler⁷⁾ eine beträchtliche Menge Wasserstoff auf. Nach einer Angabe von E. Duter⁸⁾ soll sich bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers die Quecksilberkathode mit einer Schicht von Quecksilberhydrid überziehen. Als dieser Autor destilliertes Wasser an einer Quecksilberkathode und Platinanode bei etwa 100 Volt elektrolysierte, erhielt er an der Quecksilberkathode das Hydrid in Form einer rauhen glänzenden Paste, welche längere Zeit nach der Elektrolyse noch Wasserstoff entwickelte. Andere, z. B. G. Meyer,⁹⁾ halten die Existenz eines Quecksilberhydrids für nicht erwiesen.

¹⁾ J. Norman Collie, Proc. Roy. Soc. [A] **82** 378 (1909).

²⁾ R. W. Wood, Phys. Ztschr. **10**, 468 (1909).

³⁾ St. Landau u. H. Piwnikiewicz, Phys. Zschr. **14**, 381 (1913).

⁴⁾ J. Königsberger u. J. Kutschewski, Phys. Zschr. **11**, 379 (1910).

⁵⁾ W. Steubing, Phys. Zschr. **10**, 787 (1909).

⁶⁾ J. J. van Laar, Chem. ZB. 1908, II, 376.

⁷⁾ V. L. Chrisler, Phys. Zeitschr. **10**, 745 (1909).

⁸⁾ E. Duter, C. R. **109**, 109 (1889).

⁹⁾ G. Meyer, Wied. Ann. **53**, 857 (1894).

Die Angaben über die Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff auf Quecksilber sind öfters wechselnd, weil viele dieser Untersuchungen mit Quecksilber verschiedener Reinheit und unter nicht vergleichbaren Verhältnissen ausgeführt worden sind. Bei Zimmertemperatur absorbiert reines Quecksilber keinen Sauerstoff und wird durch Luft oder Sauerstoff nur äußerst wenig angegriffen, wie unter anderem von J. M. Crafts¹⁾ angegeben worden ist. Leichter findet allmähliche Oxydation statt, wenn man nach De Broglie²⁾ Quecksilber mit Luft oder Sauerstoff stark schüttelt, wenn ferner nach D. Macaluso³⁾ Wasserdampf anwesend ist oder geringe Mengen Säuren mitwirken, wie M. Berthelot⁴⁾ bemerkte. Bei höherer Temperatur verbindet sich Quecksilber mit Sauerstoff lebhafter. So entsteht nach einer alten Angabe von Ch. E. Weigel⁵⁾ rotes Quecksilberoxyd durch monatelanges Kochen von Quecksilber in einem lufthaltigen Kolben mit langem Ansatzrohr. Anwesenheit von gewissen Stoffen, nach M. Rosenfeld⁶⁾ besonders metallisches Kalium, erhöht außerordentlich die Oxydationsgeschwindigkeit des Quecksilbers. Auch ionisierter Quecksilberdampf, wie er etwa durch eine Quecksilberlampe erzeugt wird, soll sich nach Br. Baker⁷⁾ mit Sauerstoff rascher verbinden als gewöhnlicher nicht ionisierter.

Ozon. Die leichte Einwirkung von Ozon auf Quecksilber, die schon von A. Volta⁸⁾ und G. Bodländer⁹⁾ beobachtet worden ist, wurde besonders von W. Manchot und W. Kampschulte¹⁰⁾ genau studiert. Bei gewöhnlicher Temperatur sieht man, daß die Oberfläche des Quecksilbers durch die Anwesenheit von Ozon verändert wird, sie gerinnt und das Quecksilber haftet dann an den Glaswänden. Das bei dieser Einwirkung wahrscheinlich entstandene Superoxyd zersetzt sich bald nach dem Verschwinden des Ozons unter Bildung von Quecksilberoxyd, wobei die ursprüngliche Oberfläche wieder hergestellt wird. Bei höherer Temperatur ist die Einwirkung noch stärker, besonders bei 170° wird die Oberfläche des Quecksilbers durch die Anwesenheit von Ozon unter Bildung von dicken braunen Dämpfen sofort stahlblau. Bei 250° endlich war keine Reaktion mehr bemerkbar. Mit Hilfe dieser Einwirkung ist es W. Manchot¹¹⁾ gelungen, Ozon in der Wasserstoffflamme nachzuweisen.

Nach D. Macaluso¹²⁾ wirkt lufthaltiger *Wasserdampf* auf Quecksilber ein, luftfreier jedoch nicht.

Die *Halogene* greifen Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht an. Nur besonders gereinigtes Chlor wirkt nach W. A. Shenstone und C. R. Beck¹³⁾ sehr langsam ein. Je nach den Mengenverhältnissen und den sonstigen Bedingungen bilden sich hierbei Mercurio- oder Mercuriverbindungen.

¹⁾ J. M. Crafts, Bull. Soc. chim. [2] **49**, 851 (1888).

²⁾ De Broglie, C. R. **150**, 1117 (1910).

³⁾ D. Macaluso, Z. f. analyt. Chem. **23**, 520 (1884).

⁴⁾ M. Berthelot, C. R. **91**, 871 (1880).

⁵⁾ Ch. E. Weigel, Chem. Mineral. Beob. I, 23.

⁶⁾ M. Rosenfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 2750 (1883).

⁷⁾ Br. Baker, Ch. N. **99**, 126 (1909).

⁸⁾ A. Volta, Gazz. chim. ital. **9**, 521 (1879).

⁹⁾ G. Bodländer, Chem. ZB. 1889, I, 388.

¹⁰⁾ W. Manchot u. W. Kampschulte, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2897 (1907).

¹¹⁾ W. Manchot, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 750 (1910).

¹²⁾ D. Macaluso, l. c.

¹³⁾ W. A. Shenstone u. C. R. Beck, Journ. chem. Soc. **71**, 471 (1897)

Die *Halogenwasserstoffe* reagieren mit Quecksilber zumeist schwächer als die entsprechenden Halogene. Die Einwirkung nimmt in der Reihe vom Fluor zum Jodwasserstoff zu. Wasserfreie Flußsäure verbindet sich nach C. Poulenc¹⁾ nicht mit Quecksilber. Reiner Chlorwasserstoff verändert Quecksilber in der Kälte nicht, nur bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht Calomel und Hg_2OCl_2 , wie M. Berthelot²⁾ fand. Wasser und Sonnenlicht verzögern die Reaktion.

Gewöhnlicher *Stickstoff* wirkt auf Quecksilber nicht ein und auch Stickoxyd greift selbst bei 450° nicht an. Nur aktiver Stickstoff verbindet sich nach R. J. Strutt³⁾ auch mit kaltem flüssigem Quecksilber unter Bildung von Nitrid, welches von Wasser unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt wird. Stickstoffdioxid greift Quecksilber an, es verringert sich hierbei nach W. Ramsay⁴⁾ das Volumen auf die Hälfte und es entsteht nach C. Gerhardt⁵⁾ neben Stickoxyd Quecksilbernitrat.

Reiner *Schwefelwasserstoff* verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur kaum mit Quecksilber, wie einer älteren Arbeit von M. Berthelot⁶⁾ zu entnehmen ist. Mit steigender Temperatur und bei Anwesenheit von Verunreinigungen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Als C. Doelter⁷⁾ Quecksilber mit Schwefelwasserstoff 6 Tage im Einschlußrohr auf $70-90^\circ$ erhitzte, war beträchtliche, wenn auch nicht vollständige Umsetzung eingetreten. Bei 550° ist nach M. Berthelot⁸⁾ die Einwirkung wesentlich rascher. Schwefelwasserstoff, welcher Sauerstoff enthält, greift nach M. Berthelot⁹⁾ Quecksilber schon bei Zimmertemperatur an, während Wasserdampf die Reaktion beträchtlich hemmt.

Selenwasserstoff reagiert nach M. Berthelot¹⁰⁾ sehr allmählich mit Quecksilber unter Bildung von Quecksilberselenid.

Phosphordampf, *Kohlenoxyd* und *Kohlendioxyd* wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Quecksilber nicht ein. Als M. Berthelot¹¹⁾ aber Kohlenoxyd mit Quecksilber im Einschlußrohr längere Zeit auf über 500° erhitzte, trat teilweise Umsetzung ein, es entstand etwas Kohlendioxyd und das Gewicht des Quecksilbers nahm etwas zu. Auch Kohlendioxyd, welches sich über Quecksilber befindet, erzeugt allmählich etwas Quecksilberoxyd, wenn elektrische Funken hindurchschlagen.

Acetylen wirkt auf Quecksilber bei der Siedetemperatur desselben nach H. Erdmann und P. Köthner¹²⁾ nur sehr wenig ein.

Löslichkeit in Säuren.

Salzsäure. Konzentrierte Salzsäure löst nach W. Nernst¹³⁾ u. F. Dolezalek¹⁴⁾ Quecksilber unter Wasserstoffentwicklung, während verdünnte bei

¹⁾ C. Poulenc, Ann. chim. phys. [7] **2**, 12 (1894).

²⁾ M. Berthelot, C. R. **91**, 871 (1880).

³⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. [A] **91**, 303 (1914).

⁴⁾ W. Ramsay, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 3154 (1885).

⁵⁾ C. Gerhardt, Compt. rend. de trav. de chim. **5**, 230 (1849).

⁶⁾ M. Berthelot, Ann. chim. phys. [3] **46**, 492 (1856).

⁷⁾ C. Doelter, Z. Kryst. **11**, 33 (1886).

⁸⁾ M. Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **18**, 397 (1879); C. R. **89**, 684 (1879).

⁹⁾ Derselbe, C. R. **125**, 746 (1897).

¹⁰⁾ Derselbe, Ann. chim. phys. [5] **18**, 397 (1879); C. R. **89**, 684 (1879).

¹¹⁾ Derselbe, Ann. chim. phys. [7] **22**, 303 (1901).

¹²⁾ H. Erdmann u. P. Köthner, Z. anorg. Chem. **18**, 53 (1898).

¹³⁾ W. Nernst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1560 (1897).

¹⁴⁾ F. Dolezalek, Z. f. phys. Chem. **26**, 332 (1898).

Zimmertemperatur kaum merkliche Einwirkung zeigt. Auch Bromwasserstoffsäure greift Quecksilber an und besonders wäßrige Jodwasserstoffsäure überführt nach J. F. Norris und F. G. Cottrell¹⁾ Quecksilber rasch in Mercurio- und Mercurijodid.

Salpetersäure, welche völlig frei von Stickoxyden ist und auch keine salpetrige Säure enthält, greift selbst bis zu 35%, besonders wenn Säure und Metall bewegt werden, bei niedriger Temperatur Quecksilber nicht an, wie aus den Arbeiten von V. H. Veley²⁾ und anderen hervorgeht. Bei Gegenwart von Stickoxyden oder salpetriger Säure findet hingegen eine leichte Auflösung des Quecksilbers durch Salpetersäure statt und zwar bildet sich nach C. Montemartini³⁾ durch sehr konzentrierte Salpetersäure fast nur Mercurinitrat, während verdünnte im wesentlichen Mercuronitrat liefern soll. Kleine Mengen von Ferrisalzen verringern die Lösungsgeschwindigkeit des Quecksilbers durch Salpetersäure, während Mangannitrat und Natriumnitrat dieselbe beschleunigen, P. Ch. Rây.⁴⁾ Salpetersäure gibt mit Quecksilber bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure fast quantitativ Stickoxyd, was zur gasvolumetrischen Bestimmung der Salpetersäure⁵⁾ im Lungeschen Nitrometer Verwendung gefunden hat.

Die Angaben über das Verhalten von konzentrierter *Schwefelsäure* gegen Quecksilber bei Zimmertemperatur sind nicht gleich. Während nach den Ergebnissen von M. Berthelot,⁶⁾ Ch. Baskerville und F. C. Miller,⁷⁾ ferner van Deventer⁸⁾ reine konzentrierte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur schon allmählich lösend wirkt, reagiert nach J. R. Pitmann⁹⁾ konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Quecksilber. Jedenfalls dürfte unter diesen Verhältnissen nur langsame Umsetzung eintreten und es ist wahrscheinlich, daß kleine Änderungen in der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure und auch geringe Verunreinigungen, die katalytisch wirken könnten, eine Rolle spielen werden. Bei 100° tritt bereits eine deutliche Reaktion unter Entweichen von SO₂ und Bildung eines Gemisches von Mercurio- und Mercurisulfat ein. Mit steigender Temperatur wird die Reaktion lebhafter und die Menge des Mercurisulfates nimmt hierbei zu (Ch. Baskerville und F. C. Miller).¹⁰⁾ Ch. Baskerville¹¹⁾ hat durch 5 jähriges Stehen von 1 Teil Quecksilber mit 5 Teilen 99,65% iger Schwefelsäure in einer verschlossenen Flasche unter Ausschluß des direkten Sonnenlichtes die Bildung von Mercuriosulfid beobachtet.

Bromwasserstoffsäure greift in Kälte langsam, in der Hitze rasch an und noch lebhafter reagiert Jodwasserstoffsäure, wie G. H. Bailey und G. J. Fowler¹²⁾ angeben.

¹⁾ J. F. Norris u. F. G. Cottrell, Am. Journ. Chem. **18**, 99 (1896).

²⁾ V. H. Veley, Journ. of the Soc. chem. Ind. **8**, 858 (1889); **10**, 204 (1891).

³⁾ C. Montemartini, Gazz. chim. ital. **22**, I, 397 (1892).

⁴⁾ P. Ch. Rây, Journ. chem. Soc. **99**, 1012 (1911).

⁵⁾ Siehe F. P. Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem. 1911, II, 678.

⁶⁾ M. Berthelot, C. R. **125**, 749 (1897).

⁷⁾ Ch. Baskerville u. F. C. Miller, Am. Journ. Chem. Soc. **19**, 874 (1897).

⁸⁾ van Deventer, Chem. ZB. 1905, I, 992.

⁹⁾ J. R. Pitmann, Am. Journ. Chem. Soc. **20**, 100 (1898).

¹⁰⁾ Ch. Baskerville u. F. C. Miller, l. c.

¹¹⁾ Ch. Baskerville, Am. Journ. Chem. Soc. **25**, 799 (1903).

¹²⁾ G. H. Bailey u. G. J. Fowler, Journ. chem. Soc. **53**, 759 (1888).

Löslichkeit in Wasser und Salzen.

Die älteren Angaben über die Löslichkeit des Quecksilbers in Wasser widersprechen einander. Nach einer neueren Untersuchung von A. Christoff¹⁾ erscheint jedoch festgestellt, das Quecksilber in verschiedenen Lösungsmitteln, so in Wasser, verdünnten Laugen, verdünnter Schwefelsäure, Alkohol und anderen Flüssigkeiten in geringer Menge ohne Veränderung löslich ist. Damit erklärt sich auch die schon von C. Barfoed²⁾ beobachtete Tatsache, daß Quecksilber selbst durch starke Wasserschichten zu verdunsten vermag.

Manche Elemente werden durch Quecksilber infolge Amalgamierung und Bildung einer Kette reaktionsfähiger gegen Wasser, namentlich das dadurch als Reduktionsmittel anwendbare Aluminium (W. van Rijn).³⁾

Wasserstoffsperoxyd greift Quecksilber beim Schütteln an, wobei ein schwarzes Pulver von Quecksilberoxyden entsteht. G. Bredig und J. Weinmayr⁴⁾ haben bei dieser Einwirkung den interessanten Fall einer periodischen Kontaktkatalyse gefunden, indem sie feststellten, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds an metallischem Quecksilber proportional der Oberfläche ist und unter bestimmten Versuchsbedingungen periodisch zu- und abnimmt. Die Periodizität wurde hierbei erklärt durch Bildung einer Oxydhaut, welche die katalytische Wirkung des Quecksilbers aufhebt, jedoch stets wieder zerreißt, worauf neuerliche Zersetzung eintritt.

Jy. Bhaduri⁵⁾ beobachtete, daß Chloride der Alkalien in wäßrig neutraler oder alkalischer Lösung Quecksilber nicht verändern. Dieser Befund dürfte aber kaum richtig sein. Denn schon J. Müller⁶⁾ fand, daß beim Schütteln von Quecksilber mit wäßrigem Natriumchlorid Natriummercurichlorid entsteht und auch nach einer neueren Arbeit von W. Palmaer⁷⁾ greift Kaliumchlorid Quecksilber bei Luftzutritt allmählich an. Auch Alkalijodide wirken auf Quecksilber ein. A. Ditte⁸⁾ erhielt hierbei unter Bildung von Alkalihydroxyd eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid, was W. Palmaer später bestätigte.

Ammonnitrat soll nach W. R. Hodgkinson und A. H. Coote⁹⁾ auf Quecksilber keinerlei Einwirkung ausüben und ebenso verhält sich nach D. Borar¹⁰⁾ Kaliumnitrat. Nitrate von anderen Metallen werden öfters von Quecksilber angegriffen. Mercurinitrat gibt mit Quecksilber Mercuronitrat (E. Divers¹¹⁾.)

Nach einer Untersuchung von G. Meyer¹²⁾ werden Chloride, Nitrate und Sulfate von Alkalien an Quecksilberoberflächen kondensiert.

Alkalisulfid und Polysulfidlösungen greifen Quecksilber an, was an vielen Beispielen beobachtet worden ist. Schon A. Baumé¹³⁾ erhielt durch Einwirkung von Kalium- und Ammoniumsulfid auf Quecksilber zunächst schwarzes

¹⁾ A. Christoff, Z. f. phys. Chem. **63**, 354 (1908).

²⁾ C. Barfoed, Journ. prakt. Chem. [2] **38**, 463 (1888).

³⁾ W. van Rijn, Chem. ZB. 1908, I, 606.

⁴⁾ G. Bredig u. J. Weinmayr, Z. f. phys. Chem. **42**, 601 (1903).

⁵⁾ Jy. Bhaduri, Z. anorg. Chem. **13**, 407 (1897).

⁶⁾ J. Müller, Arch. d. Pharm. [2] **117**, 218 (1871).

⁷⁾ W. Palmaer, Z. f. phys. Chem. **59**, 136 (1907).

⁸⁾ A. Ditte, C. R. **93**, 418 (1881).

⁹⁾ W. R. Hodgkinson u. A. H. Coote, Ch. N. **90**, 142 (1904).

¹⁰⁾ D. Borar, Journ. chem. Soc. **99**, 1414 (1911).

¹¹⁾ E. Divers, Journ. of the Soc. chem. Ind. **23**, 1183 (1904).

¹²⁾ G. Meyer, Wied. Ann. **67**, 433 (1899).

¹³⁾ A. Baumé, Chim. exp. Paris 1773 II, 456.

und dann rotes Quecksilbersulfid. Auch in einer alten Angabe von Fr. Hoffmann¹⁾ wird eine Darstellung von Zinnober aus Quecksilber und Boyle'schem Schwefelgeist, das wohl gelbes Schwefelammon vorstellte, beschrieben. Schüttelt man nach Th. W. Ch. Martius²⁾ 7 Teile Quecksilber mit 2—3 Teilen konzentrierter Schwefelleberlösung und einem Teil Schwefelblumen, so entsteht zunächst schwarzes Quecksilbersulfid, das sich besonders in der warmen Lösung bald in kristallinischen Zinnober verwandelt. Quecksilber löst sich nach L. Storch³⁾ auch in den Sulfosalzen von Molybdän, Wolfram, Arsen, Antimon und Zinn.

Verschiedene Oxydationsmittel wirken auf Quecksilber ein und vermehren auch dessen Löslichkeit in verdünnten Säuren. Kaliumpermanganat gibt nach W. Kirchmann⁴⁾ namentlich beim Schütteln Quecksilberoxydul und -oxyd. Kaliumbichromat und Salzsäure wirken, wie D. Borar⁵⁾ angibt, auf Quecksilber unter Bildung von Mercurochlorid ein. Ebenso wird Quecksilber durch Ferrisalze bei Anwesenheit von Salzsäure in Calomel überführt, welche Verbindung auch aus kupfersulfathaltiger Salzsäure und Quecksilber unter Abscheidung von Kupferchlorür entsteht. C. Barfoed⁶⁾ beobachtete, daß manche Salzlösungen von Gold, Platin und Silber durch Quecksilberdämpfe reduziert werden.

Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit einiger fester Stoffe und Quecksilber.

Schwefel greift Quecksilber leicht an und überführt es in Zinnober. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet allmähliche Vereinigung statt, wie A. B. v. Schroetter⁷⁾ ermittelt hat. Bewahrt man nämlich Quecksilber neben Schwefel im verschlossenen Gefäße auf, so wird der Schwefel infolge der Einwirkung von Quecksilberdampf unter Bildung von Quecksilbersulfid schwarz, das Quecksilber bleibt aber wegen der geringeren Flüchtigkeit des Schwefels unverändert. Bei höheren Temperaturen findet rasche Vereinigung statt. Zinnober stellt man nach einer alten Angabe, die sich bei G. Fr. Hildebrandt⁸⁾ findet, her, indem man 1 Teil Schwefel mit 6 Teilen Quecksilber sorgfältig mischt, in einem eisernen Gefäß schmilzt und dann aus einem irdenen in einem tiefen Sandbade steckenden Apparat sublimiert. Der so erhaltene braunrote Stückzinnober wird beim Pulvern scharlachrot. Neuere Angaben über die Einwirkung von Schwefel auf Quecksilber finden sich bei Pilz.⁹⁾

Ähnlich wie Schwefel wirkt auch Selen, das sich in der glasigen Form nach J. Margottet¹⁰⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit Quecksilber verbinden soll. Beim Erhitzen findet nach H. Uelsmann¹¹⁾ unter Prasseln Verreinigung statt, wobei Quecksilberselenid HgSe entsteht. Erhitzt

¹⁾ Fr. Hoffmann, *Obs. phys. chem.*, Lib. 8, Obs. 31.

²⁾ Th. W. Ch. Martius, *Kastn. Arch.* 10, 497 (1828).

³⁾ L. Storch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 16, 2015 (1883).

⁴⁾ W. Kirchmann, *Arch. d. Pharm.* [2] 150, 203 (1872).

⁵⁾ D. Borar, *Journ. chem. Soc.* 99, 1414 (1911).

⁶⁾ C. Barfoed, *Journ. prakt. Chem.* [2] 38, 461 (1888).

⁷⁾ A. B. v. Schroetter, *Ber. Wiener Ak.* [II] 66, 79 (1872).

⁸⁾ G. Fr. Hildebrandt, *Chem. und Miner. Geschichte des Quecksilbers*, Braunschweig 1793, 314.

⁹⁾ Pilz, *Bg.- u. hütt. Rundschau* 4, 192 (1908).

¹⁰⁾ J. Margottet, *Ann. sc. Éc. norm.* [2] 8, 279 (1879).

¹¹⁾ H. Uelsmann, *Jahresber.* 1860, 92.

man Quecksilber mit Selen unter Atmosphärendruck, so wird ersteres nur dann vollständig aufgebraucht, wenn Selen im Überschuß vorhanden ist. Die Abtrennung des reinen Quecksilberselenids ist nur durch langsames fraktioniertes Destillieren möglich. Glattere Darstellung dieser Verbindung erzielt man durch Erhitzen von Quecksilber und Selen in atomarem Verhältnis im Einschlußrohr auf 500—600° und nachheriges Destillieren im Vakuum (G. Pellini und R. Sacerdoti).¹⁾

Die meisten Metalle bilden mit Quecksilber Amalgame.

Oxyde, auch Quecksilberoxyd, lösen sich in Quecksilber nicht. Doch bilden sich beim Verreiben von Oxyden mit Quecksilber zumeist Emulsionen von salbenartiger Beschaffenheit.

Einige Mineralien adsorbieren Quecksilberdampf und zwar oft bis zu hohem Gehalt.

Chabasit nimmt nach F. Grandjean²⁾ bis 35% Quecksilber auf, wenn er mit Quecksilberdampf bei 300° längere Zeit in Berührung gebracht wird. Ähnliches Verhalten zeigen Levyn, Gmelinit, Harmotom und Mikrosommit.

Katalytische Wirkungen des Quecksilbers.

Quecksilber und seine Verbindungen wirken bei vielen chemischen Umsetzungen als Katalysatoren und zwar sowohl reaktionsbeschleunigend als auch verzögernd.

Häufig ist Quecksilber ein Sauerstoffüberträger. Dieser Fall tritt ein bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung und bei anderen Oxydationsvorgängen analytischer Natur, ferner bei einigen technischen Methoden zur Oxydation organischer Verbindungen, unter welchen die Überführung von Naphtalin in Phtalsäure von großer Bedeutung ist.

Eine eigenartige Katalyse durch Quecksilber fanden vor kurzem A. Klemenc und F. Pollak³⁾ bei der Oxydation von arseniger Säure durch Salpetersäure, indem sie feststellten, daß bei sehr geringer Quecksilberkonzentration eine Beschleunigung der Oxydationswirkung und bei höherer eine Verzögerung derselben bemerkbar ist.

Wasserstoffsuperoxyd wird nach G. Bredig und J. Weinmayr,⁴⁾ ferner G. Bredig und Antropoff⁵⁾ periodisch katalytisch zersetzt.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd bei der katalytischen Einwirkung von kolloidem Gold wird nach J. Weinmayr⁶⁾ durch die Anwesenheit von Quecksilbersalzen auf etwa das 1000fache erhöht.

Beschleunigend erweist sich Quecksilber auch bei der Darstellung von Sulfurylchlorid aus SO₃ und HCl.⁷⁾

Hemmend wirkt Quecksilber und seine Salze bei vielen katalytischen Wirkungen der Platinmetalle. Besonders die Wasserstoffübertragung wird nach C. Paal und W. Hartmann⁸⁾ und anderen Forschern durch Quecksilber stark behindert.

¹⁾ G. Pellini u. R. Sacerdoti, Gazz. chim. ital. **40**, II, 42 (1910).

²⁾ F. Grandjean, C. R. **149**, 866 (1909).

³⁾ A. Klemenc u. F. Pollak, Z. anorg. Chem. **115**, 131 (1920).

⁴⁾ G. Bredig u. J. Weinmayr, Z. f. phys. Chem. **42**, 601 (1903).

⁵⁾ G. Bredig u. Antropoff, Z. f. Elektroch. **12**, 581 (1906).

⁶⁾ J. Weinmayr, Chem. ZB. 1910, I, 586.

⁷⁾ Fischers Jahrb. d. Chem. 1902, 322.

⁸⁾ C. Paal u. W. Hartmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**, 711 (1918).

Technische Darstellung des Quecksilbers.

Unter den Erzen, welche zur Gewinnung von Quecksilber Verwendung gefunden haben, ist nur der Zinnober von Bedeutung geworden. Zumeist ist wohl der verarbeitete Zinnober nicht rein, sondern kommt im Gemenge mit anderen Mineralien vor. Der Quecksilbergehalt der benutzten Erze ist fast stets weniger als 10%, öfters werden auch Erze mit 0,3—0,5% verarbeitet. Gelegentlich wird auch Quecksilber bei der Gewinnung anderer Metalle als Nebenprodukt erhalten.

Zur Aufbereitung werden die von der Gangart grob getrennten Erze maschinell zerkleinert und dann durch Siebe oder Scheidung durch die Hand in Partien von verschiedenem Quecksilbergehalt getrennt.

Die Darstellung von Quecksilber aus Zinnober findet im Hüttenbetrieb nur auf trockenem Wege statt, da die bisher in Vorschlag gebrachten nassen Methoden unrationell waren. Hierbei wird der Zinnober in zweierlei Weise zerlegt: Entweder durch Erhitzen mit schwefelbindenden Zuschlägen, wie Kalk oder Eisen, in geschlossenen Räumen oder durch Rösten in Stadeln, Schacht-, Flamm- oder Gefäßöfen. Die Art der Aufarbeitung hängt vom Gehalt der Erze, den Preisen der verwendeten Materialien, den örtlichen Verhältnissen und anderen Ursachen ab. Größere Stücke erhitzt man gewöhnlich im Schachtöfen, während feineres Material in geschlossenen Gefäßen oder Flammöfen zur Verwendung gelangt.

Die Zerlegung des Zinnobers durch Zusätze, welche Schwefel entziehen, wird in Retorten vorgenommen und lohnt sich nur bei quecksilberreichen Erzen, weil zur Durchführung der Reaktion ein höheres und andauerndes Erhitzen notwendig ist und nur kleinere Mengen Erz auf einmal verarbeitet werden können. Doch ist hierbei die Kondensation eine leichtere und daher sind die Verluste manchmal kleiner. Diese Methode ist aber nur noch in wenigen Fällen in Verwendung.

Das zweite Verfahren, das Rösten der zinnoberhaltigen Erze, ist das für den Großbetrieb besonders brauchbare, weil es auch für quecksilberarme Erze angewendet werden kann. Es beruht darauf, daß beim Erhitzen des Zinnobers in Räumen, welche der atmosphärischen Luft zugänglich sind, der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt und das Quecksilber dann dampfförmig entweicht und kondensiert wird. Die Röstmethoden zeichnen sich durch Billigkeit und größere Produktion aus, dagegen sind bei diesen Verfahren die aus den Öfen streichenden Quecksilberdämpfe stark mit heißen Gasen verdünnt und daher schwieriger kondensierbar.

Das Rösten in Stadeln wird in Göllnitz (Ungarn) beim Verarbeiten von quecksilberhaltigen Fahlerzen verwendet und erleidet infolge der mangelhaften Kondensation größere Verluste an Quecksilber.

Der Hauptteil der Quecksilbererze wird in Schacht- und Flammöfen verarbeitet.

Beim Arbeiten mit Schachtöfen, welche mit unterbrochenem und stetigem Betrieb eingerichtet sein können, werden die Erze in Schichten bei Luftzutritt erhitzt und die entweichenden Quecksilberdämpfe in birnförmigen Tonröhren, sog. Aludeln, kondensiert. Zur Kondensation benutzt man auch gemauerte trockene oder außen mit Wasser gekühlte Kammern, ferner Röhren aus Zement, Eisen mit Zementüberzug, glasiertem Steinzeug und andere Anlagen.

Flammöfen werden zumeist für Erzklein verwendet, da bei der Bearbeitung desselben in Schachtöfen viel Flugstaub gebildet wird. Gefäßöfen sind kaum mehr in Gebrauch.

Besprechungen der verschiedenen bei der Darstellung des Quecksilbers verwendeten Öfen finden sich bei V. Spirek,¹⁾ A. Harpf²⁾ und F. Janda.³⁾

In den Kondensationsvorrichtungen bildet sich die sog. Stupp, welche ein Gemisch von fein verteiltem Quecksilber, seinen Verbindungen, organischen Stoffen und sonstigen Beimengungen vorstellt. Aus der Stupp gewinnt man das metallische Quecksilber, indem man Kalk und Asche zusetzt und mittels Krücken oder der sog. Stupppresse auspreßt.

Selbst bei guter trockener Aufarbeitung gehen 5—8% des Quecksilbers verloren. Um diese Verluste zu vermeiden und Vergiftungen einzuschränken, sind verschiedene nasse Verfahren in Vorschlag gebracht worden. So wurde versucht, Zinnober aus den Erzen mittels Natriumsulfid⁴⁾ auszuziehen oder durch Einwirkung einer Lösung von Kupferchlorür in Natriumchlorid bei Gegenwart einer Zink-Kupferlegierung⁵⁾ in Quecksilber zu verwandeln. Sowohl diese Methoden als auch elektrolytische Abscheidungsverfahren des Quecksilbers, wie eines z. B. A. v. Siemens⁶⁾ angibt, haben vorläufig keine Einführung im Großbetrieb erhalten.

Die Darstellung von metallischem Quecksilber im allgemeinen.

Metallisches Quecksilber kann man aus seinen Verbindungen durch trockene und nasse Methoden darstellen.

Gewinnung auf trockenem Wege. Viele Quecksilberverbindungen, besonders Oxyde und Nitrate, zerfallen beim Erhitzen in Quecksilber und andere Stoffe. Auch Zinnober zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft unter Oxydation zu Metall und Schwefeldioxyd, eine Reaktion, welche bei dem Röstverfahren der technischen Quecksilbergewinnung Verwendung gefunden hat. Durch starkes Reiben wird nach M. Carey Lea⁷⁾ eine Reihe von Quecksilberverbindungen teilweise reduziert. In einigen Fällen zersetzen sich Quecksilberverbindungen schon beim bloßen Stehen, wie z. B. C. Reichard⁸⁾ beim Salz $2\text{HgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ und U. Antony und Q. Sestini⁹⁾ beim Mercurosulfid beobachtet haben.

Auch durch Erhitzen von Quecksilberverbindungen mit verschiedenen festen Stoffen, besonders Reduktionsmitteln, wird vielfach metallisches Quecksilber erhalten. Nach K. Voit¹⁰⁾ entsteht aus Quecksilberchlorid und Alkali-hydroxyden und Carbonaten in der Hitze metallisches Quecksilber. Einwirkung von gebranntem Kalk auf Zinnober wird bei der Darstellung des Quecksilbers

¹⁾ V. Spirek, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **35**, 226 (1887); Berg- und hüttenm. Jahrb. 1900, 208.

²⁾ A. Harpf, Z. f. angew. Chem. **17**, 1420 (1904).

³⁾ F. Janda, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **42**, 268 (1894); **57**, 637 (1909).

⁴⁾ G. Kroupa, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **54**, 26 (1906).

⁵⁾ Sieveking, Bg.- u. hütt. Z. **35**, 169 (1876).

⁶⁾ A. v. Siemens, Z. f. Elektroch. **3**, 130 (1896).

⁷⁾ M. Carey Lea, Z. anorg. Chem. **6**, 7 (1894).

⁸⁾ C. Reichard, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1019 (1894).

⁹⁾ U. Antony u. Q. Sestini, Gazz. chim. ital. **24**, I, 194 (1894).

¹⁰⁾ K. Voit, Ann. d. Chem. **104**, 351 (1857).

im Großen benutzt. Als trockene Reduktionsmittel zur Abscheidung des Quecksilbers wurden verwendet: Verschiedene Metalle, so Eisen bei der technischen Darstellung, ferner Magnesium bei K. Seubert und A. Schmidt,¹⁾ Calciumcarbid nach M. Tarugi²⁾ und F. v. Kugelgen.³⁾

Wasserstoff reduziert nach W. Müller-Erzbach⁴⁾ gelbes Quecksilberoxyd bereits bei 127°, während rotes bei 230° in Quecksilber umgewandelt wird. Nach F. Glaser⁵⁾ wird das durch Fällung erhaltene gelbe Quecksilberoxyd bereits bei 75° allmählich durch Wasserstoff zersetzt, während sich das rote bei 91° langsam umsetzt. Kristallisiertes durch Erhitzen von Quecksilber in Sauerstoff erhaltenes rotes Quecksilberoxyd kann erst bei 140° zu Metall reduziert werden.

Feuchtes Quecksilberoxyd soll nach A. Gautier⁶⁾ durch Kohlenoxyd nicht reduziert werden. Nach J. W. Fay und A. F. Seeker⁷⁾ wirkt Kohlenoxyd auf gelbes Quecksilberoxyd bereits bei 0°, während rotes bei 95° reduziert wird.

Die Gewinnung von metallischem Quecksilber auf nassem Wege erfolgt durch Metalle, anorganische und organische Reduktionsmittel und schließlich durch Elektrolyse. Hierbei entstehen aus Mercurverbindungen zumeist zunächst Mercuroverbindungen und dann erst metallisches Quecksilber.

Über die Abscheidung des Quecksilbers aus seinen Salzen durch Metalle berichtet eine ältere Arbeit von N. W. Fischer.⁸⁾ Nach den Angaben dieses Forschers fallen Kupfer, Wismut, Blei, Cadmium und Zink das Quecksilber aus Mercuronitrat in 24 Stunden völlig aus, während bei Zinn, Eisen, Antimon und Arsen unter sonst gleichen Bedingungen noch etwas Quecksilber in Lösung bleibt. Über die Fällung von Quecksilbersalzen durch Magnesium finden sich Mitteilungen bei K. Seubert und A. Schmidt⁹⁾ und bei H. Mouraour.¹⁰⁾ Eisen fällt nach E. Rupp¹¹⁾ in verdünnter Lösung Quecksilber quantitativ aus. In sehr konzentrierter Mercurinitratlösung wird aber das Eisen passiv und wirkt dann nicht mehr ausfällend. Über Fällungen von Quecksilbersalzen durch Aluminium und Nickel siehe bei R. Varet,¹²⁾ durch Kupfer bei Th. W. Richards und S. K. Singer,¹³⁾ durch Silber bei A. Ogg¹⁴⁾ und durch Zink bei H. Rose.¹⁵⁾

Wasserstoff mit einem Druck von über 100 Atmosphären scheidet aus Mercuronitrat nach N. Beketoff¹⁶⁾ und C. E. Brunner¹⁷⁾ metallisches Queck-

¹⁾ K. Seubert u. A. Schmidt, Ann. d. Chem. **267**, 231 (1892).

²⁾ M. Tarugi, Gazz. chim. ital. **29**, I, 509 (1899).

³⁾ F. v. Kugelgen, Z. f. Elektroch. **7**, 566 (1901).

⁴⁾ W. Müller-Erzbach, Phys. Zeitschr. **4**, 517 (1903).

⁵⁾ F. Glaser, Z. anorg. Chem. **36**, 10 (1903).

⁶⁾ A. Gautier, C. R. **126**, 871 (1898).

⁷⁾ J. W. Fay u. A. F. Seeker, Am. Journ. Chem. Soc. **25**, 645 (1903).

⁸⁾ N. W. Fischer, Pogg. Ann. **9**, 258 (1827).

⁹⁾ K. Seubert und A. Schmidt, Ann. d. Chem. **267**, 231 (1892).

¹⁰⁾ H. Mouraour, C. R. **130**, 141 (1900).

¹¹⁾ E. Rupp, Arch. d. Pharm. **238**, 299 (1900).

¹²⁾ R. Varet, C. R. **114**, 224 (1892).

¹³⁾ Th. W. Richards u. S. K. Singer, Am. Journ. Chem. Soc. **26**, 300 (1904).

¹⁴⁾ A. Ogg, Z. f. phys. Chem. **27**, 285 (1898).

¹⁵⁾ H. Rose, Pogg. Ann. **70**, 311 (1847).

¹⁶⁾ N. Beketoff, C. R. **48**, 442 (1859).

¹⁷⁾ C. E. Brunner, Pogg. Ann. **122**, 153 (1864).

silber ab. Auch elektrolytisch auf Platin¹⁾ oder Palladium²⁾ niedergeschlagener Wasserstoff zeigt ein ähnliches Verhalten.

Wie J. Riban³⁾ beobachtete, werden Quecksilbersalze durch Einwirkung von Wasser öfters teilweise in Quecksilber verwandelt. Wasserdampf zersetzt nach H. V. Regnault⁴⁾ bei Glühhitze Zinnober unter Bildung von Schwefelwasserstoff, einem schwarzen Sublimat und viel metallischem Quecksilber.

Quecksilberoxyd wird nach A. Vogel⁵⁾ durch konzentrierte wäßrige schwefelige Säure zu Quecksilber reduziert. Wasserstoffsperoxyd und auch andere Superoxyde scheiden bei Anwesenheit von Ätzkali aus Quecksilbersalzen nach schwachem Erwärmen Metall ab (M. Kohn).⁶⁾ Hydrazin und Hydroxylamin reduzieren nach E. Knövenagel und E. Ebler⁷⁾ und anderen in alkalischer Lösung Quecksilbersalze leicht zu Metall. Auch noch viele andere anorganische Reduktionsmittel, von welchen noch Zinnchlorür und Ferrosulfat genannt werden sollen, wirken auf Quecksilbersalze reduzierend.

Die Zahl der organischen Stoffe, welche Quecksilber aus seinen Verbindungen in Metallform abscheiden, ist sehr groß. Von den hier in Betracht kommenden bekannteren Stoffen wären als wichtig zu nennen: Ameisensäure,⁸⁾ Formaldehyd⁹⁾ und Traubenzucker.¹⁰⁾

Für die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers sind fast alle Lösungen desselben brauchbar. Von den vielen Angaben über diesen Gegenstand finden sich die wichtigsten bei F. Rüdorff,¹¹⁾ E. F. Smith,¹²⁾ R. O. Smith,¹³⁾ H. J. S. Sand,¹⁴⁾ A. Fischer¹⁵⁾ und A. Classen.¹⁶⁾

Reinigung des Quecksilbers.

Die Reinigung des Quecksilbers erfolgt durch Filtration, Destillation, chemische Mittel oder durch Kombination dieser Methoden.

Das Filtrieren, welches nur die ungelösten mechanischen Beimengungen zurückhält, geschieht am einfachsten durch Aufgießen des Quecksilbers auf ein in einen Trichter gelegtes Filter oder Papier, welches an der Spitze mit feinen Löchern versehen ist, seltener preßt man das unreine Quecksilber durch Leder.

Sind jedoch, wie es zumeist vorkommt, im Quecksilber auch andere Metalle gelöst und legt man Gewicht auf größere Reinheit, so muß man noch weitere Methoden heranziehen. Bei der chemischen Reinigung werden die

¹⁾ St. Cooke, Ch. N. **58**, 103 (1888).

²⁾ B. Neumann, Z. f. phys. Chem. **14**, 196 (1894).

³⁾ J. Riban, C. R. **93**, 1140 (1881).

⁴⁾ H. V. Regnault, Ann. chim. phys. **62**, 374 (1836).

⁵⁾ A. Vogel, Journ. prakt. Chem. **29**, 273 (1843).

⁶⁾ M. Kohn, Z. anorg. Chem. **59**, 108 (1908).

⁷⁾ E. Knövenagel u. E. Ebler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3065 (1902).

⁸⁾ P. A. v. Bonsdorff, Pogg. Ann. **33**, 73 (1834).

⁹⁾ O. Loew, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 144 (1887).

¹⁰⁾ C. Knapp, Ann. d. Chem. **154**, 252 (1870).

¹¹⁾ F. Rüdorff, Z. f. angew. Chem. 1892, 5; 1894, 388.

¹²⁾ E. F. Smith, Elektroch. Analyse, Berl. 1895, 47.

¹³⁾ R. O. Smith, Am. Journ. Chem. Soc. **27**, 1270 (1905).

¹⁴⁾ H. J. S. Sand, Journ. chem. Soc. **91**, 388 (1907).

¹⁵⁾ A. Fischer, Elektroanalyt. Schnellmeth., Stuttg. 1908, 118; Z. f. angew. Chem. **20**, 135 (1907).

¹⁶⁾ A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, Berlin 1908, 145.

im Quecksilber vorkommenden unedleren Metalle entweder in die Oxyde übergeführt oder durch Salzbildung in wasserlösliche Verbindungen umgewandelt. Bei der Oxydation verfährt man am zweckmäßigsten nach J. M. Crafts,¹⁾ welcher durch eine schwach geneigte weite Glasröhre, in welcher sich das unreine Quecksilber befindet, längere Zeit Luft durchsaugt. Die hierbei abgeschiedenen pulverigen Oxyde können durch Filtration vom gereinigten Metall getrennt werden.

Häufig wird auch das Quecksilber durch verdünnte Salpetersäure,²⁾ Mercuronitrat,³⁾ Mercurosulfat in Schwefelsäure,⁴⁾ Eisenchlorid,⁵⁾ Chromsäure⁶⁾ und andere Stoffe gereinigt. Hierzu läßt man das Quecksilber aus einem Trichter mit fein ausgezogener Spitze in sehr dünnem Strahle durch eine 1—2 m hohe Schicht der wäßrigen Lösung eines der genannten Stoffe, besonders Salpetersäure, fließen und wiederholt öfters diese Operation. Ein derartiger Apparat ist von L. Meyer²⁾ konstruiert und von J. H. Hildebrand⁷⁾ wirksam verbessert worden. Übrigens dürfte längeres Schütteln auf der Maschine in der Weise, daß man für das Entweichen der eventuell entstehenden Gase Sorge trägt, noch zweckmäßiger sein. Wird ein so gereinigtes Quecksilber direkt benutzt, so wird es mit Wasser gewaschen und durch Erhitzen auf 200° von den letzten Resten Wasser befreit.

Edlere Metalle als Quecksilber, z. B. Gold und Silber, gehen durch Behandeln mit den genannten Reagenzien nicht in Lösung und können entweder durch Cyankalium⁸⁾ oder noch besser durch Vakuumdestillation vom Quecksilber getrennt werden.

Die Destillation im Vakuum ist überhaupt ein vorzügliches Reinigungsmittel des Quecksilbers. Während Zink, Blei und auch andere Metalle leicht mit dem Quecksilber beim Destillieren unter Atmosphärendruck übergehen, erhält man nach C. Michaelis,⁹⁾ ferner G. A. Hulett¹⁰⁾ beim Destillieren im guten Vakuum, besonders bei ruhigem Sieden, fast reines Quecksilber, das nur noch Spuren Oxyde enthält.

Zur Darstellung von ganz besonders reinem Quecksilber wird man nach Th. W. Richards und G. Shannon Forbes¹¹⁾ verfahren, welche das gewöhnliche technische Quecksilber mit Schwefelsäure und dann längere Zeit mit einer Lösung von Mercuronitrat und Salpetersäure schüttelten und hierauf in einem ganz aus Glas erzeugten Apparat im Vakuum destillierten.

Den Reinheitsgrad des Quecksilbers erkennt man durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit¹²⁾ und durch Messung der elektromotorischen Kraft¹³⁾ der Zelle Zn-Elektrolyt-Hg (EMK = 1,445 V), wobei schon sehr kleine Verunreinigungen des Quecksilbers bedeutende Veränderungen hervorrufen.

¹⁾ J. M. Crafts, Bull. soc. chim. [2] **49**, 856 (1888) und **50**, 43 (1888).

²⁾ L. Meyer, Z. f. anal. Chem. **2**, 241 (1863).

³⁾ W. Ostwald u. R. Luther, Handb. z. Ausf. phys.-chem. Mess., Leipzig 1902, 130.

⁴⁾ G. A. Hulett u. H. D. Minchin, Phys. Rev. **21**, 389 (1905).

⁵⁾ H. Wild, Pogg. Ann. **144**, 140 (1871).

⁶⁾ W. Bolton, Z. f. Elektroch. **2**, 76 (1895—1896).

⁷⁾ J. H. Hildebrand, Am. Journ. Chem. Soc. **31**, 933 (1909).

⁸⁾ W. Bettel, Ch. N. **97**, 158 (1908).

⁹⁾ C. Michaelis, Chem. ZB. 1884, 482.

¹⁰⁾ G. A. Hulett, Z. f. phys. Chem. **33**, 611 (1900).

¹¹⁾ Th. W. Richards u. G. Shannon Forbes, Z. f. phys. Chem. **58**, 697 (1907).

¹²⁾ C. Michaelis, l. c.

¹³⁾ G. A. Hulett u. H. D. Minchin, Phys. Rev. **21**, 389 (1905).

Kolloides Quecksilber.

Kolloides Quecksilber wird durch verschiedene Methoden zur Gewinnung von dispersen Systemen erhalten. Allerdings sind die so gewonnenen kolloiden Lösungen ohne Schutzkolloide sehr unbeständig und gehen ziemlich rasch in graue Fällungen über. Damit erklären sich auch die anfangs vergeblichen Versuche zur Darstellung von kolloidem Quecksilber nach der Zerstäubungsmethode von G. Bredig¹⁾ und durch Reduktion nach A. Gutbier.²⁾

Erst durch J. Billitzer³⁾ konnte eine längere Zeit haltbare kolloide Quecksilberlösung von brauner Farbe erhalten werden, als er zwischen einer amalgamierten Kathode aus Zink, Eisen, Blei oder Nickel und einer nicht amalgamierten Anode aus demselben Metall einen elektrischen Lichtbogen erzeugte. Das so dargestellte kolloide Quecksilber war fast elektrolytfrei und enthielt keine anderen Kolloide.

Die Notwendigkeit der feinen Verteilung der Quecksilberkathode zur Erzeugung von kolloiden Lösungen zeigt sich in einem Patent von L. Egger,⁴⁾ nach welchem der Lichtbogen zwischen zwei Quecksilberelektroden sich befindet und die eine in sehr dünnem Strahl gegen die andere fließt.

Ivar Nordlund⁵⁾ hat beobachtet, daß beim Einleiten von überhitzten Quecksilberdampf in Wasser bis 1,15% ige kolloide Lösungen erhalten werden können. Damit ist wahrscheinlich gemacht, daß auch bei der Erzeugung von kolloiden Lösungen im Wechselstrombogenlicht die Vergasung mit nachfolgender Kondensation die Hauptrolle spielt.

Nach einer neuesten Arbeit von Ivar Nordlund und Sven Odén⁶⁾ kann man bei Wechselstromzerstäubung bis 0,5%, bei Gleichstrom mehr als 4% Quecksilber kolloid gelöst erhalten.

Nach The Svedberg⁷⁾ können durch oszillatorische Entladungen in Isobutylalkohol bei -80° rotbraune Lösungen von kolloidem Quecksilber erhalten werden, welche bei Zimmertemperatur nach 1—2 Stunden koagulieren.

Kolloides Quecksilber kann auch durch Reduktionsmethoden hergestellt werden, unter welchen vor allem die durch Stannosalze vielfach Verwendung gefunden hat. Nach den Angaben von J. Cl. Mewburn⁸⁾ und der Chemischen Fabrik von Heyden⁹⁾ läßt man eine wäßrige 10% ige Lösung von 1 Mol. Mercuronitrat, welche etwas freie Salpetersäure enthält, in eine Auflösung von $1-1\frac{1}{2}$ Mole SnO in Salpetersäure einfließen, fällt die dunkle kolloide Flüssigkeit durch eine konzentrierte Lösung von Ammonicitrat und neutralisiert mit Ammoniak. Man erhält nach dem Trennen des Niederschlages von der Flüssigkeit schwarze Stücke von metallischem Glanz, die sich in Wasser zu einer dunklen, stark fluoreszierenden Flüssigkeit lösen und welche etwa 73 bis 80% Quecksilber enthalten. Der hohe Quecksilbergehalt und die größere Beständigkeit des nach dieser Methode erhaltenen kolloiden Produktes ist

¹⁾ G. Bredig, Z. f. Elektroch. **4**, 514 (1898).

²⁾ G. Gutbier, Z. anorg. Chem. **22**, 347 (1900).

³⁾ J. Billitzer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 1929 (1902).

⁴⁾ L. Egger, Chem. ZB. 1910, I, 878.

⁵⁾ The Svedberg u. Ivar Nordlund, Koll.-Z. **24**, 1 (1919).

⁶⁾ Ivar Nordlund (Sven Odén), Koll.-Z. **26**, 121 (1920).

⁷⁾ The Svedberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1705 (1906) und: Die Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen anorg. Stoffe, Dresden 1909, 487.

⁸⁾ J. Cl. Mewburn, Engl. Patent 13800 (1898).

⁹⁾ Chem. Fabr. von Heyden, Deutsch. R.-Pat. 102958 (1898).

nur durch die Anwesenheit der kolloiden Zinnsäure, welche hier als Schutzkolloid wirkt, bedingt. Das Kolloid wandert unter dem Einfluß des elektrischen Stromes zur Anode und bildet dort das Gel.

Unter den Schutzkolloiden, welche zum Stabilisieren von kolloidalen Quecksilberlösungen Verwendung gefunden haben, nehmen die Lysalbin- und die Protalbinsäure eine hervorragende Stellung ein. Besonders C. Amberger¹⁾ und M. K. Hoffmann²⁾ haben auf diesem Gebiete gearbeitet. C. Amberger gibt zu einer Lösung von 5 g protalbinsaurem Natrium in 250 cm³ Wasser etwas mehr Ätznatron, als zur Ausfällung von 7 g HgNO₃ notwendig wäre, fügt dann diese Menge HgNO₃ in 250 cm³ Wasser bei Anwesenheit von 3 Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzu, fällt die durch Hydrazinhydrat reduzierte kolloide Quecksilberlösung durch Essigsäure als festes Hydrosol, trocknet im Vakuum, löst bei Anwesenheit von wenig Alkali in etwas Wasser und dunstet im Vakuum ein. Dieses Produkt bildet stark glänzende spröde Lamellen oder Körner, die bis 92,7% Quecksilber enthalten. Knapp nach der Darstellung ist es in Wasser vollkommen löslich, doch nimmt die Löslichkeit bereits nach einigen Tagen ab, weil es allmählich koaguliert.

A. Gutbier und Schüler³⁾ haben kolloides Quecksilber bei Anwesenheit von Pflanzenschleimen dargestellt und haltbar gemacht.

Von den sonst noch verwendeten Reduktionsverfahren wäre das von F. Henrich⁴⁾ angegebene zu nennen, bei welchem Mercuronitrat bei Anwesenheit von Natriumacetat durch Pyrogallol zu einer grauweißen, im durchfallenden Licht braungelben, nach erfolgter Dialyse relativ beständigen kolloiden Lösung umgewandelt wird.

Amalgame.

Die festen und flüssigen Legierungen des Quecksilbers mit anderen Metallen werden im allgemeinen Amalgame genannt. Sie bilden sich durch Einwirkung von Quecksilber auf Metalle und zwar am leichtesten beim Erhitzen, durch elektrolytische Abscheidung eines Metalles an einer Quecksilberkathode und durch Einwirkung von Amalgam eines Metalles von großer Lösungstension auf ein Metallsalz, dessen Amalgam dargestellt werden soll. Über die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher Metalle Amalgame bilden, berichten die Arbeiten von A. Coehn und W. Kettembeil.⁵⁾

Über die Natur der Amalgame liegen eine Reihe von widersprechenden Angaben vor. Ein Teil der Forscher, besonders H. Ley,⁶⁾ tritt dafür ein, daß die Bezeichnung Amalgam nur für gewisse aus den Quecksilberlösungen der Metalle darstellbare Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung verwendet werden sollte, eine Anschauung, die noch nicht allgemein durchgedrungen ist.

Bei den Stoffen, die man sonst Amalgame nennt, liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter und man hat versucht, durch das Studium der physikalischen Eigenschaften näheren Aufschluß über die Natur der Amalgame zu

¹⁾ C. Amberger, Z. Chem. Ind. Koll. **8**, 88 (1911).

²⁾ K. M. Hoffmann, Cöth. Chem.-Ztg. Rep. 1907, 289; Chem. ZB. 1907, II, 499.

³⁾ A. Gutbier u. Schüler, Koll.-Z. **19**, 33 (1916).

⁴⁾ F. Henrich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 615 (1903).

⁵⁾ A. Coehn u. W. Kettembeil, Z. anorg. Chem. **38**, 198 (1904).

⁶⁾ H. Ley in Abegg, Handb. d. anorg. Chem. II, **2**, 569 (1905).

erhalten. Bei kleinen Metallkonzentrationen gehorchen die Amalgame gemäß einer Untersuchung von Th. W. Richards und G. N. Lewis¹⁾ den Gesetzen verdünnter Lösungen. Die Annahme, daß in solchen Fällen stets bloße Lösungen der Metalle in Quecksilber vorliegen, ist deshalb nicht stichhaltig, weil vielfach Verbindungen mit festen Gewichtsverhältnissen isoliert worden sind (V. Merz und W. Weith).²⁾ Nach G. McPhail Smith³⁾ sind die flüssigen Amalgame als Lösungen von Verbindungen des Quecksilbers mit Metallen in überschüssigem Quecksilber aufzufassen. Metalle, die als Doppelmoleküle vorliegen, verhalten sich nach G. Tammann⁴⁾ in verdünnten Amalgamen vorwiegend einatomig. Dieses Verhalten ist nach G. McPhail Smith⁵⁾ so erklärbar, daß hierbei Verbindungen entstehen, welche auf 1 Atom des gelösten Metalles ein oder mehrere Atome Quecksilber enthalten. Beim Zink, Cadmium, Wismut, Blei und Zinn sind noch keine Verbindungen mit Quecksilber isoliert worden.

Als Ergebnis der Untersuchungen über Amalgame kann nach K. Bornemann⁶⁾ gesagt werden, daß die in den flüssigen Amalgamen befindlichen Metalle einatomig gelöst sind oder als Verbindungen vorliegen, welche nur 1 Atom des Metalles auf mehrere Atome Quecksilber enthalten.

Nach den Untersuchungen von W. E. Ayrton und J. Perry⁷⁾ findet beim Amalgamieren vieler Metalle Volumszunahme statt. Nur beim Cadmium und Kupfer fand P. Bachmetjeff⁸⁾ Volumensverminderung. Auch nach neueren sorgfältigen Arbeiten von Th. W. Richards und G. Shannon Forbes⁹⁾ tritt bei der Bildung von Zink- und Cadmiumamalgam Kontraktion ein.

Die Änderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers mit der Menge des zugesetzten Metalles ist von G. Meyer¹⁰⁾ untersucht worden. Die meisten Metalle bringen auch bei geringem Zusatz eine deutliche Änderung der Oberflächenspannung hervor. Abweichend davon verhalten sich Kalium, Natrium, Rubidium und Cäsium, welche in kleinen Mengen die Oberflächenspannung des Quecksilbers nicht beeinflussen, bei weiterem Zusatz innerhalb eines engen Konzentrationsbereiches die Oberflächenspannung plötzlich erhöhen, dann aber wieder allmählich verringern.

Nach V. Merz und W. Weith¹¹⁾ steigt der Schmelzpunkt des Quecksilbers durch Zusatz von Alkalimetall sehr rasch an, nimmt aber von einem gewissen Gehalt an Alkalimetall wieder ab. Beim Abkühlen von flüssigen oder verflüssigten Amalgamen scheidet sich ähnlich wie beim Erstarren geschmolzener Legierungen zunächst reines Metall oder Amalgame derselben von bestimmter oder wechselnder Zusammensetzung ab und schließlich findet völliges Festwerden statt, wobei durch Anwesenheit von überschüssigem Queck-

¹⁾ Th. W. Richards u. G. N. Lewis, Z. f. phys. Chem. **28**, 12 (1899).

²⁾ V. Merz u. W. Weith, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 1438 (1881).

³⁾ G. McPhail Smith, Am. Journ. Chem. **37**, 510 (1907).

⁴⁾ G. Tammann, Z. f. phys. Chem. **3**, 441 (1889).

⁵⁾ G. McPhail Smith, Am. Journ. Chem. **36**, 124 (1906).

⁶⁾ K. Bornemann, Metall. **7**, 106 (1902).

⁷⁾ W. E. Ayrton u. J. Perry, Phil. Mag. [5] **22**, 327 (1886).

⁸⁾ P. Bachmetjeff, Journ. russ. phys. Ges. **25**, I, 219 (1893).

⁹⁾ Th. W. Richards u. G. Shannon Forbes, Z. f. phys. Chem. **58**, 695 (1907).

¹⁰⁾ G. Meyer, Z. f. phys. Chem. **70**, 315 (1910).

¹¹⁾ V. Merz u. W. Weith, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 1438 (1881).

silber der Erstarrungspunkt auf den Schmelzpunkt des Quecksilbers herabsinkt (D. Mazzotto).¹⁾

Th. W. Richards und G. Shannon Forbes²⁾ fanden, daß die Wärmekapazität von Zink- und Cadmiumamalgam nur sehr wenig größer ist als die mittlere Summe der Wärmekapazitäten von Quecksilber und eines der beiden Metalle allein.

Nach C. L. Weber³⁾ nimmt durch Auflösen von Metallen in Quecksilber der elektrische Widerstand zumeist ab, erreicht öfter ein Minimum und steigt dann wieder an. A. Battelli⁴⁾ gibt an, daß die berechneten elektrischen Widerstände bei Zinn-, Cadmium- und Bleiamalgam fast übereinstimmend sind mit den gefundenen, während bei Natrium-, Silber-, Kupfer- und Wismut-amalgam Abweichungen auftreten. In einer neueren Arbeit hat F. Skaupy⁵⁾ festgestellt, daß das Äquivalentleitvermögen von in Quecksilber gelöstem Blei, Zinn, Wismut, Silber und Gold das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz befolgt, während bei Zink und Cadmium Abweichungen beobachtet wurden.

Die elektromotorische Kraft der Amalgame gegen Quecksilber ist nach A. Overbeck und J. Edler⁶⁾ ungefähr gleich denen der Metalle, welche in Quecksilber gelöst sind. Genauere Angaben finden sich bei Th. W. Richards.⁷⁾ Edlere Metalle als Quecksilber beeinflussen nach V. Rothmund⁸⁾ beim Auflösen in Quecksilber das elektromotorische Verhalten desselben nicht.

Erhitzt man nach V. Merz und W. Weith⁹⁾ Amalgame von Gold, Silber, Kupfer und anderen Metallen, so verdampft das ganze Quecksilber und es bleiben höchstens Spuren davon zurück.

Metalle, die in Quecksilber gelöst sind, zeigen eine erhöhte Oxydationsfähigkeit. Diese Eigenschaft wird zur Reinigung des Quecksilbers benutzt und zeigt sich besonders auffällig beim Aluminiumamalgam, welches trotz der Beständigkeit des Aluminiums an feuchter Luft leicht zersetzt wird.

Gold- und Silberamalgame.

Von **H. Leitmeier** (Wien).

Man kann unter den natürlichen Vorkommen von Amalgamen nach ihrer chemischen Zusammensetzung dreierlei Arten unterscheiden: Goldamalgame, Silberamalgame und Gold-Silberamalgame. Von diesen sind die Silberamalgame die weitaus häufigsten. Während in der Natur zwischen dem Hg und Ag sehr verschiedene Mischungsverhältnisse vorkommen und man in den natürlichen Silberamalgame keine bestimmten Verbindungen erblicken kann, ist für das Goldamalgame das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung möglich.

¹⁾ D. Mazzotto, Z. f. phys. Chem. **13**, 571 (1894).

²⁾ Th. W. Richards u. G. Shannon Forbes, Z. f. phys. Chem. **58**, 683 (1907).

³⁾ C. L. Weber, Wied. Ann. **31**, 243 (1887).

⁴⁾ A. Battelli, Atti dei Linc. [4] **4**, 19 (1887); Ann. d. Phys. Beibl. **12**, 269.

⁵⁾ F. Skaupy, Z. f. phys. Chem. **58**, 562 (1907).

⁶⁾ A. Overbeck u. J. Edler, Wied. Ann. **42**, 209 (1891).

⁷⁾ Th. W. Richards u. Schüler, Z. f. phys. Chem. **28**, 1 (1899); **72**, 129, 165 (1910).

⁸⁾ V. Rothmund, Z. f. phys. Chem. **15**, 7 (1894).

⁹⁾ V. Merz u. W. Weith, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 1438 (1881).

Goldamalgam.

Kristallisiert regulär.

Kristalle in deutlichen Formen nur an künstlich hergestelltem Amalgam. Dieses Amalgam ist ein in der Natur äußerst seltener Körper. Es besitzt gleich dem Silberamalgam keine bestimmte Zusammensetzung, sondern ist eine feste Lösung.

Analysen.

	1.	2.
Au	39,02	41,63
Hg.	60,98	58,37
	100,00	100,00

1. und 2. Zwischen Leder gepreßtes Amalgam von Mariposa in Californien; anal. Sonnenschein, Z. Dtsch. geol. Ges. **6**, 243 (1859).

Chemische Zusammensetzung.

Diese beiden Analysen ergeben ein Mischungsverhältnis Au_2Hg_3 . Da diese einzigen Analysen von einem und demselben Vorkommen stammen, ist diese Übereinstimmung nicht beweisend für die Existenz einer entsprechenden Verbindung. Allerdings besitzt das Ag-Au-Amalgam (S. 372) einen ähnlichen Goldgehalt, doch ist die Übereinstimmung, wenn man Hg, vertreten durch Ag annimmt, gering, so daß die Existenz einer natürlichen Verbindung Au_2Hg_3 , der 39,6 Ag und 60,4 Hg entsprechen würden, durch diese Vorkommen keinesfalls bewiesen. Neuere Untersuchungen sprechen allerdings für die Möglichkeit einer derartigen Verbindung.

Nach W. Guertler¹⁾ ist es wahrscheinlich, daß in der flüssigen Phase zwischen Au und Hg Verbindungen auftreten, während als einzige feste Phase nur feste Lösung von Quecksilber in Gold bis ungefähr 10% Hg auftritt. W. Guertler weist auf das Fehlen intermediärer Kristallarten hin. Er kommt zu dem Resultat, daß Gold in festem Quecksilber nur wenig löslich ist.

N. Parravano²⁾ schloß auf Grund von Versuchen über die Destillation von Quecksilber auf Gold und solchen über Verdampfung des Quecksilbers im Wasserstoffstrom auf die Existenz von mindestens zwei Verbindungen Au_2Hg_3 und Au_3Hg , die 39,66 und 74,73% Au enthalten. Das Zustandsdiagramm wurde durch thermische Untersuchungen bis zur Konzentration von 25% Au aufgestellt; es läßt sich aber bis zu einer Konzentration von ca. 75% Au ergänzen.

Später stellte N. Parravano und P. Jovanovich³⁾ fest, daß sich Quecksilber in Gold bis zu einer Konzentration von wenigstens 10% im festen Zustande löst, daß also außer den Verbindungen Au_2Hg_3 und Au_3Hg im Goldamalgam feste Lösungen von Quecksilber in Gold existieren, wie schon früher W. Guertler angenommen hat.

¹⁾ W. Guertler, Metallographie (Berlin 1912) I, 525.

²⁾ N. Parravano, Gazz. chim. It. **48**, II, 123 (1918) nach Chem. ZB. 1919, III, 40.

³⁾ N. Parravano u. P. Jovanovich, Gazz. chim. It. **49**, I, 1 nach Chem. ZB. 1919, III, 315.

Eigenschaften.

Das in der Natur vorkommende Goldamalgam ist häufig flüssig, bildet aber auch Körner und Kugeln, die meist weich und zerdrückbar sind. Nach Sonnenschein¹⁾ kann man nadelige Kristalle dadurch erhalten, daß man die Lösung an den Wänden der Gefäße langsam herunterfließen läßt, wobei sich Amalgam in festen Klumpen absondert, aus denen durch vorsichtiges Rütteln das überschüssige Quecksilber entfernt werden kann, so daß die nadeligen Kristalle allein übrig bleiben.

Die Kristalle haben einen quadratischen Querschnitt. Da Romé de l'Isle²⁾ auf künstlichem Wege quadratische Prismen erhielt, die aus kleinen Oktaedern bestanden, Henry³⁾ ähnliche vierseitige Prismen darstellte, dürften diese, wenigstens in gewissen Sinne als natürliche Kristalle zu bezeichnenden Vorkommen ebenfalls ähnlich gebaut sein.

Die auf künstlichem Wege in Kristallen erhaltenen Goldamalgame sind von oktaedrischem Habitus.

Die Farbe der natürlichen Kristalle ist gelblich, der Körner weiß.

Die Härte wurde von Ulrich⁴⁾ an künstlichen Kristallen, die nur wenig Hg enthielten, mit 3—4 angegeben.

Die Dichte des natürlichen Goldamalgams aus Mariposa wurde von Sonnenschein (An. 1 und 2) mit 15,47 angegeben.

Die elektrische Leitfähigkeit ist nach A. Mathiessen und C. Vogt,⁵⁾ wenn die Leitfähigkeit von Ag-Au-Legierung = 100 bei 0° ist, bei 13° ca.:

Teile Au auf 100 Hg	Leitfähigkeit
0,01	10,917
0,025	10,931
0,05	10,9465
0,1	10,9775
0,2	11,0315
0,5	11,3225
1,0	11,5715

Über Dampfspannung des Goldamalgams arbeiteten E. D. Eastman und J. H. Hildebrand.⁶⁾

G. Tammann⁷⁾ gab für die Gefrierpunkte der Goldamalgame folgende Werte:

In 100 g Hg gelöste Goldmenge	die dadurch entstandene Gefrierpunktserniedrigung von Hg
0,006	+ 0,1
0,012	+ 0,1
0,025	+ 0,2

Die hierbei erhaltenen Werte besitzen nur einen orientierenden Charakter. Im Anschluß an ihre Untersuchungen über die Verbindungen Au_3Hg_3

¹⁾ Sonnenschein, Z. Dtsch. geol. Ges. **6**, 243 (1854).

²⁾ Romé de l'Isle, Cristallographie 1873, I, 419.

³⁾ Henry, Phil. Mag. **2**, 458 (1855).

⁴⁾ Ulrich, Mineral. Victoria 1866, 82.

⁵⁾ A. Mathiessen u. C. Vogt, Phil. Mag. **23**, 171 (1862); auch Pogg. Ann. **116**, 376 (1862).

⁶⁾ E. D. Eastman u. J. H. Hildebrand, Am. Journ. Chem. Soc. **36**, 2020 (1914).

⁷⁾ G. Tammann, Z. f. phys. Chem. **3**, 445 (1889).

und Au_3Hg haben N. Parravano und P. Jovanovich¹⁾ die elektrische Leitfähigkeit goldreicher Goldamalgame untersucht und gefunden, daß die elektrische Leitfähigkeit des Goldes sich durch Zusatz von Quecksilber erniedrigt. Die Kurve ergibt den für feste Lösungen charakteristischen Verlauf.

Künstliche Darstellung.

Während Silber sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr unvollkommen mit Quecksilber legiert, vereint sich Gold mit Quecksilber bei jeder Temperatur, obwohl diese Vereinigung durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. Goldgegenstände, z. B. Ringe, werden beim Zusammenkommen mit Quecksilber sofort von einer weißen Schicht überzogen. Von der Löslichkeit geringer Mengen Goldes im Quecksilber wird beim Amalgamationsprozesse zur Gewinnung des natürlichen Goldes aus Sanden und Erzen praktischer Gebrauch gemacht (vgl. S. 236 in diesem Bande).

Über Darstellungsarten von Goldamalgame, namentlich von solchen, die arm an Gold sind, existiert eine reiche technische Literatur, die in technischen Handbüchern zu finden ist. Über Darstellungsarten von Amalgam, die nicht die Brauchbarkeit bei der praktischen Goldgewinnung zum Ziel haben, berichtete u. a. Knafel²⁾ und Th. Wilm.³⁾

Gelegentliche Bildung von Goldamalgame — in Kristallen — aus den Port Phillip Company Werken in Clunes (Victoria) berichtete Ulrich,⁴⁾ die sich nach 9—18 Monaten von mit Au gesättigtem Quecksilber bildeten. Dieses Amalgam war gegen Salpetersäure sehr widerstandsfähig, woraus Ulrich auf einen verhältnismäßig geringen Gehalt an Quecksilber schloß. Ähnliches fand Henry.⁵⁾

A. H. Chester⁶⁾ erhielt Kristalle durch Lösen von gefällttem Gold in Quecksilber und Entfernen des überschüssigen Hg durch Salpetersäure. Diese Amalgame enthielten nur ungefähr 6% Hg.

Vorkommen.

Nach B. Schmitz⁷⁾ ist das Goldamalgame in Californien, wenn auch in sehr geringen Mengen, doch auf vielen Golddistrikten zu finden. Von Mariposa beschrieb er es als flüssigen Körper. Nach der wenig klaren Beschreibung scheint es eine Art Neubildung zu sein, hängt aber nicht mit irgendwelcher Tätigkeit von Bergleuten zusammen. Es findet sich in Klüften des Grundgesteines 6—12 Fuß unter der Oberfläche. Sonnenschein⁸⁾ hat das Material analysiert (An. 1 und 2).

¹⁾ N. Parravano u. P. Jovanovich, Gazz. chim. It. **49**, 1. Nach Chem. ZB. 1919, III, 315.

²⁾ Knafel, Dinglers polytechn. Journ. **168**, 282.

³⁾ Th. Wilm, Z. anorg. Chem. **4**, 325 (1893).

⁴⁾ Ulrich, Miner. Victoria 1866, 82.

⁵⁾ Henry, Phil. Mag. **9**, 458 (1855).

⁶⁾ A. H. Chester, Am. Journ. [3] **16**, 29 (1878).

⁷⁾ B. Schmitz, Z. Dtsch. geol. Ges. **4**, 712 (1852).

⁸⁾ Sonnenschein, l. c.

Kolloide Goldamalgame.

C. Paal u. H. Steyer¹⁾ stellten auf verschiedene Weise Goldamalgame-hydrosolen dar: 1. Durch Schütteln von Goldhydrosolen mit metallischem Quecksilber. 2. Durch Einwirkung von Quecksilber auf Goldhydrosol in Ruhelage. Das auf diese Weise erhaltene Hydrosol wurde vorsichtig eingengt (zum Schlusse bei Zimmertemperatur im Vakuum) und so festes kolloides Goldamalgame erhalten, das dunkelbronzeschimmernde spröde Lamellen von der Farbe des Kaliumpermanganats bildete; es besaß das Verhältnis $\text{AuHg}_{0,77}$ entsprechend 39,81% Hg und 50,35% Au, daneben 9,84%. Es war in Wasser löslich. 3. Darstellung durch Mischen von Gold- und Quecksilberhydrosolen. Auch hier wurde Sol erhalten. 4. Darstellung durch Reduktion von Gold- und Quecksilberchloridlösungen in Gegenwart von Schutzkolloiden (protalbin- und lysalbinsaures Natrium).

Im weiteren Verlauf²⁾ ihrer Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß die so erhaltenen Gele noch nach 8 monatlichem Aufbewahren kolloid-löslich in Wasser waren. Es wurde auch bei einem Versuch, bei dem Luftzutritt vollkommen ausgeschlossen war, ein Goldamalgame erhalten, das während des Versuches als feiner Schlamm ausgeflockt war. Es entsprach der Zusammensetzung $\text{AuHg}_{0,9}$, entsprechend 49,16% Au, 45,52% Hg und 5,32% lysalbinsaurem Natrium (Schutzkolloid). Dieses Gel war irreversibel. Es wurde ein goldreicheres Amalgam, das weniger Schutzkolloid enthielt, dargestellt, das 72,37% Au, 25,12% Hg und 2,51% Lysalbinsäure (entsprechend $\text{AuHg}_{0,34}$) enthielt, das nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur unlöslich war. Beim Erwärmen der natronalkalischen Suspension entstand aber wieder Hydrosol. Durch weitere Versuche wurde gefunden, daß Hydrazin in höherem Maße Peptisation bewirkt, da feste kolloide Goldamalgame, die im Laufe der Zeit gegenüber Natronlauge und Ammoniak irreversibel waren, sich gegen Hydrazin reversibel verhielten.

Silberamalgame.

Kristallisiert regulär.

Synonyma: Arquerit, Bordosit,³⁾ Kongsbergit; Namengebung nach Fundorten.

Obwohl von mancher Seite für die verschiedenen natürlichen und künstlichen Amalgame von Quecksilber und Silber Formeln gegeben wurden, obwohl bei den Vorkommen in der Natur gewisse Mischungen durch häufigeres Auftreten begünstigt erscheinen, ist kein Grund vorhanden, für die natürlichen Vorkommen Verbindungen anzunehmen und an der Löslichkeit der beiden Elemente ineinander zu zweifeln, wenn auch durch Experimente das Bestehen von Verbindungen wahrscheinlich gemacht wurde. Formeln natürlicher Amalgame können daher nur als Angaben von Mischungsverhältnissen gewertet werden.

Im folgenden sollen die Analysen natürlicher Amalgame gegeben werden, dann soll die ziemlich spärliche Literatur über natürliche Amalgame behandelt werden; die künstliche Darstellung der verschiedenen Mischungsverhältnisse,

¹⁾ C. Paal u. H. Steyer, Koll.-Z. **23**, 145 (1918).

²⁾ Dieselben, ebenda **25**, 21 (1919).

³⁾ Bordosit wurde auch als Name für ein Chlorsilberquecksilber gebraucht.

die physikalischen und chemischen Eigenschaften solcher Produkte kann aber hier nur auszugsweise gebracht werden. Genauere Angaben der einschlägigen Literatur und mehr oder weniger kritische Behandlung dieses Körpers finden sich in den Handbüchern der anorganischen Chemie.

Analysenzusammenstellung.

Die Anordnung der Analysen erfolgte, vom Silber ausgehend, nach steigendem Quecksilbergehalt.

	1.	2.	3.	4.	5.
Ag	95,8	95,26	94,94	94,4	92,45
Hg	3,6	4,74	5,06	5,6	7,02
	99,4	100,00	100,00	100,0	99,47

1. Von Chile, ohne nähere Fundangabe; anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1888, I, 67. (Bestimmung durch Trennung in Form von Cyanüren).
2. Von Kongsberg; anal. F. Pisani, C. R. **75**, 1274 (1872).
3. Von ebenda; anal. wie oben.
4. Von Rodaito in Chile; anal. Silva bei F. Domeyko, Mineralogie. 3. Ausgabe, 359.
5. Von Kongsberg; anal. W. Flight, Proc. crist. soc. London 1882, 84. Referat Z. Kryst. **7**, 432.

	6.	7.	8.	9.	10.
Ag	86,5	86,3	86,15	83,3	80,07
Au	—	—	—	Spur	—
Pt	—	—	—	Spur	—
Fe	—	—	—	Spur	—
Cu	—	—	—	0,2	—
Pb	—	—	—	0,4	—
Hg	13,5	13,7	11,90	11,0	19,93
SiO ₂	—	—	0,45	—	—
	100,0	100,0	98,50	94,9	100,00

6. Von Arqueros; anal. F. Domeyko, Ann. mines **20**, 268 (1841).
7. Von Kongsberg; wie An. 2.
8. Vom Vital Creek (Brit. Columbien); anal. Hanks bei J. D. Dana, Mineralog. 3. Append. 1882, 4.
9. Von ebenda; anal. Riotte u. Leckhardt bei Hoffmann, Ann. Rep. Geol. Surv. Can. **6**, 26 (1892—1893).
10. Von der Cordillere zwischen Huasco und Copiapó (Chile); anal. L. Darapsky, N. JB. Min. etc. 1888, I, 67. (Hg) aus der Differenz bestimmt.

	11.	12.	13.	14.	15.
δ	—	—	10,05	—	11,10
Ag	79,4	75,90	73,39	71,94	71,69
Hg	20,6	23,06	18,34	15,73	26,15
As	—	—	Spur	—	Spur
Sb	—	—	8,27	—	12,16
Rückstand	—	—	—	3,77	—
	100,0	98,96	100,00	91,44	100,00 ¹⁾

11. Vom gleichen Fundorte, wie Nr. 10; anal. F. Domeyko, Mineralogía. 3. Ausgabe, S. 369 (Hg aus der Differenz).

¹⁾ Wohl ein Druckfehler in den Angaben, vielleicht statt 12,16 Sb nur 2,16?

12. Von Kongsberg; anal. W. Flight, Proc. cryst. London 1882, 84. Ref. Z. Kryst. **7**, 432.

13. Von Allemont; anal. A. H. Church, Ch. N. **29**, 199 (1874); Engineering and Mining Journ. 1874, Nr. 24. Ref. von C. v. Leonhard, N. JB. Min. etc. 1874, 715.

14. Vom gleichen Fundort, wie An. Nr. 10; anal. wie dort.

15. Von Allemont; anal. wie An. Nr. 13. Die Analyse führt ziemlich genau auf das Mischungsverhältnis Ag_5Hg .

	16.	17.	18.	19.	20.
Ag	69,21	65,1	63,15	56,70	53,52
Hg	30,76	34,9	36,85	43,27	13,18
Rückstand . .	—	—	—	—	2,03
	99,97	100,0	100,00	99,97	68,73

16. Von Bordos (Chile); anal. F. Domeyko, wie An. Nr. 11.

17. Von La Rosilla (Chile); anal. F. Domeyko; Ann. d. mines **2**, 123 (1862) und Min. S. 361.

18. Von der Grube Friedrichsseggen, zwischen Ems und Braubach (Nassau); anal. Zwanziger bei F. Sandberger, N. JB. Min. etc. 1884, I, 191; entspricht angenähert dem Mischungsverhältnis Ag_3Hg , das 61,8 Ag und 38,2 Hg verlangt.

19. Von ebenda; anal. Pufahl; Bg.- u. hütt. Z. **41**, Nr. 47 (1882). Die Zahl für Hg 43,27 ist das Mittel aus den 3 Bestimmungen: 42,47; 42,80; 44,49% Hg.

20. Wie Analyse Nr. 10 (die Analyse, die das Fehlende auch qualitativ nicht angibt, hat wenig Wert und des Analytikers Bemerkungen gegen F. Domeyko erscheinen auf Grund solcher Analysen völlig sinnlos).

	21.	22.	23.	24.	25.
Ag	53,3	50,15	46,30	43,6	36,0
Hg	46,7	49,26	51,12	56,4	64,0
Gangart . . .	—	—	2,03	—	—
	100,0	99,41	99,45	100,0	100,0

21. Von La Rosilla; anal. F. Domeyko, wie An. 17.

22. Im eisernen Hut eines Ganges am Semjonoff-Hügel, Nagolnij Krjasch im Donetz-Bassin (Rußland); anal. J. Samojloff, Material. zur Geol. Rußlands **23**, 1906. Ref. N. JB. Min. etc. 1907, II, 192. Die Analyse stimmt gut mit dem Mischungsverhältnis Ag_3Hg .

23. Von Sala (Schweden); anal. Th. Nordström, Geol. För. Förh. Stockholm **5**, 715 (1881).

24. Wie Analyse 21.

25. Von Landsberg bei Ober-Moschel in der bayrischen Pfalz; anal. M. H. Klaproth, Beiträge **1**, 1795, 183; entspricht ungefähr HgAg .

	26.	26a.	27.	28.	29.
δ	31,56	—	—	13,71	—
Ag	27,25	29,91	27,50	26,48	25,0
Hg	63,86	70,09	72,50	73,44	73,3
Zn	1,37	—	—	—	—
Cu	1,38	—	—	—	—
Fe	1,97	—	—	—	—
S	3,21 ¹⁾	—	—	—	—
Silicate . . .	0,96	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	99,92	98,3

26. Derbes Amalgam von Sala (Schweden); anal. R. Mauzelius bei Hj. Sjögren, Geol. För. Förh. 1900, 187; Z. Kryst. **36**, 192 (1902).

26a. Diese Analyse nach Abzug der Fremdbestandteile nur als Mischung von Ag und Hg berechnet. Entspricht ziemlich genau dem Mischungsverhältnis Ag_5Hg_6 .

¹⁾ Als Verlust.

27. Von Calanches bei Allemont (Frankreich); anal. Cordier, Journ. Mines **12**, 1 (1802). Entspricht angenähert Ag_2Hg_3 .

28. Erbsen- bis bohngroße Kristalle von Sala; anal. wie An. 26. Entspricht dem Mischungsverhältnis Ag_2Hg_3 .

29. Von Landsberg bei Ober-Moschel in der bayrischen Pfalz; anal. R. Heyer bei Crelles. Chem. Ann. **2**, 36, 1790; zitiert nach C. Hintze, Handb. d. Min. **1**, 325 (1904).

Zusammensetzung der Amalgame.

Gegen die Annahme bestimmter Verbindungen zwischen Ag und Hg wandte sich zuerst entschieden G. A. Kenngott.¹⁾

M. Berthelot²⁾ hat die Wärmemengen gemessen, die bei Bildung von Amalgam aus Silberblech und aus kristallisiertem Silber frei werden:

	Amalgam Hg + Ag	$\text{Hg}_2 + \text{Ag}$	$\text{Hg}_{11/6} + \text{Ag}$.
Silberblech . . .	+ 2,36	+ 1 53	+ 2,17 Cal.
Silberkristalle . .	+ 0,23	- 0,40	+ 0,24 Cal.

M. Berthelot hält Ag und Hg in allen Mengenverhältnissen für mischbar.

A. Ogg³⁾ fand, daß die Formel der mit flüssigem Quecksilber sich im Gleichgewicht befindlichen Verbindung Ag_3Hg_4 ist. In den Dampfdruckbestimmungen fand er eine Andeutung für die Verbindung AgHg. Es wurde

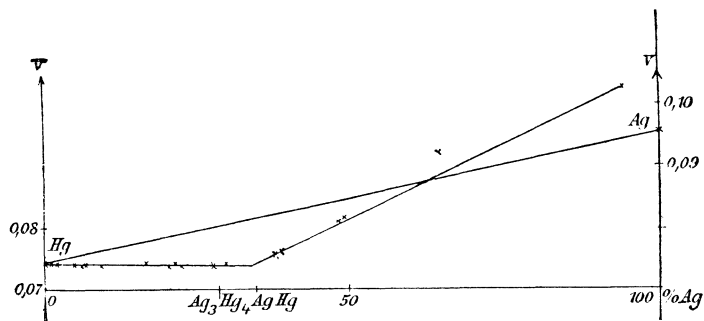


Fig. 34. Nach A. Ogg.

reines Hg und festes Amalgam nebeneinander im Vakuum verdampft. Die Eimerchen wurden alle Stunden herausgenommen und gewogen. Im Anfang war das Amalgam von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{Hg}_{4,98}$. Der Dampfdruck des Hg war etwas größer als der des Amalgams und blieb der gleiche, bis man zur Zusammensetzung Ag_3Hg_4 gelangte. Dort trat ein Knick in der (nebenstehenden) Kurve ein. Bei AgHg kam ebenfalls ein Knick zustande.

Für die Existenz von Hg_4Ag_3 sprachen Versuche A. Oggs, die das Gleichgewicht zwischen Ag und Hg, das mit Ag gesättigt war, in einem evakuierten Gefäße feststellte. In einem gut evakuierten Gefäß waren auf der einen Seite Quecksilber und Silber gesättigt, auf der anderen Seite ein Gefäß mit gewogener Menge feinen Ag-Pulvers.

Ag amalgamiert sich, und Hg destilliert so lange hinüber, bis beider Tension gleich geworden ist. 9 Versuche ergaben:

¹⁾ G. A. Kenngott, Übersicht d. min. Forsch. 1862–65, 275.

²⁾ M. Berthelot, C. R. **132**, 241; Chem. ZB. 1901, I, 606.

³⁾ A. Ogg, Z. f. phys. Chem. **27**, 301 (1898).

		Molekularverhältnis des Amalgams	
		Ag	Hg
Nach	5 Tagen	3	3,789
"	10 "	3	3,879
"	13 "	3	3,880
"	15 "	3	3,954
"	18 "	3	3,990
"	22 "	3	3,945
"	22 "	3	3,945
"	29 "	3	3,901
"	49 "	3	3,890

Diese Zahlen weisen auf die Mischung $\text{Ag}_3\text{-Hg}_4$ hin.

Das System Ag-Hg hat E. Maey¹⁾ bei seinen Untersuchungen über das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter

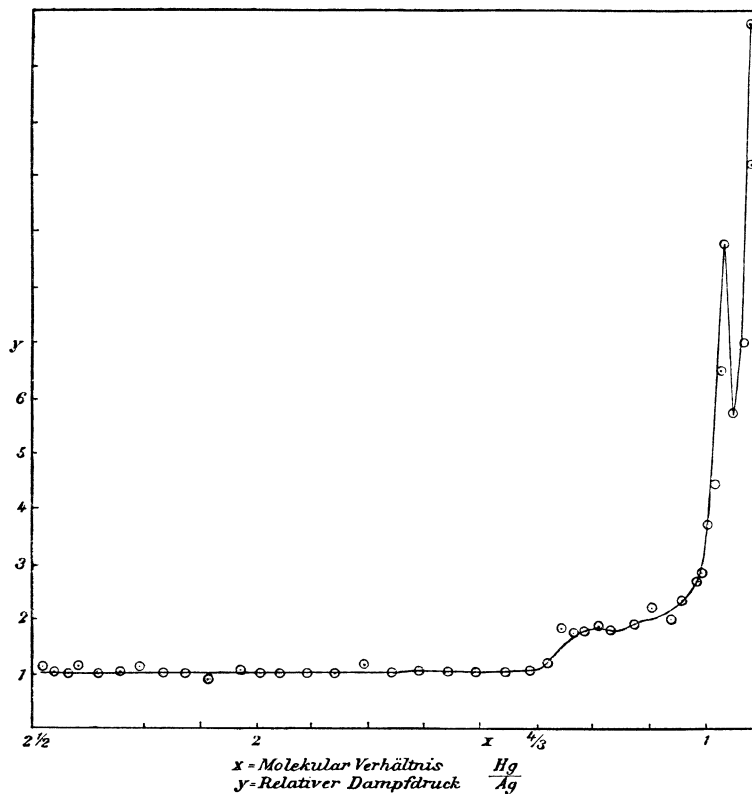


Fig. 35. Nach E. Maey.

den Metallegierungen durchforscht und fand, daß eine Verbindung HgAg angenommen werden müßte. Er stellte die Amalgame durch Auflösen von Silber in erwärmtem Quecksilber dar. Der Ag-Gehalt wurde durch Abdampfen des Hg bestimmt.

¹⁾ E. Maey, Z. f. phys. Chem. 50, 211 (1905).

Die nebenstehende Kurve des spez. Volumens ergibt einen deutlichen Knick bei AgHg (molekular). Den von A. Ogg gefundenen Knickpunkt bekam E. Maey nicht und er bestritt daher die Existenz von Ag_3Hg_4 , die A. Ogg annahm, und glaubt, daß man aus den von A. Ogg erhaltenen Zahlen an Stelle von Ag_3Hg_4 die Verbindung AgHg setzen könne. Aus weiteren Versuchen von W. Reinders¹⁾ zur Feststellung der chemischen Gleichgewichte zwischen den Hg-Amalgamen mit einer Lösung der Nitrate von Ag und Hg, bei allen Mischungsverhältnissen der beiden Elemente und der Nitrate, wurde auf die Existenz von den Verbindungen: Hg_3Ag_4 , Ag_3Hg_2 und Ag_3Hg geschlossen, hingegen AgHg nicht gefunden.

Über die Existenz von Hg_4Ag_3 arbeitete namentlich auch K. Bornemann²⁾ und R. A. Joyner.³⁾

Erhitzt man künstlich erhaltenes Amalgam auf Rotglut, so erhält man nach W. Ramsay⁴⁾ ein Amalgam von der Zusammensetzung HgAg .

Eigenschaften.

Die Kristalle der natürlichen Vorkommen sind gewöhnlich von dodekaedrischem Habitus. Häufig Körner, derbe Massen, oder auch nur Ausbildung als feiner Anflug.

Die Dichte, abhängig vom Mischungsverhältnis schwankt zwischen 13,7 und 19,1. Die Härte ist ungefähr 3, manchmal liegt sie etwas höher. Die Dichte des sehr silberreichen, Arquerit genannten Amalgams ist 10,8.

Die Farbe ist hell-silberweiß; ebenso die Strichfarbe.

Eigenschaften des künstlichen Amalgams. Die auf künstlichem Wege, z. B. in den Amalgamationshütten, erhaltenen Kristalle, werden anderen Systemen zugewiesen, trigonal und hexagonal. Sie sind öfters säulig entwickelt. Doch gehören auch sie mit größter Wahrscheinlichkeit dem regulären Systeme an. Amalgame mit niedrigem Ag-Gehalt (unter 10%) werden vielfach als breiige Massen beschrieben.

Für die Dichte der künstlichen Amalgame gibt Joule⁵⁾ die folgende Reihe an, wenn der Gehalt an Hg 200 beträgt:

Ag. . . .	105,2	230,4	311,6	212,8	586,6	522,8
δ	14,68	13,25	12,34	12,49	12,54	11,42

Über das spez. Volumen siehe im vorstehenden S. 368.

Leitfähigkeitsmessungen wurden nur an Amalgamen mit sehr wenig Ag ausgeführt (A. Mathiessen und C. Vogt,⁶⁾ C. L. Weber,⁷⁾ A. Battelli,⁸⁾ A. Reyes Calvo.⁹⁾

A. Mathiessen und C. Vogt erhielten für die Leitfähigkeit folgende Werte, wenn die Leitfähigkeit einer Ag-Au-Legierung bei $0^\circ = 100$ ist:

¹⁾ W. Reinders, Z. f. phys. Chem. **54**, 609 (1906).
²⁾ K. Bornemann, Metall. Z. **7**, 107 (1910).
³⁾ R. A. Joyner, Chem. ZB. 1911, I, 1110.
⁴⁾ W. Ramsay, Journ. chem. Soc. **55**, 533 (1889).
⁵⁾ Joule, Journ. chem. Soc. 1863, 378.
⁶⁾ A. Mathiessen u. C. Vogt, Phil. Mag. **23**, 171 (1862).
⁷⁾ C. L. Weber, Wiedemanns Ann. **23**, 470 (1884).
⁸⁾ A. Battelli, ebenda, Beiblätter **12**, 588 (1888).
⁹⁾ A. Reyes Calvo, Chem. ZB. 1910, II, 1870.

Teile Ag auf 100 Teile Hg	Leitfähigkeit
0,01	10,919
0,025	10,9265
0,05	10,948
0,1	10,984
0,2	11,048
0,5	11,200
1,0	11,5665

Die Temperatur betrug 13° ca.

C. L. Weber fand für Amalgam mit 0,25% Ag:

bei	den spez. Widerstand
17,2°	0,9948
18	0,9985
17,4	0,9976
17,6	1,0007
37,8	1,0188
39,8	1,0276
	mit 1% Ag.
16,1°	0,9811
16,3	0,9944
16,8	0,9970
18	0,9930
39,9	1,0137
43,3	1,0105

Der Widerstand bezogen auf Hg bei 18°.

In ähnlicher Weise, wie beim Goldamalgam (S. 363), haben N. Parravano und P. Jovanovich¹⁾ die Leitfähigkeit silberreicher Silberamalgame untersucht. Die Leitfähigkeit ändert sich nicht kontinuierlich, sondern die Kurve läßt zwei deutliche Zweige erkennen, von denen einer vom Ag bis 2% Hg 98% Ag reicht und dessen Verlauf auf feste Lösung deutet. Der zweite Ast reicht von 2% Hg bis 14% Hg und ist eine Gerade; dies ist charakteristisch für Legierungen, die aus zwei kristallinen Komponenten bestehen. Diese beiden Komponenten sind nach N. Parravano und P. Jovanovich die mit 2% Hg gesättigte feste Lösung und die Verbindung Ag₃Hg. Der Widerstand der Silberdrähte ließ sich nur bis zu einem Gehalt von 14% Hg messen.

An den Kristallen von der Salagrube in Schweden, die Kombinationen von {211}, {110}, {321}, {100} und {310} sind, haben die Flächen von {100} und {211} nach Beobachtungen von G. Flink²⁾ sehr starken Überzug von metallischem Quecksilber, der auf {110} fehlt. Reinigt man die Kristalle vom Quecksilber und fügt ihnen einen Stoß zu, so tritt von neuem der Hg-Überzug auf, der nach G. Flink aus dem Innern der Kristalle hervordringt. Es genügt also ein heftiger einseitiger Druck, um eine teilweise Entmischung hervorzubringen.

Über die Dampfspannung des Silberamalgame arbeitete E. D. Eastman und J. H. Hildebrand.³⁾

¹⁾ N. Parravano u. P. Jovanovich, Gazz. chimica ital. **49**, 6. Nach Chem. ZB. 1913, III, 314.

²⁾ G. Flink, Archiv f. Kemi, Min., Geol., **3**, 1 (1908); Z. Kryst. **48**, 527 (1911).

³⁾ L. D. Eastman u. J. H. Hildebrand, Am. Journ. Chem. Soc. **36**, 2020 (1914).

Künstliche Darstellung.

Während Gold und Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur Legierungen bilden, sind Amalgame von Ag und Hg bei gewöhnlicher Temperatur nicht direkt darstellbar. Bei höheren Temperaturen sind aber derartige Mischungen in mannigfacher Weise darstellbar. Beim einfachen Erwärmen von Hg und Ag in offenen Gefäßen kann man Amalgame mit bis 6% Ag erhalten.¹⁾ Nach Daniell²⁾ wird nach eintägigem Eintauchen einer Silberstange in Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur fast gar kein Quecksilber aufgenommen; das Mengenverhältnis ändert sich auch nach 6 Wochen nicht wesentlich; wenn man aber zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, so bilden sich reichlich Nadeln von Amalgam. Das geringe Lösen bei Zimmertemperatur hat auch A. Ogg³⁾ bestätigt. Ziemlich reich ist die Literatur über die Bildung von Amalgamen durch Einwirken von Hg auf Silbersulfide.⁴⁾ In verschiedenen Schmelzapparaten von Silberhütten und Münzanstalten wurden künstliche Amalgamkristalle beschrieben.

Amalgam in Form von Bäumchen, sog. Silberbäume, bildet sich beim Einbringen von Quecksilber in Lösungen von Silbernitrat, was schon Romé de L'Isle hervorhob. Die verschiedenen Amalgame bilden sich aus warmer und kalter Nitratlösung.

Über die zahlreichen Methoden, künstliches Amalgam zu erhalten, vgl. die Handbücher der Chemie.

Hier seien nur einige Analysen künstlicher Amalgame gegeben:

	1.	2.	3.	4.
Ag . . .	68,3	27,4	27	18,64
Hg . . .	31,7	72,6	73	81,36
	100,0	100,0	100	100,00

1. Sog. Silberbaum; anal. Hünefeld, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Pharm. **61**, 125 (1831).

2. Aus der Münze von Bordeaux, schöne Kristalle; anal. Dumas, C. R. **69**, 757 (1869).

3. Silberbaum; anal. Küstel, Bg.- u. hütt. Z. **21**, 39 (1862).

4. Silberbaum; anal. Dehne nach Gmelin-Kraut, Z. anorg. Chem. **3**, 999 (1875).

W. Reinders⁵⁾ hat bei seinen Versuchen (vgl. S. 369) eine Anzahl Amalgame hergestellt und die Mengenverhältnisse bestimmt. Bläuliche Nadeln, die durch Schütteln von gemengten Lösungen von Silbernitrat und Quecksilbernitrat, in denen $\frac{\text{AgNO}_3}{\text{NO}_3 + \text{HgNO}_3} \times 100 = 57$ bis 61 war, bei 25° durch 15 bis 20 Tage erhalten worden waren, ergaben Silberwerte:

42,87; 42,8; 42,85; 48,3; 43,1 % Ag.

Das Ag-Hg hatte sonach die beiläufige Zusammensetzung Hg₄Ag₃.

¹⁾ A. Feodoroff, Chem.-Ztg. **36**, 220 (1912).

²⁾ Daniell, Pogg. Ann. **20**, 260 (1870).

³⁾ A. Ogg, l. c.

⁴⁾ Vgl. z. B. K. O. Winkler, Die europäische Amalgamation der Silbererze. Freiberg 1848.

⁵⁾ W. Reinders, Z. f. phys. Chem. **54**, 616 ff. (1906).

Angenähert auf das Verhältnis Ag_3Hg_2 deutende Mischungen als feines graues Pulver wurde von W. Reinders durch Schütteln von Silber mit überschüssiger Silbernitratlösung erhalten. Es ergaben sich die Werte:

65,4; 62,7; 62,9; 60,0 % Ag.

Vorkommen.

Das Silberamalgame findet sich als Seltenheit auf Zinnober-Quecksilberlagerstätten und auf einigen Silberlagerstätten (Kongsberg, Atacama usw.). Die Paragenese ist die diesen Lagerstätten entsprechende. Viele Vorkommen wurden erst an Musealstücken festgestellt. Nach dem öfteren Zusammenkommen mit Chlorsilber dürfte das Amalgame den Oxydationszonen der Silberlagerstätten angehören.

Nach den Angaben von F. Domeyko¹⁾ wurde das Silberamalgame zwischen Huasco und Copiapó in den Chilenischen Cordilleren in einem 10 kg schweren Block gefunden (Analyse 11 und Analyse 10, 14 und 20 von L. Darapsky).

Über Silberamalgame aus der Grube Friedrichsseggen bei Oberlahnstein in Nassau, das mit Kupfer überzogen war (als gediegen Kupfer in die Sammlung eingereicht), berichtete F. Sandberger.²⁾ Es kommt dort zusammen mit Weißbleierz vor und F. Sandberger ist der Ansicht, daß Amalgame wie Carbonat aus Bleiglanz ausgeschieden wurde, der, wie Selenquecksilberblei, Quecksilber neben Blei und Silber enthalten hat. Allerdings vermochte F. Sandberger im Bleiglanz von der Grube Friedrichsseggen kein Quecksilber nachzuweisen und Fahlerz, das häufig Quecksilber enthält, fehlt auf dieser Grube.

Andere brauchbare Angaben über die Genesis des Amalgams scheinen nicht vorhanden zu sein.

Gold-Silber-Amalgame.

Es sind drei Vorkommen bekannt geworden, die verhältnismäßig silberarm sind.

Analysen.

	1.	2.	3.
δ	—	15,8	15,439
Ag	5,00	7,66	4,78
Au	38,39	84,01	34,23
Pt	—	—	0,12
Hg	57,40	7,06	60,57
Chromit	—	—	0,09
	100,79	98,73	99,79

1. Von Columbia, zusammen mit Platinerzen; anal. Schneider, Erdmanns Journ. f. prakt. Chem. **43**, 307 (1848).

2. Von ebenda, in gleicher Paragenese; anal. W. H. Seamon, Ch. N. **46**, 216 (1882).

3. Aus der Umgebung von Pleiari auf Borneo; anal. G. P. Tschernik, Trav. du Mus. Pierre le Gr. prés. l'Acad. d. St. Pétersb. **6**, 49 (1912); Z. Kryst. **55**, 190 (1915—1920).

¹⁾ F. Domeyko, Mineralogie 1879, 358.

²⁾ F. Sandberger, N. JB. Min. etc. 1884, I, 191.

Analyse 1 entspricht ungefähr dem Mischungsverhältnis $(\text{Au}, \text{Ag})_5\text{Hg}_6$.
 Für Analyse 3 gibt G. P. Tschernik die Formel $(\text{Au}_2.\text{Hg}_3)_2 + (\text{Hg}.\text{Ag})$.
Eigenschaften. Diese Amalgame bilden Klumpen und Körner von starkem Metallglanz. Während das Material der Analyse 1 und 3 rein weiß war, war das von Analyse 2 gelblich, wohl wegen des sehr hohen Goldgehaltes. Während 1 leicht zusammendrückbar war, gibt G. P. Tschernik von 3 an, daß es nicht weich ist, sondern spröde und deutlich muschligen Bruch zeigt.

An künstlichen Gold-Silber-Amalgamen hat Wehrle¹⁾ gefunden, daß wenn man in einer Lösung von 1 Teil Au auf 3200 Teile Quecksilber, die sich durch Leder durchpressen läßt, noch 8 Teile Ag auflöst und diese Lösung durch Leder preßt, 56,5 Teile Amalgam bleiben. Dieses Amalgam enthält 1 Teil Au auf 7,5 Teile Ag.

Montroydit (Quecksilberoxyd).

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

Rhombisch. $a : b : c = 0,6375 : 1 : 1,1977$ (W. T. Schaller). Z. Kryst. **43**, 470 (1907).

$a : b : c = 0,6397 : 1 : 1,1931$ (A.J.Moses), ebenda **39**, 3 (1903).

Analysen.

	1.	2.	3.
Hg	92,87	92,74	92,59
O	7,13	7,49	7,10
	100,00	100,23	100,00

1. Von Terlingua, in Brewster Co. (Texas), mit Kalkspat, gediegen Quecksilber und Terlinguait; anal. A. J. Moses, Am. Journ. **16**, 261 (1903).
2. Von ebenda; anal. W. F. Hillebrand, ebenda **24**, 269 (1907). Z. Kryst. **43**, 477 (1907).
3. Theoretische Zusammensetzung nach der Formel HgO .

Eigenschaften. Spaltbar vollkommen nach (010). Senkrecht zu dieser Fläche läßt sich ein Kristall in der Zone (010), (001) vollständig im Kreise biegen, ohne zu zerbrechen. Die Kristalle sind aber nicht elastisch, sondern zeigen eine gewisse Sprödigkeit; in anderen Richtungen, als in der genannten, zerbrechen die Kristalle. Natürlich gebogene Kristalle zeigten auch eine Spiraldrehung.

Härte 2—3. Dichte am roten Oxyd bestimmt 11,0 bis 11,3. Lebhaft glasglänzend, etwas diamantartig, durchsichtig bis durchscheinend, manchmal beinahe undurchsichtig. Farbe rot mit braunem Stich, derbe Stücke braun bis beinahe schwarz. Dickere Kristalle zeigen Pleochroismus, rötlich und gelblich, dünne Kristalle nicht pleochroitisch.

Ebene der optischen Achsen: die Spaltfläche. Ungefäher Brechungsquotient zirka 2. Siehe W. T. Schaller l. c.

Vor dem Lötrohre flüchtig, ohne zu schmelzen. Im Kölbchen Quecksilberspiegel. Sowohl in kalter Salpetersäure als auch Salzsäure löslich.

Synthese. Quecksilberoxyd ist scheinbar dimorph, indem ein rotes und gelbes vorkommen. Es wurde sogar Isomerie vermutet. Nach W. Ostwald²⁾

¹⁾ Wehrle, Ztschr. phys. Mat. **9**, 414 (1832); zitiert nach Gmelin-Kraut, Handb. anorg. Chem. **5**, 2, 1287.
²⁾ W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **17**, 103 (1895).

liegt jedoch nur ein Unterschied, wie bei kristallisiertem und gepulvertem Kaliumbichromat vor. Das gefällte Quecksilberoxyd ist gelb, das auf trockenem Wege erhaltene rot. R. Varet¹⁾ wies nach, daß beide Arten bei Lösung in verdünnter Cyanwasserstoffsäure gleiche Wärmetönung zeigen, was nach W. Ostwald zeigt, daß es sich nur um Verschiedenheit in der Teilchengröße handelt.

Durch Versuche von Thor Mark²⁾ wurde nachgewiesen, daß es sich nicht um verschiedene Arten handelt, da die freie Energie beider gleich ist. Beide Oxyde verhalten sich auch gleich bei der Einwirkung von Lösungen des Brom- und Jodkaliums. Entsprechende Versuche mit Natriumthiosulfat ergaben dasselbe Resultat.

Schoch³⁾ stellte gelbes Oxyd dar, welches durch Kochen mit Salzsäure oder Erhitzen über 250° in rotes umgewandelt wird. Indessen bestimmte A. Des Cloizeaux⁴⁾ Kristalle von orangegelber Farbe, durch längeres Erhitzen von Quecksilber an Luft erhalten, als monokline.

DIE ELEMENTE DER DRITTEN VERTIKALREIHE.

Von C. Doelter (Wien).

Es sind dies: Bor, Aluminium, welche als Mineralbildner wichtig sind, dann die seltenen Elemente: Scandium, Indium, Thallium. Dann reihen sich noch an: die Elemente der seltenen Erden.

Bor.

Dieses Element ist in den Mineralien ziemlich verbreitet. Außer im Sassolin und in dem Jeremejewit ($B_2O_3 \cdot Al_2O_3$) haben wir eine Anzahl von Boraten, deren Liste unten folgt (siehe bei Boraten).

Ferner kommt Bor in einer Anzahl von Silicaten vor, von welchen namentlich zu nennen sind: Turmalin, Dumortierit, Datolith, Axinit, Howlith. Ferner kommen Bor auch in kleinen Mengen im Vesuvian vor.

Reaktionen.

Am leichtesten wird Borsäure durch die charakteristische Grünfärbung der Gasflamme oder durch die Färbung der Alkoholflamme erkannt. Zu diesem Zwecke müssen die betreffenden Mineralien entweder durch Schwefelsäure oder bei Silicaten durch Zusammenschmelzen mit Fluorcalcium und Kaliumsulfat in löslichen Zustand versetzt werden. Die Lösung wird in einem Porzellantiegel mit Methylalkohol versetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Dann zündet man den Alkohol an und es tritt infolge von Bildung eines Borsäuremetallesters eine grüne Färbung auf.

Andere Reaktionen sind die mit Silbernitrat, welches in kalten Boraxlösungen eine weiße Fällung von Silbermetaborat veranlaßt.

Bariumchlorid gibt einen weißen Niederschlag von Bariummetaborat.

¹⁾ R. Varet, C. R. **170**, 222 (1895).

²⁾ W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. **18**, 159 (1895).

³⁾ Schoch, Am. Chem. Journ. **29**, 319 (1903).

⁴⁾ A. Des Cloizeaux, C. R. **70**, 830; Ann. chim. phys. **20**, 201 (1870).

Ferner ist die Färbung von Kurkumapapier zu erwähnen. Kurkumapapier in eine Lösung freier Borsäure getaucht, gibt beim Trocknen rotbraune Färbung. Befeuchtet man das rotbraune Papier mit Kali- oder Natronlauge, so wird es vorübergehend blauschwarz oder bei wenig Borsäure graublau.

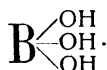
Man kann auch eine Lösung von Kurkumawurzeln in Alkohol verwenden, von welcher man einige Tropfen in eine Porzellanschale gibt, mit etwas Salzsäure versetzt und dann eindampft. Der Rückstand färbt sich rotbraun.

Sassolin (Borsäure.)

Von R. Nasini (Pisa).

Allgemeines.

Die Borsäure oder Orthoborsäure hat die Formel H_3BO_3 . Sie leitet sich vom Borsäureanhydrid B_2O_3 ab und man kann sie tatsächlich durch Auflösen von Anhydrid in Wasser darstellen, wie man auch von H_3BO_3 durch Erwärmung und Wasserabspaltung das Borsäureanhydrid erhalten kann. Die Konstitutionsformel der Borsäure wäre:



Die Borsäure wäre somit eine dreibasische Säure, doch kann man durch Neutralisation die Salze, welche dem Ersatz der drei Wasserstoffatome entsprechen würden, nicht erhalten. Bei höherer Temperatur aber kann man von Borsäureanhydrid und den Oxyden diese Salze erhalten, wie man auch die Borsäureester darstellen kann, in welchen die drei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind und dessen Molekulargewichte sehr gut bekannt sind. Die Formel H_3BO_3 ist also vollkommen gerechtfertigt, wenn auch die kryoskopischen und ebullioskopischen Versuche nur in dem Sinne einerseits entscheidend sind, daß man in den Säuren die Anwesenheit von B_2O_3 nicht annehmen kann, sondern die Frage noch offen wäre, ob man die Anwesenheit von H_3BO_3 oder HBO_2 annehmen soll: andererseits kann man aber die Dampfdichte von H_3BO_3 nicht bestimmen, weil die Borsäure beim Erhitzen Wasser so lange verliert, bis sie auf B_2O_3 reduziert ist.

Die Borsäure findet sich in der Natur, abgesehen vom Pflanzenreiche, gelöst in vielen Gewässern, so auch im Meerwasser. Hauptsächlich reich sind die Grundwässer der Gegenden der Soffioni von Toskana, wo sie sich auch in großen Mengen in den aus dem Boden aufsteigenden Dämpfen findet. Auch in anderen Gegenden, wo sich Analoges kundtut, findet sich Borsäure. In festem Zustande kommt sie in der Natur in der Nähe von manchen vulkanischen Erscheinungen vor, wie auch im Boden der Soffionen, und bildet jenes Mineral, das Sassolin benannt wird. Die Borsäure wird gewonnen aus den Dämpfen, aus dem Wasser, das sie gelöst enthält, und durch Zersetzung mancher natürlich vorkommender Borate, wie Tinkal, Boronatrocalcit, Pandermit, Staßfurtit. Eine Zeitlang wurde alle Borsäure von den Fabriken der Toskana erhalten, jetzt gewinnt man sie auch durch Zersetzung der Borate. Die Borsäure wird in vielen und mannigfaltigen Industrien verwendet: große Mengen verwendet man für die Darstellung der Borate, unter welchen die größte technische Bedeutung der Borax oder Natriumtetraborat besitzt. Reine Bor-

säure kann man aus der natürlichen durch wiederholte Umkristallisation gewinnen oder man kann sie auch darstellen durch Zerlegung von Borax mit Salz- oder Schwefelsäure und wiederholte Umkristallisation der erhaltenen Säure. Hinzufügung der Lösungen von manchen organischen Substanzen verhindert die Kristallisation und man bekommt so breite, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Blättchen, eine für manche Zwecke sehr geschätzte Abart.

Wir werden über die Eigenschaften der Borsäure sprechen, über ihre physikalischen Konstanten, ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf, dann über ihre Anwesenheit in der Natur, in dem Dampf der Soffionen, über die Substanzen, welche in ihnen die Borsäure begleiten und über ihre wahrscheinliche Genesis; endlich werden wir in großen Zügen über die Industrie der Borsäure sprechen, welche man aus Soffionen und borhaltigen Lagonen gewinnt.

Geschichte, natürlicher Zustand, Kristallisation.

Die Orthoborsäure $B(OH)_3$ wurde zum ersten Male von W. Homberg im Jahre 1702 erhalten und wurde Sedativsalz oder Sedativsalz von W. Homberg genannt. W. Homberg erhielt sie vom Borax mittels Schwefelsäure. Später zeigte N. Lemery, daß man an Stelle der Schwefelsäure eine beliebige Mineralsäure gebrauchen könne.

Theodor Baron zeigte als erster im Jahre 1747, daß der Borax eine Verbindung des Natriums mit dem Sedativsalz sei und W. K. Scheele erkannte die saure Natur, weshalb die Verbindung den Namen Borsäure oder Boraxsäure erhielt. Im Jahre 1777 entdeckte der Direktor der Apotheke des Großherzogs von Toskana Leopold I, Franz Höfer¹⁾ aus Köln, die Anwesenheit des Sedativsalzes von W. Homberg im Wasser des „Lagone“ Cerchiaio in Monterotondo. Etwas später fand er es im Wasser von andern Lagonen und gab ihm den Namen natürliches Sedativsalz oder Sedativsalz von Toskana oder etruskisches. Franz Höfer zeigte, daß es sich in Alkohol löst und die Flamme grün färbt und hob noch andere Eigenschaften hervor. A. L. Lavoisier nahm an, daß es eine Sauerstoffsäure sei; J. J. Berzelius²⁾ gab dem Anhydrid zuerst die Formel BO_2 , dann die Formel BO_3 . A. Avogadro³⁾ nahm aus der Dampfdichte von BFl_3 die jetzt geltende Formel B_2O_3 an.

Die Borsäure ist in der Natur sehr verbreitet im Pflanzenreich⁴⁾ und kommt auch in sehr vielen Mineralwässern vor. Die von Salsomaggiore in Italien können bis zu 3⁰/₀₀ enthalten.⁵⁾

In festem Zustande ist sie sehr häufig in vulkanischen Gegenden mit andern Produkten. Am häufigsten findet man sie in Gegenden, aus welchen die Soffioni aufsteigen, und bildet das Mineral, Sassolin genannt. Der Sassolin kristallisiert im monoklinen System und wird für isomorph oder teilweise homöomorph mit der Hydrargillit $Al(OH)_3$ gehalten. Den Namen verdankt er

¹⁾ Franz Höfer, Memoria sopra il sale sedativo della Toscana e del borace che se ne forma (Florenz 1777).

²⁾ J. J. Berzelius, Nouveau système de Minéralogie (Paris 1819), 101, 193; Essai sur la théorie des proportions chim. 1819, 126.

³⁾ A. Avogadro, Memorie della Reale Accad. delle Scienze di Torino **26**, 1—162 (1821).

⁴⁾ Übersicht über das Vorkommen von H_3BO_3 im Pflanzenreiche: E. Hotter (Landw. Versuchsstat.), **37**, 437; Chem. ZB. 1890, II, 316.

⁵⁾ R. Nasini u. C. Porlezza, R. Acc. d. Linc. **21** [5], 2. sem. 379 (1912).

dem Orte Sasso in der Maremma Toskana, wo er von Paul Mascagni¹⁾ zum ersten Male gefunden wurde. Er tritt in Kristallblättchen mit Perlmutterglanz auf, fettig anzufühlen, von weißer Farbe oder in kleinen prismatischen Kristallen pseudo-hexagonal oder nadelförmig auf, manchmal gelblich durch Beimengung von Schwefel, wie in Vulcano. Die unter dem Mikroskope beobachteten Blättchen scheinen hexagonal und bedeckt zu sein, mit ebenen Winkeln sehr nahe bei 120°. Er findet sich in der Nähe der Soffionen und in vulkanischen Gegenden in Krusten abgelagert, in Gruppierungen von kleinen Kristallen.²⁾ Triklines System³⁾:

$$a : b : c \\ 1,7239 : 1 : 0,9228 \\ \alpha \quad \beta \quad \gamma \\ 92^\circ 30' \quad 104^\circ 25' \quad 89^\circ 49'.$$

Härte: 3 (C = 10).⁴⁾

Das spezifische Gewicht ist nach R. Kirwan 1,479, nach F. Stolba⁵⁾ 1,4347 bei 15° und nach A. Ditte⁶⁾

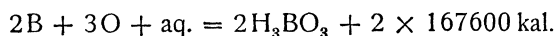
0°	12°	14°	60°	80°
1,5463	1,5172	1,5128	1,4165	1,3828

Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 12° u. 60° ist 0,0015429, zwischen 12° u. 80° ist 0,0014785. Die spezifische Wärme ist 0,3535 (A. Ditte).

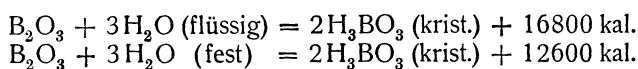
Das spezifische Gewicht nach der Hypothese berechnet, daß H₃BO₃ aus B₂O₃ und festem Wasser entstehe, wäre 1,3003 (A. Ditte).

Thermische Größen.

Bildungswärme aus den Elementen⁷⁾:



Bildungswärme aus dem Borsäureanhydrid⁸⁾:



Lösungswärme: 2H₃BO₃ (krist.) Wasser 800 Mol. Lösungswärme für 1 g Molekül der Substanz: - 10790 kal.⁹⁾

Neutralisationswärme: n = Anzahl der NaOH-Moleküle. Q -Borsäure bezogen auf H₂B₂O₄. m = Anzahl Borsäuremoleküle.¹⁰⁾

¹⁾ Paul Mascagni, Commentario sui lagoni del Senese e del Volterrano (Siena 1779).

²⁾ Siehe G. d'Achiardi, Annali delle Università toscane **23**, 1 (Pisa 1900).

³⁾ K. Haushofer, Z. Kryst. **9**, 77 (1884).

⁴⁾ F. Auerbach in A. Winkelmann, Handb. d. Phys. **1**, I, 860 (Leipzig 1908). — Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen 1912, 57.

⁵⁾ F. Stolba, Journ. prakt. Chem. **90**, 457 (1863); Chem. ZB. 1864, 640; Jahresber. 1863, 667.

⁶⁾ A. Ditte, C. R. **85**, 1069 (1877); Ann. chim. phys. [5] **13**, 67 (1878); Jahresber. 1877, 234.

⁷⁾ G. Troost u. P. Hautefeuille, C. R. **70**, 185 (1870); Ann. chim. phys. [5] **9**, 73 (1876).

⁸⁾ M. Berthelot, C. R. **85**, 1069 (1877); Ann. chim. phys. [5] **13**, 67 (1878).

⁹⁾ J. Thomsen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 710 (1873); Jahresber. 1873, 68.

¹⁰⁾ J. Thomsen, Thermo-Chemistry, Longmans, Green and Co. (London 1908), 98.

n	n NaOH Aq., Q Aq.	m	NaOH Aq., m Q Aq.
$\frac{1}{3}$	4,524	$\frac{1}{6}$	3,440
$\frac{1}{2}$	6,434	$\frac{1}{3}$	6,820
1	11,101	$\frac{1}{2}$	10,005
$\frac{6}{5}$	12,855	$\frac{2}{3}$	10,307
$\frac{3}{2}$	15,460	$\frac{5}{6}$	10,696
2	20,010	1	11,101
3	20,460	2	12,869
6	20,640	3	13,573

Bei der Neutralisation mit NH_3 : (11440—37,8 t) kal.¹⁾

Tension von H_3BO_3 ²⁾

t	20°	43,5°	66°	79°	100°	128°
mm	2	5	16	30	60	242

Löslichkeit in Wasser. Es gibt verschiedene Bestimmungen über die Löslichkeit der Borsäure in Wasser. Die ersten, welche sie bestimmten, waren P. Brandes und C. Firnhaber im Jahre 1824.³⁾ Im Jahre 1878 machte A. Ditte⁴⁾ sehr ausführliche Bestimmungen, welche Größen gewöhnlich in den Abhandlungen angeführt werden und als Regel gelten. Diese Größen sind folgende:

Temperatur	Gramm H_3BO_3 für 100 g	
	Wasser	Lösung
0°	1,95	1,91
10	2,70	2,63
20	4,00	3,85
25	4,7	4,49
30	5,4	5,12
40	7,0	6,54
50	8,8	8,09
60	11,0	9,91
80	16,8	14,38
100	27,5	21,57

In der letzten Zeit machten abgesonderte Bestimmungen W. Herz und M. Knoch,⁵⁾ welche fanden, daß sich in 100 cm³ Lösung bei

13°	3,845 g
20°	4,909 g
25°	5,593 g
26°	5,637 g Borsäure auflösen.

Eine weitere Bestimmung verdanken wir F. Auerbach⁶⁾ (5,586 g in 100 cm³ Lösung bei 25°) und eine andere von Mac Lauchlan in der Arbeit F. Auerbachs angeführt (5,48 g in 100 cm³ Lösung bei 25°). Endlich gibt es noch eine

¹⁾ H. Lundén, Journ. chim. phys. **5**, 576 (1907).

²⁾ H. Lescour, Ann. chim. phys. [6] **19**, 43; Chem. ZB. 1890, I, 306.

³⁾ P. Brandes u. C. Firnhaber, Arch. d. Pharm. **7**, 50; C. R. **85**, 1069 (1877).

⁴⁾ A. Ditte, C. R. **85**, 1069 (1877).

⁵⁾ M. Knoch, Z. anorg. Chem. **41**, 319 (1904); Chem. ZB. 1904, II, 1183.

⁶⁾ F. Auerbach, Z. anorg. Chem. **37**, 353 (1903); Chem. ZB. 1904, I, 147 u. 495.

Bestimmung von P. Bogdan, der fand, daß sich bei 25° in 100 cm³ 5,753 g Borsäure sich auflösen. Die allerletzten Bestimmungen verdanken wir R. Nasini und F. Ageno.¹⁾ Sie wandten reinste Borsäure an und die Bestimmungen wurden im Apparate von K. Goldschmidt, in der Form, die ihm J. H. van't Hoff gab, ausgeführt. Jedes Resultat der folgenden Tabelle ist das Mittel von mehreren untereinander stimmenden Bestimmungen.

Temperatur	Gramm H ₃ BO ₃ in 100 g Lösung
0 °	2,59
12,2	3,69
21	4,90
31	6,44
40	8,02
50	10,35
60	12,90
69,5	15,58
80	19,11
90	23,30
99,5	28,10

Übereinstimmende Werte mit den obigen werden auch von U. Sborgi und Mitarbeitern erhalten. Die Abhandlung ist kürzlich veröffentlicht worden in „Memorie Accademia Lincei“. Auch die Löslichkeiten wurden bestimmt und dafür die Werte gefunden:

10°	35°	45°
3,47	7,22	9,36

R. Nasini und F. Ageno bestimmten auch die Löslichkeit bei höheren Temperaturen als 100° nach der Methode von A. Etard, indem sie die Lösungen der Säure in geschlossenen Röhren, in schiefen Winkel gebogen, in einem Trockenschranke von konstanter Temperatur erhitzen.

Temperatur	Gramm H ₃ BO ₃ in 100 g Lösung
108°	36,7
115	45,0
120	52,4

Bei Temperaturen höher als 120° greift die Borsäure das Glas sehr stark an. Die Lösungskurve ist folgende: sie ist gleichmäßig und zeigt keine merklichen Abweichungen in der Nähe des Punkts, wo die Umwandlung der Metaborsäure eintreten sollte (107—108°). Man kann nur sagen, daß mit zunehmender Temperatur die Kurve schneller steigt (Fig. 36).

Es ist nicht möglich, wegen der schnellen Steigung der Kurve, die Löslichkeit der Borsäure zwischen 0° und 100° genau wiederzugeben mit einem einzigen Ausdrucke, der nur die Quadrate der Temperatur enthalte, also mit einem Ausdrucke mit drei Konstanten; trotzdem zeigt folgende Gleichung mit einer genügenden Annäherung die Unterschiede der Löslichkeit für die Temperaturen zwischen 0° und 100° und erlaubt leicht die Löslichkeit zu berechnen mit einer Annäherung nicht geringer als 0,2—0,4 für die Werte der Löslichkeit selbst.

$$S = 2,59 + 0,0622 t + 0,00188 t^2.$$

¹⁾ F. Ageno, Z. f. phys. Chem. 69, 485 (1909); Gazz. Chim. It. 41, 1 (1911).

In der Praxis sind drei Kurven vorzuziehen, mit welchen die berechneten und gefundenen Werte fast vollkommen zusammenfallen und sehr leicht zu berechnen sind:

$$\text{(zwischen } 0^{\circ} \text{ und } 70^{\circ}\text{): } S = 2,60 + 0,072713 t + 0,001649 t^2$$

$$\text{(" } 70^{\circ} \text{ " } 100^{\circ}\text{): } S = 15,77 + 0,2872 (t - 70) + 0,004667 (t - 70)^2$$

$$\text{(" } 100^{\circ} \text{ " } 120^{\circ}\text{): } S = 28,6 + 0,8942 (t - 100) + 0,0148 (t - 100)^2.$$

Tensionsverminderung des Wasserdampfs durch H_3BO_3 bei 100° (G. Tammann).¹⁾

g H_3BO_3	5,25	11,21	13,11	20,01	27,36
mm	10,2	23,1	26,3	41,0	56,1

Dampfdruck der Lösungen nach F. W. Skirrow bei $92,8^{\circ}$.²⁾

21,7	23	42,8	42,3	44	67,5	80,7	96	143	146	152	162	172
579,5	580	578	575	577	572	570	571	566	566	564	562	561

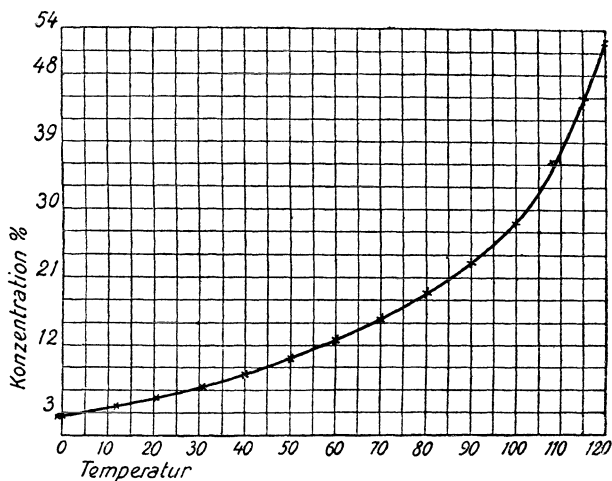


Fig. 36.

Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Borsäure löst sich leicht in vielen organischen Verbindungen, hauptsächlich in den Alkoholen, so in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Glycerin, sowie im wäßrigen Äther und in einigen Ölen. Bezüglich der Löslichkeit der Borsäure in Alkoholwassertmischungen, in Lösungen, die Säuren enthalten, sowie in Boraxlösungen usw. usw. siehe Gmelin-Krauts Handbuch 7. Aufl. Bd. I, S. 421 ff.

Molekulargewicht, Gefrier- und Siedepunkt der Borsäurelösungen. Die kryoskopischen Bestimmungen in Wasser führen übereinstimmend zur Formel H_3BO_3 . So fand S. Arrhenius³⁾:

¹⁾ G. Tammann, Mem. de l'Acad. Pétersbourg [7] 35; Jahresber. 1887, 186. — Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen 1912, 415.

²⁾ F. W. Skirrow, Z. f. phys. Chem. 37, 84 (1901); Chem. ZB. 1901, I, 1306.

³⁾ S. Arrhenius, Z. f. phys. Chem. 2, 495 (1888); Jahresber. 1888, 311.

g in 100 ccm	Mol per l	Gefrierpunkt	Molekularniedrigung	i
0,41	0,066	0,129	1,95	1,03
1,024	0,165	0,318	1,93	1,02
1,706	0,274	0,532	1,93	1,02

und L. Kahlenberg und O. Schreiner.¹⁾

V	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekulargewicht (Berechnet 62)
4	0,489	59,7
6	0,327	59,5
8	0,247	59,1

F. Guthrie²⁾ fand den kryohydratischen Punkt bei $-0,70^{\circ}$. R. Nasini und F. Ageno fanden ihn bei $-0,76^{\circ}$. Die entsprechende Konzentration berechnet man mit 2,27 g für 100 g Lösung und daraus geht hervor, daß auch im kryohydratischen Punkte die Borsäure das normale Molekulargewicht hat. Über den Siedepunkt von wäßrigen Borsäurelösungen liegen verschiedene Bestimmungen vor, welche wir hier anführen: die allerletzten sind von R. Nasini und F. Ageno ausgeführt.

Alle führen zur einfachsten Formel, auch die konzentriertesten.

g anhydrische Substanz in 100 g Wasser	Siede- punkts- erhöhung	g Mol in 1000 g Wasser	Molekular- Siedepunkts- erhöhung	Beobachter
2,35	0,186°	0,379	0,49°	E. Beckmann, Z. f. phys. Chem. 8 , 227 (1891); 40 , 153 (1902)
5,62	0,45	0,907	0,50	
8,03	0,640	1,294	0,494	W. Landsberger, Z. anorg. Chem. 17 , 434, 450 (1898)
10,92	0,900	1,761	0,54	E. Beckmann, Z. f. phys. Chem. 21 , 254 (1896)
17,27	1,390	2,785	0,499	E. Beckmann, Z. f. phys. Chem. 8 , 227 (1891)
26,50	2,13	4,27	0,50	L. Kahlenberg, J. phys. Chem. 5 , 378 (1901)
36,41	3,01	5,87	0,51	

R. Nasini und F. Ageno.

Konzentration	Δ	$M = 5,11 \frac{c}{\Delta}$
2,06	0,16	65,76
2,286	0,19	61,50
4,083	0,32	65,2
7,693	0,61	64,5
9,40	0,77	62,0
13,34	1,035	65,86
15,65	1,26	63,2
21,5	1,785	61,58
22,38	1,90	62,72
30,15	2,27	65,0
gesättigt (mit fester Phase)	3,09	—

¹⁾ L. Kahlenberg u. O. Schreiner, Z. f. phys. Chem. **20**, 547 (1896); Chem. ZB. 1896, II, 882.

²⁾ F. Guthrie, Phil. Mag. [5] **6**, 35 (1878); Jahresber. 1878, 56.

Auch vom Verteilungskoeffizienten der Borsäure in Wasser-Amylalkohol folgert man, daß in den wäßrigen Lösungen nur HBO_2 oder H_3BO_3 existieren. Zur Unterscheidung, welche von beiden, fehlt jeder Grund.

Elektrische Leitfähigkeit von Borsäurelösungen und ihre Energie. Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure. Die elektrische Leitfähigkeit ihrer Lösungen bei 18° ist nach O. Bock folgende¹⁾:

Gewicht %	Gr. Äquiv. im Liter	δ	104 k_{18}	Temperatur- koeffizient
0,776	0,377	1,0029	0,022	0,0231
1,92	0,936	73	0,11	0,0143
2,88	1,409	109	0,21	0,0119
3,612	1,771	131	0,31	0,0075

J. Walker²⁾ untersuchte verdünnte Lösungen und fand

Anzahl l in welchen 1 Mol enthalten ist	Molekulare Leitfähigkeit	γ	Dissoziations- konstante bei 18°
11,1	0,0450	$1,37 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-9}$
22,2	0,636	1,94	1,69
33,3	0,783	2,39	1,71
44,4	0,891	2,72	1,66

Bezüglich ihrer Energie würde die Borsäure zwischen H_2S und HCN stehen. So bei 18° fand J. Walker

Säure	$x \times 10^{-10}$
Kohlensäure ($\text{H} \cdot \text{HCO}_3'$)	3040
Schwefelwasserstoff ($\text{H} \cdot \text{HS}'$)	570
Borsäure ($\text{H} \cdot \text{H}_3\text{BO}_3'$)	17
Blausäure ($\text{H} \cdot \text{CN}'$)	13
Phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}' \cdot \text{H}$)	1,3

Nach H. Lundén³⁾ aus der Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung des Natrium- und Ammoniumsalses berechnet sich bei:

t°	15 ^o	25 ^o	40 ^o
$k_a \times 10^{-10}$	5,48	6,62	8,49

Die elektrische Leitfähigkeit von wäßrigen Borsäurelösungen steigt mit dem Hinzufügen von Mannit, Dulcit, Erythrit.⁴⁾

Borsäure erhöht auch in beträchtlichem Maße das optische Drehungsvermögen von Mannit. Alle diese Faktoren stehen im Zusammenhange mit der Bildung von Molekülkomplexen.⁵⁾

Die Dissoziationskonstante der Borsäure entspricht einer binären Zersetzung in den Ionen H' und $\text{H}_2\text{BO}_3'$ (bei der Metaborsäure H' und BO_2'). Theoretisch

¹⁾ O. Bock, Wied. Ann. **30**, 631 (1887); Jahresber. 1887, 303.

²⁾ J. Walker, Journ. chem. Soc. **77**, 5 (1900); Z. f. phys. Chem. **32**, 137 (1900).

³⁾ H. Lundén, Journ. de Chim.-Phys. **5**, 574 (1907).

⁴⁾ G. Magnanini, R. Acc. d. Linc. **6**, 457 (1890); Gazz. chim. It. **20**, 448 (1890).

⁵⁾ G. Magnanini, Gazz. chim. It. **20**, 453 (1890); siehe auch H. Grossmann u. L. Wienecke, Z. f. phys. Chem. **54**, 385 (1906).

könnte die Borsäure 3H in Lösung senden, jedoch schon die erste Dissoziation ist sehr schwach. Wie allgemein bekannt, sind die H der mehrbasischen Säuren in den nachträglichen Stadien der Dissoziation immer in geringer Anzahl. Praktisch zeigt also die Borsäure ihre Tribasizität nicht und trisubstituierte Salze hat man in einer wäßrigen Lösung nicht und schon die monosubstituierten sind merklich hydrolytisch gespalten. Orthoborate kann man auf pyrochemischem Wege erhalten.¹⁾ Trotzdem die Borsäure schwächer ist als Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, kann sie Sulfide und Carbonate in der Wärme zersetzen, im Zusammenhang mit der Flüchtigkeit von H₂S und CO₂.²⁾

Die Beweglichkeit des Anions H₂BO₃' ist nach H. Lundén:

bei 15°	25°	40°
29,0	36,8	49,7

$$\lambda_{\infty} \text{ (für H}_3\text{BO}_3) = 18,5 + 0,6471 t + 0,00328 t.$$

Spezifisches Brechungsvermögen von Borsäurelösungen nach P. Bedson und W. C. Williams.³⁾ Eigentlich beziehen sich die Größen auf Borsäureanhydrid; da aber die Borsäure in Lösung ist, so entsprechen sie der Säure, nicht dem Anhydrid.

% in B ₂ O ₃ in der wäßrigen Lösung	<i>t</i>	δ_4	α	β	γ	<i>A</i>	$\frac{A-1}{\delta}$
1,93	20°	1,0111	1,33345	1,33938	1,34250	1,32641	0,2383
1,932	20	1,0109	1,33349	1,33937	1,34255	1,32642	0,2383
1,68	20	1,0096	1,33365	1,33958	1,34277	1,32656	0,2560

Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen. Aufkochen von gesättigten Lösungen. Die Borsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig; natürlich handelt es sich nicht um mechanische Überführung, sondern um wahre Flüchtigkeit. Wahrscheinlich geht sie im Dampfe eine Verbindung mit Wasser ein.

Borsäure wandelt sich in Metaborsäure HBO₂ um, unter Verlust von 1 Mol Wasser bei 107—108°, wie R. Nasini und F. Ageno mittels dilatometrischer Bestimmungen zeigten. Sie bestimmten auch das Molekulargewicht der Metaborsäure in Essigsäure und fanden, daß es der einfachen Formel HBO₂ entspricht. Sie zeigten auch mit dilatometrischen Versuchen, daß sie bei 138—140° in Pyroborsäure H₂B₄O₇ übergeht. Aus den Erfahrungen R. Nasinis und F. Agenos⁴⁾ ging hervor, daß in einer wäßrigen Lösung über 100° nur nicht kondensierte Säuren existieren, entsprechend der Formel H₃BO₃ oder HBO₂.

Die Siedetemperatur von gesättigten Borsäurelösungen mit fester Phase ist bei 103,12° sub 760 mm gefunden worden. Man muß sehr viele Vorsichtsmaßregeln anwenden, um eine Überhitzung zu verhindern, da sonst keine konstanten Werte zu erhalten sind, sondern stetig steigende Temperaturen. Die Menge Borsäure, die in den Wasserdampf übergeht, steht hauptsächlich mit der Temperatur in Beziehung.

¹⁾ W. Gürtler, Z. anorg. Chem. **40**, 337 (1904).

²⁾ Tissier, C. R. **39**, 192 (1854); **45**, 411 (1857). — O. Popp, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 10 (1870).

³⁾ W. C. Williams, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2554 (1881); Jahresberichte 1881, 110.

⁴⁾ R. Nasini u. F. Ageno, R. Acc. d. Linc. **21**, serie 5, 2. sem. 125.

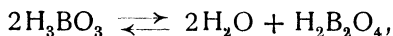
Bis auf eine Temperatur von 50° kann man sagen, daß praktisch keine Säure in den Dampf übergeht, auch nicht in sehr konzentrierten Lösungen; dann nimmt sie jedoch stetig zu. So hat man immer für gesättigte Lösungen:

t	‰ H_3BO_3 im Destillate
49°	0
61	0,14
65	0,20

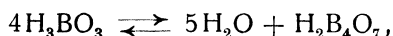
In luftverdünntem Raume hat man für gesättigte Lösungen folgende Werte:

t (Siedetemperatur)	‰ H_3BO_3 im Destillate
43°	0,09
54	0,15
65	0,18
80—82	0,35
115—116	2,5
119—120	3,43

Für gesättigte Borsäurelösungen unter gewöhnlicher Druck ist die Menge Säure, welche in den Dampf übergeht, 0,39 g für 1000 g Wasser, entsprechend 0,0113 Moleküle H_3BO_3 für 100 Mol Wasser. F. W. Skirrow fand für gesättigte Lösungen mit fester Phase sehr verschiedene Mengen H_3BO_3 im Destillate: von 0,38—0,63 g per Liter. Daraus kam er zu dem Schlusse, daß bei der Destillation von Borsäurelösungen eine Änderung eintrete, hauptsächlich in dem Sinn



als auch in dem Sinn



doch, wie erwähnt, nichts enthüllt die Existenz, auch nicht in sehr konzentrierten Lösungen von Borsäuren mit Molekülen, die mehr als 1 Atom Bor enthalten. Dazu kommt noch, daß man bei Anwesenheit von fester Phase bei Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßregeln den Gehalt von Borsäure im Destillate konstant erhält. Wendet man die nötigen Vorsichtsmaßregeln nicht an, so hat man Lösungen, die immer höher sieden und der Gehalt von H_3BO_3 im Destillat nimmt immer zu.

Siedetemperatur	t des Dampfes	‰ H_3BO_3 im Destillate
104—105°	—	0,6
105—106	—	0,75
110—111	101°	1,06

Es steht außer Zweifel, daß überhitzter Dampf beträchtliche Mengen von Borsäure führen kann. Was die ungesättigten Lösungen anbelangt, scheint innerhalb gewisser Grenzen die Menge Borsäure, die bei einer bestimmten Temperatur übergeführt wird, proportional der Konzentration der Lösung zu sein, weshalb man für verdünnte Lösungen annehmen kann, daß auch bei 60° die Menge, die sich verflüchtigt, vernachlässigt werden kann.

Die Differenzen sind sehr klein, wenn man besonders die kleine absolute Menge, die übergeht, und die unvermeidlichen Analysenfehler berücksichtigt.

R. Nasini und F. Ageno fanden:

H_3BO_3 in Lösung	H_3BO_3 ‰ im Destillate
5%	0,06
15	0,149
20	0,172

Von sehr konzentrierten oder gesättigten Lösungen kann man ungefähr 0,3‰ Borsäure im Destillat erhalten.

Bedenkt man, daß der Dampf der Soffioni oft eine sehr hohe Temperatur besitzt und daß trotzdem der Gehalt an H_3BO_3 im Kondenswasser 0,5‰ erreicht, ersieht man, wie wenig wahrscheinlich die Hypothese wäre, welche zur Erklärung der Entstehung der Borsäure aufgestellt wurde, und die sich auf der Zerlegung von großen Boratlagern durch überhitzten Wasserdampf stützt.

Die Borsäure ist flüchtig in verschiedenen Lösungsmitteln. So ist sie sehr flüchtig in Methyl- und Äthylalkohol, in welchen sie teilweise in Borsäureester übergeht. In hydroxylfreien Lösungsmitteln ist sie auch flüchtig, jedoch in weit geringerem Maße, als in Wasser auch unter denselben Temperaturbedingungen. Wenn das Lösungsmittel nicht vollkommen wasserfrei ist, so steigt die Flüchtigkeit: so ist sie groß genug im wäßrigen Äther, während in wasserfreiem Äther ihre Löslichkeit und Flüchtigkeit fast Null ist.

Borsäure der Soffionen und begleitende Substanzen. Physikalische Konstanten der Soffionen.

Die Borsäure tritt aus dem Boden zugleich mit Wasserdampf bisweilen im heftigen Strahle. Die Temperatur dieser Dämpfe wechselt von 100—190°, die höchste bis jetzt beobachtete Temperatur. Der Druck kann bis auf 5 Atmosphären steigen. Früher hielt man den Druck für viel höher, da man annahm, daß er der Druck des gesättigten Dampfs sei und aus der Temperatur berechnet wurde. Doch genaue Beobachtungen zeigten, daß der Druck viel geringer sei und daß es sich um überhitzten Dampf handle. Durch Jahre andauernde Beobachtungen mit registrierenden Apparaten zeigten, daß auch der Druck der größten Soffionen, gegen die frühere Annahme, praktisch konstant sei. Fast konstant ist die Temperatur, für welche manchmal Schwankungen von 1—2° im Tage aufzuzeichnen sind. Diese Schwankungen scheinen periodisch zu sein und stehen vielleicht im Zusammenhang mit der äußeren Temperatur und mit der technischen Verwertung der Soffionen, so daß man den Schluß ziehen kann, die Temperatur auch der größten Soffionen sei konstant.

Zugleich mit dem Dampf und der Borsäure steigen Ammoniak, Schwefelwasserstoff und andere Gase auf, von welchen weiter die Rede sein wird. Es ist viel besprochen worden, ob Ammoniak in Form von Sulfid oder Hydrosulfid austrete. Die Frage scheint eitel zu sein: sicher befindet sich im Dampf H_2S und NH_3 in freiem Zustand. Im Kondenswasser befinden sich zuerst Sulfide oder Hydrosulfide je nach den Umständen. Doch Hand in Hand geht die Oxydation der Produkte vor sich und diese erklärt, wieso Sulfite und Hyposulfite im Kondenswasser und im Wasser der Lagoni gefunden worden sind. R. Nasini und seine Mitarbeiter konnten unter Anwendung der Vorsichtsmaßregeln im Kondenswasser der Dämpfe nur die Anwesenheit von H_3BO_3 , NH_3 , H_2S nachweisen und fast immer auch Spuren von Sulfaten. Es scheint außer Zweifel zu sein, daß die Sulfate sekundären Ursprungs sind. Sie bilden sich durch Oxydation von H_2S , da ja Sauerstoff immer in den Soffionen auftritt. Im Kondenswasser finden sich weiter auch etwas organische Substanz und ein feines Pulver von mineralischen Substanzen, die mechanisch hierher geschleppt wurden.

Der erste, der die Gase analysierte, war J. F. Payen¹⁾ im Jahre 1841. Er fand folgende Zusammensetzung für 100 Volumina:

Kohlensäureanhydrid	57,30	Sauerstoff	6,57
Stickstoff	34,81	Schwefelwasserstoff	1,32

C. Schmidt²⁾ wiederholte die Analyse und fand sehr verschiedene Werte indem er die Anwesenheit von Sauerstoff gar nicht oder nur in Spuren nachweisen konnte, wie er auch die Menge Stickstoff kleiner fand, woraus er den Schluß zog, daß in den Apparat von J. F. Payen Luft eingedrungen sein soll. Eigentlich bestätigten die Annahme C. Schmidts Ch. Sainte Claire Deville und N. Leblanc,³⁾ welche in den Gasen Methan fanden. In dem natürlichen Gas fanden sie nach Absorption mit Kalilauge:

Stickstoff	43,35
Wasserstoff	28,56
Methan	28,09

Andere Analysen wurden von F. Fouqué und A. Gorceix⁴⁾ ausgeführt. Diese führen wir hier an:

	Soffione von				
	Travale	Larderello	Castelnuovo	Serrazzano	Sasso
	Bechi	(Fouqué und Gorceix)			
Kohlensäureanhydrid	87,7	90,47	92,63	87,90	88,33
Schwefelwasserstoff	1,3	4,20	3,76	6,10	5,43
Stickstoff	6,8	1,90	1,08	2,93	1,55
Sauerstoff	—	—	—	—	0,13
Wasserstoff	2,2	1,43	0,90	2,10	2,01
Methan	2,0	2,00	1,63	0,97	2,55
	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

Nach der Entdeckung der Edelgase wurden von R. Nasini, F. Anderlini und R. Salvadori⁵⁾ eine neue Analyse gemacht: sie fanden auch Argon und Helium. Für zwei Soffionen von Larderello fanden sie folgende Resultate:

In 100 Teilen natürlichen Gases	Nasini, Anderlini, Salvadori		Porlezza u. Norzi
	Gas der Soffione von Casotto	Gas der Soffione von Tini	
H ₂ S	2,070	2,000	2,000
CO ₂	92,800	92,000	92,200
Methan	1,400	1,900	1,7800
Wasserstoff	2,600	2,400	2,4500
Sauerstoff	0,050	0,200	0,1800
Stickstoff	1,048	1,455	1,3500
Argon	0,021	0,029	0,0245
Helium	0,010	0,014	0,0155

¹⁾ A. Payen, Ann. chim. phys. [3] 1, 247 (1841).

²⁾ C. Schmidt, Ann. d. Chem. u. Pharm. 98, 273 (1856).

³⁾ N. Leblanc, C. R. 45, 750 (1857).

⁴⁾ F. Fouqué u. A. Gorceix, Boll. R. Comitato geol. 1872, N. 5—6, 140; Ann. des Sciences géol. B. 2, 1 (1870).

⁵⁾ R. Nasini, F. Anderlini u. R. Salvadori, Gazz. chim. It. 28, I, 81 (1898).

Andere Beobachtungen, die C. Porlezza und G. Norzi im Jahre 1911¹⁾ anstellten, und bei welchen alle Vervollkommnungen der modernen Technik angewendet wurden, so auch die Auflösung mit Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft, führten, wie man sieht, zu wenig verschiedenen Resultaten.

Die Beobachtungen von R. Nasini, F. Anderlini, M. G. Levi²⁾ zeigten, daß die Zusammensetzung der Gase der Soffionen der ganzen Gegend nicht viel verschieden ist; auch ist das Verhältnis des Dampfes dem Gas gegenüber nicht viel verschieden. Es befinden sich ungefähr 3% Gas im Dampf. Die Menge H_3BO_3 dagegen wechselt, doch auch sie innerhalb enger Grenzen, wenn man bedenkt, daß die absolute Menge gering ist. In 1000 g Wasser befinden sich gewöhnlich 0,5 g Borsäure, doch öfters tritt sie in noch kleinerer Menge auf. Es gibt Soffionen (von Travale), in welchen die Menge Borsäure direkt vernachlässigt werden kann. Diese Soffionen sind auch die kältesten und von geringster Radioaktivität. Dasselbe kann man auch vom Ammoniak sagen, dessen Verhältnis auch sehr verschieden ist.

R. Nasini, F. Anderlini und M. G. Levi zeigten, daß die Gase der Soffionen im allgemeinen sehr radioaktiv sind. Während die Radioaktivität von Soffion zu Soffion wechselt, ist sie für einen und denselben Soffion konstant, wie Beobachtungen, welche in Intervallen von mehreren Jahren angestellt wurden, zeigten.

In 1 cbm Gas von einem Soffion von Larderello wäre die Emanationsmenge, die enthalten ist $4,813 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$, eine Menge, die nach den Angaben E. Rutherford's mit $8,02 \times 10^{-6} \text{ g}$ Radium in Gleichgewicht wäre. In absoluten elektrostatischen Einheiten wäre die absolute Dispersion mit 161 Mache-Einheiten gegeben.

Entfernt man aus den Gasen Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff, so bildet der Rückstand ein vorzügliches Verbrennungsgas, das stark radioaktiv und für manche praktische Anwendungen tauglich ist. Die Dämpfe der kräftigsten Soffionen haben eine sehr große Geschwindigkeit, bis 172 m in der Sekunde. Fast immer führen sie, wie schon erwähnt, in geringer Menge ein feines Pulver, in welchem die Anwesenheit von Calciumsalzen beobachtet wurde. Es liegt die Annahme nahe, es handle sich um mineralische Substanzen, die vom Dampf selbst in ein sehr feines Pulver umgewandelt werden und das vom Dampf selbst infolge der großen Geschwindigkeit fortgeführt wird. Zugleich mit dem Dampf steigt auch eine organische Substanz an, deren Natur noch nicht näher bekannt ist. Ihre Menge ist klein, nimmt aber mehr und mehr zu, sowie man mit der Extraktion der Borsäure fortschreitet, so daß die Mutterlaugen reich an ihr sind. Die Substanz scheint stickstoff- und schwefelhaltig zu sein. Durch Destillation gibt sie ein Öl, das im Geruch an jenes erinnert, das man vom fischinkrustierten Schiefer (Schisten) gewinnt. J. F. Payen hatte schon die Beobachtung gemacht, daß die organische Substanz den Geruch von Meerestischen hat.

Das beste Lösungsmittel für diese Substanz ist Aceton. Auch Petroleum tritt bisweilen mit den Dämpfen aus, doch in geringer Menge; R. Nasini, A. Anderlini und M. G. Levi fanden, daß sein spez. Gewicht bei 19° 0,956 sei. Es ist natürlich arm an flüchtigen Substanzen, fängt bei 220° zu destillieren an, und der größte Teil geht zwischen $280\text{--}360^\circ$ über. Scheint analog zu sein

¹⁾ C. Porlezza u. G. Norzi, R. Acc. d. Linc. **20** [5], 2. sem., 338.

²⁾ R. Nasini, F. Anderlini u. M. G. Levi, Gazz. chim. It. **37**, I, 218 (1901).

den übrigen italienischen Petroleen und vom Typus der polymethylenischen Petroleen. Wir erachten es für nützlich, eine vollständige, mit allen physikalischen Größen versehene Analyse von einem der wichtigsten Dämpfe anzuführen. Sie hat den Zweck, den ersten und bedeutendsten Ausgangspunkt für die Darstellung der Borsäure zu zeigen.

Dampf von Foro Forte. August 1911.

Physikalische Größen. Temperatur 148°C konstant innerhalb 2° (Aufzeichnung von 1 Monat). Absoluter Druck 3 Atmosphären konstant. Verhältnis zwischen Dampfvolumen und Volumen des Gases im Röhrensystem bei 148° und 3 Atm. = 37,3 mit sehr kleinen Änderungen.

Spez. Volumen des Dampfes (l für kg) 625
 " " " Gases (" gr) 0,276.

Diese Volumina sind für einen Druck von 2280 mm Quecksilber (Totaldruck) berechnet, da die zwei Partialdrucke noch nicht berechnet worden sind.

Zusammensetzung des Dampfes auf 1000 l, umgerechnet für 148° und 2280 mm:

H ₂ O Dampf.	973,96000 Liter
CO ₂	23,59461
O ₂	0,06523
H ₂	0,56432
CH ₄	0,47070
NH ₃	0,31336
H ₂ S	0,73570
N	0,28749
A	0,00524
He	0,00335
		1000,00000
H ₂ SO ₄	0,00596 g
H ₃ BO ₃	0,3247 g ¹⁾

Entstehung der Borsäure in den Soffionen.

Über die Entstehung der Borsäure in den Soffionen ist viel geschrieben und gesprochen worden und man kann nicht sagen, daß es an Hypothesen mangle, doch ist die Frage nicht viel vorgeschritten.

Es ist nicht schwer sich Substanzen zu denken, aus welchen durch den Wasserdampf Borsäure entstehen könne, welche dann vom Dampf mitgeführt würde. Die Schwierigkeiten treten erst dann auf, wenn man die Erscheinung wenigstens annäherungsweise quantitativ erklären will, und wenn man sich die Frage stellt, ob die Substanzen, deren Existenz man annimmt, in jener Tiefe, aus der der Dampf austritt, auch wirklich existieren.

Die wichtigsten Hypothesen beschränken sich auf folgende (für jede, ausgenommen die letzte, nimmt man an, daß die Bildung der Borsäure, im Zusammenhang mit der Anwesenheit von Wasserdampf mit hoher Temperatur stehe, sei nun der Wasserdampf ursprünglich oder leite sich vom Meerwasser ab):

¹⁾ Diese Zahlen sind zum Teil aus den zitierten Abhandlungen gezogen und zum Teil aus privaten Mitteilungen der Technischen Direktion von Larderello.

1. Die Borsäure leitet sich von der Zersetzung verschiedener borhaltiger Mineralien ab, wie das Sulfid und Nitrid.
2. Die Borsäure leitet sich von Infiltrationen von Meerwasser ab, das Borverbindungen gelöst enthält.
3. Die Borsäure leitet sich von der Zersetzung von Boraten sekundären Ursprungs ab.
4. Die Borsäure leitet sich von der Zersetzung von Borsilicaten von Serpentinfehlen ab.
5. Die Borsäure leitet sich von der Zersetzung von Turmalinen von Granitfehlen ab.
6. Die Borsäure ist nichts anderes als eines der vielen Produkte der vulkanischen Fumarolen und für ihre Entstehung ist keine andere Erklärung wie für alle übrigen damit verbundenen Produkte.

Die Hypothese J. B. Dumas,¹⁾ die Borsäure sei durch Zersetzung großer Massen Borsulfid mittels Wasser entstanden, war sehr hinreißend, weil dadurch die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff in den Soffionen eine Erklärung fand. Da wäre jedoch zu bemerken, daß Schwefelwasserstoff nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist und wir nicht berechtigt sind, anzunehmen, daß im Erdinnern wirklich Borsulfid sei.

Die von R. Warrington,²⁾ R. Wagner³⁾ und andern Gelehrten aufgestellte Hypothese von Borstickstoff hatte den Vorteil, von der Anwesenheit des Ammoniaks Rechenschaft zu geben; doch abgesehen von dem, daß Ammoniak in den Soffionen nicht immer nachweisbar ist und daß sein Verhältnis zur Borsäure sehr verschieden ist, hat man auch Rechnung zu tragen, daß Borstickstoff nie mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Demgegenüber liegt eine Beobachtung von Warrington selbst, der die Verbindung in sehr geringen Mengen und unzerstört im Krater des Vulkans gefunden haben soll, wo auch Borsäure sich findet. Weiter nimmt A. Gautier⁴⁾ die Anwesenheit von Stickstoff- und Argonverbindungen usw. in den kristallinen Gesteinen an. Sehr unwahrscheinlich ist die Hypothese vom Meerwasser, sei es, weil in ihm nur geringe Mengen Borverbindungen enthalten sind, sei es, weil in den Soffionen Verbindungen, die im Zusammenhang mit den Salzen des Meerwassers ständen, sich nicht finden. Daß die verschiedenen Borate von Magnesium und Calcium mit Wasser Borsäure geben können, steht außer Zweifel, so daß man die Existenz großer Ablagerungen angenommen hat. Diese Ablagerungen sollten Anteil nehmen an den salzhaltigen Schichten des mittlern Miocän, die sich etwas nördlich der Soffionengegend im Val di Cecina ausbreiten und die von den Dämpfen durchkreuzt wären.

Dies wäre nach C. de Stefani⁵⁾ und G. d'Achiardi⁶⁾ gänzlich auszuschließen, weil die Soffionen aus älteren Böden austreten, als die salzführenden des Miocän, die sie sicher nicht begegnen. Diejenigen von Lago und Lustignano, welche aus dem Miocän austreten, durchqueren nicht salzführende Schichten

¹⁾ J. Dumas, *Traité de Chimie appliqué aux arts* (Paris 1828).

²⁾ R. Warrington, *Chem. Gaz.* 1854, 419; *Journ. prakt. Chem.* **64**, 438 (1854); *Jahresber.* 1854, 892.

³⁾ R. Wagner, *Nuovo trattato di chimica industriale* (It. Übersetzg. von A. Cossa) **1**, 292 (1875).

⁴⁾ A. Gautier, *C. R.* **132** [2], 932 (1901).

⁵⁾ C. de Stefani, *Mem. Soc. geogr. It.* **6**, 419 (1897).

⁶⁾ G. d'Achiardi, *Atti della Soc. Toscana di Scienze Nat. Mem.* **23**, 8 (1907).

und sind schon borhaltig, bevor sie ins Miocän gelangen, wie Bohrungen sicher zeigten.

Die Entstehung der Borsäure aus dem Serpentinegestein ist von E. Bechi¹⁾ mit Glück aufrechterhalten worden. Da er nun Bor im Serpentin fand, das sich in großen Lagern in der Lagonigegend vorfindet, hielt er dasselbe für Magnesium und Calciumborat, und nahm an, daß die Dämpfe von Kohlensäureanhydrid begleitet, die Borsäure wegführen würden. Aus dem Serpentin von Monte Catini in Val di Cecina erhielt er mit Wasserdampf und Kohlensäureanhydrid einen Dampf, den er für ganz analog dem der Soffionen hielt, indem er also auch Borsäure, Ammoniak und Sulfate erhielt. Doch auch diese Hypothese, welche längere Zeit von der Wissenschaft als die wahrscheinlichste angenommen wurde, scheint unwahrscheinlich zu sein. Es steht außer Zweifel, daß es Serpentine gibt, welche Bor enthalten, und es ist auch anzunehmen, daß sie mit Wasserdampf Borsäure geben können; doch es kann der Zweifel auftauchen, daß die von E. Bechi geprüften Serpentine Bor nicht als primäre Verbindung enthielten, sondern durch Erscheinungen, wie sie in der Nähe der Soffionen auftreten, im innigen Zusammenhang stehen. Die kräftigste Tatsache liegt darin, daß die borhaltigen Dämpfe aus Böden, die, mit Ausnahme von Serrazzano, aus viel ältern Böden als Serpentin sind, austreten.

Weiter wäre der Gehalt der Serpentine an Bor viel zu gering, um den Gehalt der Soffionen an Borsäure zu erklären.

Die Hypothese, die Borsäure habe ihren Ursprung aus dem Turmalin der Granitfelsen, verdankt man dem Ing. E. Perrone.²⁾ Von den möglichen Beziehungen zwischen der Borsäure und dem Turmalin machten L. Pilla,³⁾ C. A. Bischoff⁴⁾ und A. d'Achiardi⁵⁾ schon Andeutungen. E. Perrone hielt sogar an einer genetischen Beziehung fest, indem die Borsäure durch Einwirkung des Wasserdampfs auf turmalinhaltigen Granit entstehe.

Die Gründe, welche er anführte, sind folgende:

1. Die ursprüngliche Temperatur der Dämpfe kann nicht kleiner sein als 250° und infolgedessen müßten die Dämpfe aus einer Tiefe von 8000—5000 m kommen.
2. In dieser Tiefe finden sich in der Gegend die turmalinhaltigen Granitfelsen, deren allgemeiner Typus die Charakteristik der Granite von Elba, Giglio, Gavorrano und Campiglia aufweist.
3. Die Turmaline sind sehr reich an Bor; so enthält der grüne von Elba 7,58% Borsäureanhydrid, der schwarze von Giglio 5,56. Bezüglich der Hypothese von E. Perrone prüfte R. Nasini das Verhalten der turmalinhaltigen Granite von Elba, welche für die gewöhnlichen Gesteine radioaktiv sind; indem er Wasserdampf und Kohlensäureanhydrid über die Turmaline leitete, die er von jenen Graniten entnahm, erhielt er im Kondenswasser Borsäure und radioaktive Gase.⁶⁾

Wenn man auch nicht ausschließen kann, daß in jener Tiefe tatsächlich turmalinhaltige Granite sich vorfinden, und daß man durch die Einwirkung des Wasserdampfs auf sie Dämpfe erhalten kann, welche borsäurehaltig und radio-

¹⁾ E. Bechi, *Atti R. Acc. Linc.* [3] 2 (1878).

²⁾ E. Perrone, *Carta idrografica d'Italia* Nr. 31; Fiora, Chiarone, ecc. (Rom 1904), 256.

³⁾ L. Pilla, *Breve cenno sopra la ricchezza minerale della Toscana* (Pisa 1845), 157.

⁴⁾ G. Bischof, *Lehrb. d. chem. u. phys. Geol.* II (Bonn 1864).

⁵⁾ A. d'Achiardi, *Mem. Soc. Toscana Sc. Nat.* 3, 2 (Pisa 1878).

⁶⁾ R. Nasini, *Gazz. chim. It.* 2, 38 (1908).

aktiv sind, trotzdem halten die Mineralogen und Geologen die Hypothese von E. Perrone für nicht zulässig. Dieselbe wurde von G. d'Achiardi einer strengen Kritik unterzogen. Der kräftigste Einwand, den man einer jeden solchen Hypothese machen kann, ist, daß das turmalinische Material der tertiären Granite für die Lieferung der Borsäure der Soffionen nicht genügend sei, besonders weil diese Granite nicht turmalinhaltig sind, wenigstens merklich in den peripherischen Teilen und in den pegmatischen Schichten.

Wenn wir beim jetzigen Stand unserer Kenntnisse einen Schluß ziehen wollen, so bleibt die wahrscheinlichste Hypothese die unbestimmteste und am schwierigsten zu prüfende, welche übrigens eine Beziehung zwischen dem Bor der Turmaline und dem der Soffionen nicht ausschließt.

Bor, Fluor, Chlor usw. in Verbindung mit überhitztem Wasserdampf bilden, wie B. Lotti¹⁾ sagt, die energischsten Lösungsmittel, welche Anteil gewonnen haben bei der Kristallisation der Eruptivgesteine. Man könnte demnach annehmen, die Borsäure werde nicht dem Turmalin der Granite entnommen, sondern befinde sich und zirkuliere mit dem Wasser in großer Tiefe und trage so einerseits zur Bildung der Eruptivmagma bei, andererseits zur Besorgung der Soffionen. Es ist natürlich nicht nötig anzunehmen, daß alle Produkte, die in den Soffionen vorkommen, eine gemeinsame Entstehung haben, und auch ist die gänzliche Abwesenheit des Chlor- und Fluorwasserstoffs, welche sich in andern vulkanischen Produkten finden, erklärlich, wenn man die Annahme macht, daß die ursprünglichen sauren Produkte Kalksteine und ähnliches besitzen, womit die Anwesenheit des Kohlensäureanhydrids erklärt würde. So könnten sich das Methan, Petroleum, Ammoniak von der Zersetzung organischer Substanzen ableiten oder das Ammoniak von Stickstoffverbindungen, der Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung des Kohlensäureanhydrids und des Wasserdampfs auf Sulfide, die Radioaktivität und die großen Mengen Helium von radioaktiven Emanationen und ihren Zersetzungen usw.

So ist die vulkanische Hypothese, welche man vor 30 Jahren aufgeben zu müssen glaubte, heute wieder diejenige, welche man für die wahrscheinlichste hält.

Industrie der natürlichen Borsäure.²⁾

Nachdem die Borsäure entdeckt und damit der Borax dargestellt worden war, dachte man gleich auf ihre Verwertung. Schon von Anfang an erkannte man, namentlich durch die Studien des berühmten Naturforschers Paul Mascagni,³⁾ des Chemikers G. Gazzeri⁴⁾ und anderer, den Nutzen gleichen Schritt mit der Natur zu halten, indem man künstliche Lagoni herstellte, den natürlichen gleich, in welchen die Dämpfe strudeln und dem Wasser die Borsäure abgeben sollten. Zu gleicher Zeit kam man auf den Gedanken, für die Konzentration und das Abdampfen den natürlichen Dampf zu benutzen. So sah man schon bald den Nutzen ein, die Produktion zu erhöhen, indem man

¹⁾ B. Lotti, *Rassegna mineraria dell' ind. chim.* **26**, 14 (1907).

²⁾ Zusammenfassende Darstellung der Industrie der natürlichen Borsäure vom industriellen und wissenschaftlichen Standpunkt: R. Nasini, *I soffioni boraciferi e l'industria dell' acido borico in Toscana* (Rom 1906).

³⁾ Paul Mascagni, *Commentario sui Lagoni del Senese e del Volterrano* (Siena 1779); siehe auch *Atti soc. ital.* **8**, 2 (1799).

⁴⁾ G. Gazzeri, *Ann. Mus. fis. e st. nat. Firenze*, B. **2**, 1 (Firenze 1809); *Giornale Comm. Arti e Manofatture* **2**, 1 (1837); *Atti Acc. Georg.* **19**, 42 (Firenze 1841).

künstlich den Ausgang der Dämpfe durch Bohrungen bewerkstelligte und so neue Soffionen schuf. Die ersten Versuche waren von keinem praktischen Erfolg begleitet, und die Industrie begann erst dann aufzublühen, als man den Dampf nicht nur rationell, sondern auch exklusiv zu verwerten begann, indem für alle Operationen jedes andre Brennmaterial ausschied (1827).

Nachdem dann die Abdampfungssysteme verbessert und die Produktionszentren vermehrt waren, hatte man eine sehr blütevolle Periode, in welcher mit einfachen Mitteln rohe Borsäure dargestellt wurde, welche außerhalb Italiens raffiniert und zu Borax verarbeitet wurde. Mit dieser Blüteperiode ist der Name des Grafen Irancesco de Larderel innig verbunden, der als der Begründer dieser Industrie anzusehen ist. In dieser Periode verwertete man nur die Borsäure und den natürlichen Dampf. Was die Energie der Dämpfe betrifft, so begann man erst spät ihre Verwertung und in sehr geringem Maße, um die Grundwässer mittels sehr einfacher Apparate, Drücker (pressatori) und Sauger (pompatori) genannt, zu heben. In diesen Apparaten wurde der Dampf benutzt, um das Wasser in die Höhe zu heben, sei es durch Druck- oder Saugpumpen. Die Reste der Industrie, so die Mutterlaugen, aus welchen man durch einfache Kristallisation Borsäure nicht mehr gewinnen konnte, und die „Salacci“ (Salzreste), die hauptsächlich aus Ammoniumsulfat, Ammoniummagnesiumsulfat und andern Salzen bestehen und die eine sehr wechselnde Menge Borsäure, teils frei, teils gebunden enthalten, wurden weggeworfen. Das Calciumsulfat als erstes Abfallprodukt bei der Abdampfung der Wässer diente oft zur Beimengung des rohen, wenn der Gehalt an H_3BO_3 größer war, als der Handel zuließ. Als man die Borsäure aus den Boraten darzustellen begann, namentlich aus den amerikanischen, lief die toskanische Industrie, bis zu der Zeit absolute Herrin des Handels, große Gefahr. Zu der Zeit wurden durch den Grafen Florestano de Larderel, später durch den chemischen Direktor F. Raynaud unterstützt, neue Verbesserungen eingeführt, nicht nur in der schon vorhandenen Industrie, sondern es wurden auch andre neue Produkte hergestellt. Jetzt begann man die Bearbeitung der Raffinate, man verwertete im großen Maßstab das Ammoniak in der Form des Ammoniumsulfats und man stellte fabrikmäßig Borax mittels Natriumcarbonat dar. Man begann die Energie des Soffionen zu verwerten, indem man den natürlichen Dampf zum Heizen der Wassers einer Dampfmaschine benutzte. Im Zusammenhang damit wurden neue mechanische Systeme eingeführt, mit Dampf getrieben: so zur Pulverisierung der Produkte, zum Schütteln und später für die Zentrifugen zum Waschen der Borsäure. Mit dieser Zeit fallen die wissenschaftlichen und technischen Studien D. Meneghini,¹⁾ von E. Bechi,²⁾ A. d'Achiardi,³⁾ Ph. Schwarzenberg,⁴⁾ C. M. Kurtz⁵⁾ und andern zusammen.

¹⁾ G. Meneghini, Considerazioni sulla geologia della Toscana (Firenze 1851); Enumerazione dei prodotti minerali della provincia di Pisa. Statistica della Prov. di Pisa 1863; Sulla produzione dell' acido borico dei conti De Larderel (Pisa 1867).

²⁾ E. Bechi, Atti Acc. Georg., N. S. 1, 128 (Firenze 1853); 10, 236 (1863); 14, 3 (1891); Amer. Journ. of Sc. 17 (1854); Atti Acc. Lincei [3] 2, fasc. 1 (1878); Trans. Acc. Lincei Nr. 3, 7 (1879); Studi sulla formazione dei soffioni boraciferi (Firenze 1858).

³⁾ A. d'Achiardi, Mineralogia della Toscana 1, 275 (Pisa 1871); Mem. Soc. tosc. sc. nat. 3, H. 2 (Pisa 1878); Proc. Verb. Soc. tosc. sc. nat. 1, 6 (1878); 5, 3 (1885).

⁴⁾ Ph. Schwarzenberg, Technologie d. chem. Produkte. In Bolleys Handbuch d. chem. Technologie (Braunschweig 1865).

⁵⁾ C. M. Kurtz, Dingl. Polyt. Journ. 212, 493 (1874); Jahresber. d. chem. Technol. 1874.

Es kommt nun die letzte Periode, ausgezeichnet durch den weit verbreiteten Gebrauch von der Energie der Soffionen als Betriebskraft, indem man den Dampf direkt in die Betriebsmaschine einleitet nach einem patentierten Verfahren des Fürsten P. Ginori Conti. Die Energie, auch in elektrische umgewandelt, wird für den mannigfaltigsten Gebrauch angewendet.

Die Abdampfsysteme wurden verbessert und zum Teil erneuert: die verschiedensten Rohprodukte und Raffinate wurden hergestellt; die Fabrikation des Borax wurde mit rationelleren und mehr eintragenden Methoden gemacht und in sehr großen Anlagen. In der letzten Zeit wurde der Darstellungsprozeß geändert, indem man ihn durch doppelte Umsetzung aus der Natriumverbindung und dem Ammoniumcarbonat herstellt nach einem patentierten Verfahren des Hauses F. de Larderel. Die Verwertung der Nebenprodukte, soweit es möglich, ist schon teils verwirklicht, teils wird sie verwirklicht werden: so des Kohlensäureanhydrids, des Schwefelwasserstoffs, des Wasserdampfs, der Gase. Es ist auch die Darstellung von ganz reinen Präparaten in Angriff genommen (Borsäure, Borax, Borate, Perborate) für pharmazeutische Zwecke und Analysen.

Mit diesen Verbesserungen und Erneuerungen haben gleichen Schritt gehalten und sind zum Teil sogar vorangegangen sehr genaue Studien über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Soffionen: über ihr Vermögen und ihre Energieabgabe. Genaue Analysen wurden und werden gemacht, so daß man ein genaues Inventar über dasjenige hat, was der Boden liefert. Mit dieser Periode steht innig verbunden der Name des Fürsten Piero Ginori Conti, der als erster die Verwertung der Energie der Soffioni direkt im großen Maßstab haben wollte; er wurde unterstützt vom Direktor Ingenieur Plinius Bringhenti und vom Chemiker Dr. S. Castellani. In Larderello entstand ein physikalisch-chemisches Laboratorium für Untersuchungen und Analysen, und die Analyse ist jetzt der Grund für jede industrielle Operation. Vom wissenschaftlichen Punkt aus ist innig verbunden mit dieser Periode der Name R. Nasinis und seiner Mitarbeiter F. Anderlini, M. G. Levi, O. Salvatori, A. Bringhenti, C. Porlezza, welche chemische und physikalisch-chemische Studien über alle Manifestationen, über alle Produkte begonnen, fortgesetzt haben und noch fortsetzen.¹⁾

Zu dieser Periode gehören vom geologischen und mineralogischen Standpunkt aus die Untersuchungen von M. de Stefani,²⁾ B. Lotti³⁾ und G. d'Achiardi.⁴⁾

Wir werden in Kürze den Prozeß der Borsäurefabrikation anführen. Die erste Materie, welche von der Natur dargeboten wird, ist gebildet aus den

1. Dämpfen der Soffionen. Wenn man diese Dämpfe kondensiert, so bekommt man sehr reines Wasser, das nichts anderes enthält als Borsäure, Ammoniak in Form des Sulhydrats oder ursprünglich Sulfids, das sich nach und nach oxydiert, etwas organische Substanz und sehr geringe Mengen

¹⁾ Diese Studien, außer der zitierten Abhandl. sind größtenteils noch nicht veröffentlicht.

²⁾ C. de Stefani, Mem. Soc. geogr. it. **6**, 410 (1897); **9**, 1 (1899).

³⁾ B. Lotti, Trans. Acc. Lincei **4**, H. 1 (1879); Mem. descr. R. Comitato geol. d'Italia **8**, 26 (Rom 1893); Rassegna mineraria 1900 u. 1906.

⁴⁾ G. d'Achiardi, Ann. Univ. Toscana **23** (Pisa 1900); R. Acc. d. Linc. [5] **9**, 1. sem. (1900); Atti Soc. Toscana Sc. nat. — Memorie **23**, 8 (1907).

alkalischer Erden (Calcium und Magnesium), welche, wie angenommen wird, mechanisch hierher geführt wurden.

Das Kondenswasser ist bis jetzt nur bis zum geringen Teil und nebensächlich verwertet worden; jetzt macht man mehr Gebrauch wie früher, nachdem man die Energie der Soffionen als Heizmittel oder Bewegungskraft gebraucht hat. Der hauptsächlichste Gebrauch ist auch jetzt der, die Soffione im Wasser der natürlichen oder künstlichen Lagoni gurgeln zu lassen. Gewöhnlich hat man eine ganze Reihe von solchen Lagoni in verschiedener Höhe. Man leitet das Wasser in den obersten Lagone ein und nach 24 Stunden leitet man dann in den nächst niedrigen ab und so weiter. Die Wässer werden reicher an Borsäure, doch die Zunahme ist nicht groß und man gelangt gewöhnlich, wenn die Lagoni normal funktionieren, zu höchstens $4\frac{0}{100}$. Vom letzten Lagone fließen die Wässer in Klärungsbassins und von da in die Abdampfbassins. Die Kondenswässer sind, wie schon erwähnt, sehr rein und würden mit wenig Mühe reinste Borsäure liefern. Doch wegen ihrer geringen Menge und geringen Gehalts an Borsäure werden sie nicht für sich verarbeitet, sondern man mischt sie mit denen der Lagoni oder denen des Grundbodens. Der Vorgang, der in früherer Zeit solch Ansehen genoß, verschwindet langsam, sei es, weil die Verwertung der Borsäure der Lagoni nicht vollständig ist und sie ihre Wärme jedenfalls verlieren, welcher Übelstand eine Zeitlang durch die sog. gedeckten Lagoni (Lagoni coperti) behoben wurde, sei es, weil die Verunreinigungen der Speisewässer eingeführt werden, wozu sich noch die Verunreinigungen gesellen, welche durch das lang andauernde Kochen des Wassers in Berührung mit Erde auftreten, ohne daß man Lösungen von hohem Borsäuregehalt erhalten könnte.

Wenn man auch die gegenwärtige, sei es natürliche wie künstliche, Lagoni benutzt, so macht man keine neue, und sogar die Dämpfe von vielen verwertet man, indem man die Dämpfe kondensiert und das Kondenswasser konzentriert, indem man in ihm die Dämpfe weiter gurgeln läßt, welche dann für andre Zwecke gebraucht werden.

2. Vom Wasser des Grundbodens. Die Dämpfe werden bisweilen durch den Strahl des Dampfes selbst bis auf die Oberfläche getragen, doch meistens saugt man sie oder man drückt sie zusammen, indem man die Dämpfe dazu so benutzt, daß man sie in die Höhe heben kann. Man kann annehmen, daß die Borsäure, die diese Wässer enthalten, sich von natürlichen Boraten herleitet, welche sie im Grundboden vorfinden; doch aus verschiedenen Gründen ist diese Hypothese nicht die wahrscheinlichste. Es ist mehr wahrscheinlich, daß sie von einer Art unterirdischer Lagoni kommen, wo sie durch den fortwährenden Durchgang der borhaltigen Dämpfe sich damit bereichern, und es ist leicht erklärlich, warum die Bereicherung gewöhnlich nicht größer ist als die der Wässer der Lagoni, und nur ausnahmsweise viel größer ist.

Die Wässer der Fori, wie sie genannt werden, oder des Grundbodens sind gewöhnlich reiner als dasjenige der Lagoni; doch sie stehen weit ab von der Reinheit der Kondenswässer und auch sie enthalten Calcium-, Magnesiumsalze usw. Die Zusammensetzung ist übrigens sehr verschieden, je nach dem Bildungsort; es gibt solche, die reich sind an Eisen, Aluminiumsulfat, freier Schwefelsäure und Alkalisalzen; andre wieder enthalten absolut kein Eisen und keine freie Schwefelsäure. Man dampft sie teils für sich ein, teils mit denen

der Lagoni. Wir führen hier kurzgefaßt die Analyse eines solchen Wassers an (Ing. P. Bringhenti)¹⁾:

H ₃ BO ₃	4,28 ‰
NH ₃	0,10
H ₂ SO ₄	0,99
CaSO ₄	0,81

Wir haben auch einige ältere Analysen von C. M. Kurtz,²⁾ welche wir hier anführen:

Fester Rückstand	Borsäure	Ammonsulfat	
Gr. 2,880	1,526	0,078	Stabilimento Durval al Lago
„ 6,600	5,005	0,284	San Federigo
„ 7,250	4,930	0,885	Sant'Edoardo
„ 0,986	0,230	0,020	Travale (Foro Carlo)

Es gibt auch solche, die weniger reich sind an Borsäure; und dann ausnahmsweise solche, die bis zu 7 oder 8 ‰ enthalten. Das Wasser der Lagoni oder des Grundbodens oder eine Mischung von verschiedenen Wässern werden in die „Adrianen“ oder Abdampfkessel eingeleitet. Diese sind rechteckige Bassins aus Bleilamellen und werden erwärmt durch den natürlichen Dampf, der unter ihnen kreist. Die Bassins haben eine kleine Neigung und kommen mittels Rinnen in verschiedenen Abteilungen zu stehen. Das Wasser rinnt ununterbrochen und langsam von einer Abteilung in die andere und so wird nacheinander konzentriert. Die Konzentration findet statt bei einer Temperatur von 60—70° und der Verlust an Borsäure ist daher praktisch Null. Wir führen hier die Analysen eines Wassers an, welches in die Adrianen eingeleitet wird und welches den mittleren Typus solcher Wässer darstellt.

Analyse eines Wassers der Lagoni, bevor es in die Abdampfbassins hineingeleitet wird. (Dr. O. Garavini).³⁾

Qualitative Analyse: Ammonium, Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium.

Säuren: Schwefelsäure, Salzsäure, Borsäure, Kieselsäure, organische Substanz.

Quantitative Analyse:

SiO ₂	g 0,1085 in 1000 cm ³ Wasser
SO ₄	2,0584
H ₃ BO ₃	4,465
Cl	0,00751
NH ₄	0,37165
Ca	0,3050
Mg	0,02253
Na	0,08184
K	0,03529
Al + Fe	0,002338
	g 7,458058

¹⁾ P. Bringhenti, Priv. Mitteilung.

²⁾ C. Kurtz, Dingl. Polyt. Journ. **212**, 493 (1874); Jahresber. d. chem. Technol. 1874.

³⁾ O. Garavini, Noch nicht veröffentlicht.

Wir führen auch einige ältere Analysen von C. M. Kurtz an¹⁾:

	In 1 Liter Wasser		
	Fester Rückstand	Borsäure	Ammonsulfat
Castelnuovo	8,565	4,154	1,695
Larderello	6,720	4,032	0,760
Lagoni di Monterotondo:			
höchst gelegene Lagone .	2,005	1,110	0,253
tiefst " " .	22,575	19,300	0,586

Ing. P. Bringhenti analysierte die Wässer, die man in verschiedenen Fabriken braucht. Er fand folgende Werte (in Prozenten)²⁾:

Castelnuovo: 0,627; 0,302; 0,612; 0,321; 0,280; 0,427; 0,486.

Sasso: 0,228; 0,242, 0,155; 0,307; 0,928; 0,492; 0,298.

Monterotondo: 0,366; 0,403; 0,284.

Wir führen als Kuriosum an, daß F. Hoefler im November 1777 im Wasser des natürlichen Lagone „Cerchiaio“ 5,5‰ Borsäure fand, und im Juni 1778 die doppelte Menge.

Im mittleren Teil dieser Abdampfbassins setzt sich der sog. Tartarus ab, der fast ausschließlich aus Calciumsulfat besteht. Diese Tartare, weiß oder leicht gelblich gefärbt, werden noch einmal gewaschen, um die Borsäure (ca. 4‰) zu entfernen und die Ammonsalze, die sie vielleicht enthalten könnten. Diese bilden den feinsten Gips, der einmal gebraucht wurde, um den Gehalt des Rohstoffs herunterzusetzen, wenn es nötig war. Die Borsäurelösungen, welche aus den Abdampfbassins ausfließen, besitzen eine solche Konzentration, daß sie beim Abkühlen kristallisieren. Wenn man Rohmaterial haben will, so braucht man nur auskristallisieren zu lassen und das Produkt zu trocknen. So arbeitete man zur Zeit, wo nur Rohmaterial dargestellt wurde, dessen Handelstypus 82‰ reine Säure enthielt. Zur Bestimmung wandte man die Alkoholmethode an, eine noch übliche Methode zum Handelabschluß des Rohstoffs.

Wenn die Borsäure, wie oft in manchen Fabriken, für sich zu rein ausfiel, so erniedrigte man den Gehalt, indem man Tartarus beimengte.

Wir führen hier einige Analysen von Rohborsäure an; einige sind in früherer Zeit und eine in der allerletzten Zeit ausgeführt von Dr. S. Castellani, Direktor des chemischen Laboratoriums von Larderello.

J. F. Payen.³⁾

Borsäure	74—84‰
Magnesium, Calcium, Ammoniumsulfate	8—14
Ton, Sand und Schwefel	1,25—2,5
Verlust Wasser bei 35°	5,75—7
Stickstoffhaltige organische Substanzen	1—2,5
Ammonsalze	1—2,5
Salzsäure und Schwefelwasserstoff	1—2,5

¹⁾ O. M. Kurtz; Dingl. Polyt. Journ. **212**, 493 (1874); Jahresber. d. chem. Technol. 1874.

²⁾ P. Bringhenti, Priv. Mitteilung.

³⁾ A. Payen, Ann. chim. phys. 1, 247 (1841).

H. Vohl.¹⁾

Borsäure	80,09	83,33	85,45	80,15	86,19
Feuchtigkeit . . .	4,50	2,59	1,02	4,50	1,52
Schwefelsäure . .	9,61	7,91	8,44	9,58	7,82
Kieselsäure . . .	0,81	1,28	0,60	0,21	0,09
Sand	0,30	0,50	0,10	0,77	0,42
Eisenoxyd	0,13	0,16	0,09	0,10	0,04
Aluminium	0,58	0,08	0,05	0,14	0,17
Kalk	0,81	0,31	0,52	Spuren	Spuren
Magnesium	0,61	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Kalium	0,18	0,26	0,52	0,61	0,41
Ammoniak	2,99	3,52	3,52	3,77	3,09
Natriumchlorid . .	0,10	0,04	0,04	0,17	6,03

G. C. Wittstein (1840).²⁾

Kristallisierte Borsäure	76,494%
Kristallwasser der Salze	6,557
Schwefelsäure in Verbindung mit Borsäure	1,322
Ammonsulfat	8,508
Magnesiumsulfat	2,632
Calciumsulfat	1,018
Natriumsulfat	0,917
Eisensulfat	0,365
Aluminiumsulfat	0,320
Kaliumsulfat	0,369
Mangansulfat	Spuren
Ammonchlorid	0,298
Kieselsäure	1,200
Stickstoffhaltige organische Substanz . .	Spuren

Folgende von J. H. Gilbert³⁾ im Jahre 1885 ausgeführte Analyse entspricht sehr gut der mittleren Zusammensetzung des Rohstoffs 82%.

Borsäure	82,32%
Wasser	6,18
Unlöslicher Teil	0,96
Ammoniak	1,23
Kalium und Natrium	0,72
Calcium	0,40
Magnesium	0,83
Eisenoxyd und Ton	0,28
Chlor	0,06
Schwefelsäure	7,04

¹⁾ H. Vohl, Dingl. Polyt. Journ. **182**, 173.

²⁾ G. C. Wittstein, Repert. **72**, 175.

³⁾ H. Gilbert, Dingl. Polyt. Journ. **182**, 173 (1885).

Rohe Säure der Fabrik von Serrazzano (Ing. P. Bringhenti, 1906).¹⁾

Borsäure	80,29%
Ammonsulfat	6,50
Magnesiumsulfat	4,28
In Salzsäure unlöslicher Teil	0,90
Feuchtigkeit	2,12

Eisen, Aluminium und Calcium wurden nicht bestimmt.

Rohe Borsäure Typus 82 (Dr. S. Castellani, April 1911).²⁾

H ₃ BO ₃	83,875%
In Wasser unlöslicher Teil bei 60°	2,870
Feuchtigkeit bei 40°	1,570
H ₂ SO ₄	6,472
HCl	0,073
NH ₃	0,780
Org. Substanz, ausgedrückt in g KMnO ₄	0,487
Fe ₂ O ₃	0,232
Al ₂ O ₃	0,143
MgO	0,158
CaO	1,742
SiO ₂	0,975
Kalium und Natrium	0,052

Der Rückstand enthält Ton, Calciumsulfat, organische Substanzen.

Die Borsäure wird durch wiederholte Kristallisation des Rohmaterials gereinigt, oder auch, indem man Borsäure von mittlerer Reinheit darstellt und sie in den Zentrifugen wäscht. Eigene Prozesse dienen dazu, die verschiedenen Abarten zu liefern, als kristallisierte und Flitter, die reinsten Produkte.

Als Endprodukt hat man:

Mutterlauge,
„Salacci“ (Salzreste).

Von den Mutterlauge führen wir hier zwei alte Analysen an; ihre Bedeutung ist heute sehr gesunken. Sie enthalten hauptsächlich Ammonium- und Magnesiumsalze und haben voneinander sehr verschiedene Zusammensetzung.

E. Abich (1850). C. Schmidt (1855).³⁾

δ	1,0987	1,0046
Schwefelsäure	6,71	7,76
Chlor	0,12	0,07
Ammoniak	1,53	2,93
Kalium	0,59	0,23
Natrium	0,12	0,22
Magnesium	1,37	0,48
Kalk	0,07	0,04
Eisen u. Aluminiumoxyd	0,02	0,01
Borsäure	1,75	3,09
Feste Substanzen	12,28	14,83
Wasser	87,72	85,17

¹⁾ P. Bringhenti, Priv. Mitteilung.

²⁾ S. Castellani, Priv. Mitteilung.

³⁾ C. Schmidt, Ann. d. Chem. u. Pharm. **98**, 273 (1856). (In dieser Abhandlung findet man auch die Versuche von E. Abich).

Neue Analysen (1906) von Ing. P. Bringhenti¹⁾ geben auch sehr verschiedene Resultate für die Mutterlaugen; er fand z. B. in einer 12,23% Borsäure und 29,02% Ammonsulfat, in einer zweiten 5,81% Borsäure und 10,54% Ammonsulfat.

Die Mutterlaugen und die Waschwässer werden gewöhnlich so lange in Umgang gesetzt, bis sie so unrein sind, daß sie die Kristallisation der Borsäure verhindern. Aus denselben setzen sich dann sog. „Salacci“ (Salzreste) ab, die immer borsäurehaltig sind, zum Teil frei, zum Teil an Alkali gebunden, an Kalk oder Ammoniak, dann weiter Ammonsulfat und sehr oft das kristallisierte Doppelsulfat von Ammonium und Magnesium, das „Cerbolit“ bezeichnet wurde, weil es eben aus den Lagonen des Monte Cerboli erhalten wird und das eine Zeitlang für den ärgsten Feind der Borindustrie bezeichnet wurde. In diesen „Salacci“ und in den Mutterlaugen häuft sich die organische Substanz an. Wir führen hier die Zusammensetzung einiger „Salacci“ an:

Analyse von „Salacci“ (Prof. L. Marino und Dr. A. Danesi, 1911).²⁾

	Larderello.			
	Serrazzano.	Sasso.	L. Gastone.	S. Filiberto.
H ₃ BO ₃ . . .	22,160	43,410	45,640	30,750
SO ₄	41,768	29,972	34,41	35,91
NH ₄	7,400	5,282	7,302	4,371
Mg	4,8562	3,5114	0,7952	2,5292
Al + Fe . . .	0,4038	0,1879	0,3587	0,7105
Ca	—	—	0,2733	0,5020
Na	—	—	14,5436	11,750
H ₂ O	20,72	18,15	22,29	14,99

Aus den angeführten Analysen ist gegen die frühere Annahme einleuchtend, daß sich wenigstens ein großer Teil der Borsäure in den „Salacci“ gebunden vorfindet und zum Teil als Metaborat. Manchmal entspricht das Verhältnis des Ammoniaks zum Magnesium genau dem des Doppelsulfats. Die Salacci wurden längere Zeit als Abfallsprodukte angesehen und mit den nicht mehr verwertbaren Mutterlaugen weggeworfen. Dann benutzte man sie, wie heutzutage, zugleich mit einigen Mutterlaugen und Abwaschwässern zur Gewinnung des Ammoniaks nach vorangegangener Analyse, um den Gehalt an Borsäure und Ammoniak festzustellen.

Behandelt man sie mit Kalk, so erhält man Ammoniak, das entweder mit Schwefelsäure gesättigt wird, wie früher allgemein der Fall war, und so das, weil weiß und ohne Brenzgeruch, sehr wertvolle Ammonsulfat gewinnt, oder man stellt, wie heutzutage, das Ammoncarbonat dar, indem man entweder das natürliche Kohlensäureanhydrid dazu benutzt, oder indem man zuerst das Ammoniumborat herstellt, das dann mit doppelter Umsetzung mit Natriumcarbonat Borax und Ammoncarbonat liefert. Aus den mittels Kalk zur Gewinnung des Ammoniaks behandelten „Salacci“ kann man die Borsäure erhalten, indem man sie mittels Schwefelsäure in Freiheit setzt. Übrigens kann man die Borsäure der Salacci auch mit Wasserdampf in Freiheit setzen, wie die Untersuchungen des Prof. R. Nasini aus dem Institut zu Pisa zeigten.³⁾

¹⁾ P. Bringhenti, Priv. Mitteilung.

²⁾ L. Marino u. A. Danesi, Noch nicht veröffentlicht.

³⁾ R. Nasini, Noch nicht veröffentlicht.

Eine andere Analyse der „Salacci“ ist kürzlich von Prof. Umberto Sborgi veröffentlicht worden. Diese wurde an einem Durchschnittsmuster der ganzen Produktion des Jahres 1912 ausgeführt und dieses Muster war aus Teilen der verschiedenen „Salacci“ hergestellt worden, welche ihrerseits proportional der Produktion der verschiedenen Orte waren.

Hier folgen die Resultate:

Analyse des Prof. Umberto Sborgi¹⁾ eines Durchschnittsmusters der „Salacci“ aller Orte.

Auf kg von „Salacci“		
(NH ₄) ₂ O	g 112	= 2,150 g-Mol
MgO	„ 40,81	= 1,012 „
Na ₂ O	„ 55,67	= 0,898 „
CaO	„ 3,30	= 0,060 „
H ₂ SO ₄	„ 412,75	= 4,208 „
B ₂ O ₃	„ 143,63	= 2,052 „

}	8,24 g äquiv.
}	8,416 g äquiv.

Die in nicht wägbarer Menge vorhandenen Bestandteile wurden nicht bestimmt.

Von Prof. Umberto Sborgi wurde auch eine neue Art der Verwertung des „Salacci“ vorgeschlagen, wobei alles Ammoniak, Borsäure, Schwefelsäure und fast alles Magnesium hat wieder gewonnen werden können. Für die Ausführung dieser Darstellungsweise sei auf das Original verwiesen.

So ist in großen Zügen der Prozeß der natürlichen Borsäuregewinnung und der sie begleitenden Produkte behandelt worden. Der Schwefel, der als Schwefelwasserstoff die Borsäure begleitet, setzt sich größtenteils in den Lagoni ab, deren Schlamm daran sehr reich ist, teils verwandelt er sich in Schwefelsäure, die das Ammoniak in Salz überführt, und so auch andere Mineralien, welche mit dem Wasser in Berührung zu stehen kommen.

Die Verwertung des Schwefelwasserstoffs ist schon in Augenschein genommen und die des Kohlensäureanhydrids ist schon im vollen Gange.

Die borhaltigen Soffioni kann man als eine natürliche chemische Werkstätte ansehen.

Wenn das großartige Inventar beendet sein wird, wird man viele und viele Verwertungen, die man heute vorausahnt, beginnen können: chemischer, physikalischer und chemisch-physikalischer Natur.

Borate.

Von **G. d'Achiardi** (Pisa).

Die natürlichen Borate sind sehr zahlreich; sie zu bestimmen, ist nicht leicht, sei es, daß man das Kriterium der Säure verfolgt, von welcher man ihre Abstammung herleitet, oder daß man nach dem Metalle vorgeht.

Wenn es Borate von sehr einfacher chemischer Zusammensetzung gibt, die sich durch eine sehr leicht zu interpretierende Formel bestimmen lassen, so gibt es auch andere, bei denen die analytischen Resultate zu sehr komplizierten Formeln führen, betreffs derer man, nicht nur bezüglich der Säure,

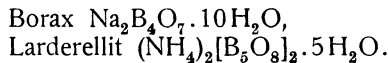
¹⁾ Umberto Sborgi, *Giornale di Chimica Industr. e Applic.* **3**, 293 (1921).

von welcher sie abstammen, in Zweifel bleibt, sondern es auch zweifelhaft bleibt, ob einige der darin enthaltenen Elemente die Rolle einer Basis, oder einer Säure spielen.

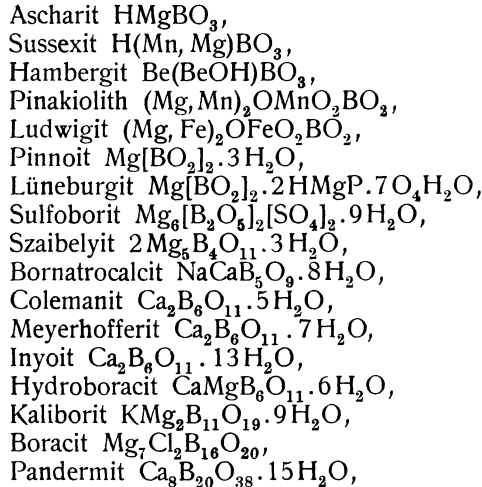
Was nun die Säuren anbelangt, von denen die Borate abstammen dürften, so kann man sagen, daß man nur eine kleine Anzahl von ihnen als von Orthoborsäure H_3BO_3 abstammend betrachten kann, der einzigen, die man in der Natur findet (Sassolin); andere stammen von künstlich dargestellten Säuren ab, wie die Metaborsäure HBO_2 , oder die zweibasische Tetraborsäure $H_2B_4O_7$, welche zusammen mit dem esabasischen Tetraborsäure $H_6B_4O_7$, die einzigen bisher bekannten Säuren zu sein scheinen; andere Borate endlich kann man durch Formeln bestimmen, die das Vorhandensein hypothetischer Säuren $H_4B_2O_5$, $H_3B_5O_9$, usw., sehr wahrscheinlich erscheinen lassen. Ich will hinzufügen, daß man einige Minerale kennt, die man, wie es scheint, für Doppelsalze (Schwefelborate, Eisenborate, usw.) halten kann und daß man die meisten natürlichen Borate für wasserhaltige Salze ansehen kann.

Nach dem Kriterium der Valenz der Metalle, welche an ihrer Zusammensetzung beteiligt sind, was von P. Groth¹⁾ und J. H. van't Hoff²⁾ auch bestätigt wird, kann man die natürlichen Borate folgendermaßen klassifizieren:

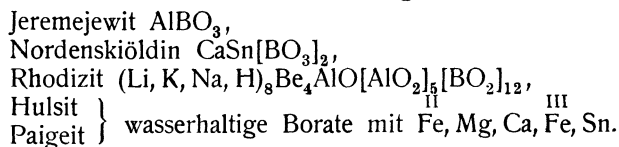
A. Borate einwertiger Metalle:



B. Borate zweiwertiger Metalle und deren Verbindungen mit Boraten einwertiger Metalle, mit Halogeniden, Sulfaten, usw.:



C. Borate mit drei- bzw. vierwertigen Metallen:

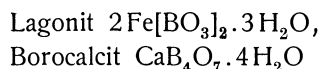


¹⁾ P. Groth, Chem. Krystallographie Bd. II, 729 (Leipzig 1908).

²⁾ J. H. van't Hoff, Sitzber. Berliner Ak. 34, 566 (1906).

Für den in letzter Zeit durch A. Knopf und W. T. Schaller¹⁾ beschriebenen Hulsit und Paigeit, wären noch eingehendere Untersuchungen nötig, um ihre chemische Zusammensetzung gut zu bestimmen; man könnte sie, wie es scheint, dem Ludwigit nahestellen, wenn man sie als Eisenborate betrachten kann; man kann sie, ihres Zinngehaltes wegen, der letzten Gruppe mit tetraivalenten Metallen gleichstellen.

Es schien mir nicht empfehlenswert, die Minerale:



in die Tabelle einzustellen und mich mit ihnen zu beschäftigen, denn nach meinen Untersuchungen über die Borate der borhaltigen Soffioni,²⁾ scheint es, daß weder der eine, noch der andere existiert; das Nichtvorhandensein des Borocalcits wurde dann sogar von J. H. van't Hoff³⁾ bestätigt, dem es auch nicht gelang, ihn künstlich darzustellen.

Borax.

Synonyma. Natriumtetraboratdekahydrat, Tinkal, Tincal, Borsaures Natron.

Kristallform. Monoklin prismatisch:

$$a : b : c = 1,0995 : 1 : 0,5629; \quad \beta = 106^\circ 35' \quad (\text{C. F. Rammelsberg}).^4)$$

Chemische Zusammensetzung. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

entsprechend 16,23 Na_2O ; 36,63 B_2O_3 ; 47,14 H_2O .

Eigenschaften. Kommt in prismatischen Kristallen, die bisweilen sehr groß sind, vor; in kristallinen Massen und aufgelöst im Wasser der Quellen und Seen. Ist farblos oder weiß mit grauen, gelben oder grünlichen Tönen; harziger, bisweilen glasiger oder erdiger Glanz. Weißes Pulver; durchscheinend oder opak.

$$\delta = 1,69 - 1,72; \quad \text{Härte } 2 - 2,25.$$

Bei Erhitzung entwickelt er Wasser, im Lötrohr schwillt er an und schmilzt zu einer farblosen durchsichtigen Perle, die mit Schwefelsäure befeuchtet, oder mit Fluorit und Kalibisulfat gemischt die Flamme grünlich färbt. Geschmack schwach süßlich alkalisch; ist lösbar in 2 Teilen kochenden und in 12 Teilen kalten Wassers.

Es gibt verschiedene Untersuchungen über den Molekularzustand des Borax in Lösungen, ausgeführt von J. Shields,⁵⁾ L. Kahlenberg und O. Schreiner,⁶⁾ P. Walden,⁷⁾ H. S. Shelton,⁸⁾ welche dem Schlusse zuneigen,

¹⁾ A. Knopf u. W. T. Schaller, Am. Journ. **25**, 323 (1908); Z. Kryst. **48**, 1 (1911).

²⁾ G. d'Achiardi, Annali Università toscane, **23** (Pisa 1901).

³⁾ J. H. van't Hoff, Sitzber. Berliner Ak. **34**, 652 (1907). — Zur Bild. d. ozeanischen Salzablagerungen, Bd. II (Braunschweig 1909), 50.

⁴⁾ C. F. Rammelsberg, Handbuch d. kristall. Chemie (Berlin 1855), 171.

⁵⁾ J. Shields, Phil. Mag. **35**, 365 (1893).

⁶⁾ O. Schreiner, Z. f. phys. Chem. **20**, 547 (1896).

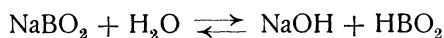
⁷⁾ P. Walden, Z. f. phys. Chem. **1**, 548 (1887).

⁸⁾ H. S. Shelton, Z. f. phys. Chem. **43**, 494 (1903).

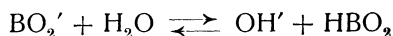
daß der Borax in kleinen Quantitäten in Natriumhydrat und Borsäure hydrolysiert, und die Untersuchungen über die Leitfähigkeit, durch erneuerte Zugabe der Borsäure beweisen, daß die Hydrolyse mit der erhöhten Verdünnung in Wasser und der erhöhten Temperatur zunimmt. In einer $1/200$ -normalen Lösung bei 25° , erreicht die Hydrolyse 4% , steigt bei 50° bis zu 6% .

Nimmt man im übrigen die Hypothese von L. Kahlenberg u. O. Schreiner, daß der Borax in wäßrigen Lösungen von normaler Konzentration Borsäure und ein Natronborat mit einem Atom Na auf eines von *B* bildet, als erwiesen an, so kann man doch immer noch in Zweifel sein, ob sich das Borat H_2NaBO_3 oder das andere $NaBO_3$ bildet. Nachdem man aber bisher keine stabilen metallischen Orthoborate gefunden hat, während man Metaborate fand, so scheint es wahrscheinlicher, daß sich das zweite bildet.

J. Lundberg¹⁾ hat beim Studium der Hydrolyse des Natronborats spezielle Untersuchungen angestellt, um den Wert des *K* bestimmen zu können. Da die Hydrolyse nach folgender Gleichung vor sich geht:



oder wenn nur die wirksamen Ionen berücksichtigt werden:



hat man:

$$K = \frac{[OH'] \cdot [HBO_2]}{[BO_2']}$$

Der durch 45 Bestimmungen erhaltene Durchschnittswert war:

$$K = 1,90 \cdot 10^{-5}$$

Die Konzentration der OH' -Ionen in einer $1/10$ -normalen $NaBO_2$ -Lösung wird demnach:

$$[OH'] = \sqrt{0,1 \cdot 1,90 \cdot 10^{-5}} = 0,00138,$$

d. h. es sind $1,38\%$ der Salzmenge hydrolytisch gespalten.

J. Walker²⁾ findet jedoch, von den durch ihn gefundenen Werten ausgehend, für die elektrolytische Zersetzung der Borsäure: $0,84\%$ bei 18° .

In einer Boraxlösung ist die Konzentration der Hydroxylionen unabhängig von der des Borax. Man hat:

$$\frac{[OH'] \cdot [HBO_2]}{[BO_2']} = 1,90 \cdot 10^{-5},$$

und da hier $[HBO_2] = [BO_2']$ ist, so muß immer

$$[OH'] = 1,90 \cdot 10^{-5}$$

sein, welche auch die Boraxkonzentration sei. Also wird in einer $1/10$ -normalen Boraxlösung $0,019\%$ der Salzmenge hydrolysiert sein. J. Shields findet für eine $0,0585$ -normalen Lösung den Wert $0,92\%$, während nach dem Werte des von J. Lundberg gefundenen *K* man nur $0,032$ erhält. Aus den oben gegebenen *K* Wert kann man die Konstante der Zersetzung K_1 der Borsäure bei 25° berechnen.

¹⁾ J. Lundberg, Z. f. phys. Chem. **69**, 442 (1909).

²⁾ J. Walker, Z. f. phys. Chem. **32**, 137 (1900).

Man erhält:

$$\frac{[\text{OH}'] \cdot [\text{HBO}_2]}{\text{BO}_2'} = 1,90 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{H}'] \cdot [\text{BO}_2']}{[\text{HBO}_2]} = K_1,$$

und bei

$$[\text{H}'] \cdot [\text{OH}'] = 1,21 \cdot 10^{-14}$$

durch Multiplikation der zwei Gleichungen:

$$1,90 \cdot 10^{-5} K_1 = 1,21 \cdot 10^{-14}, \quad K_1 = 6,4 \cdot 10^{-10}$$

J. Walker²⁾ hingegen, der diesen Wert nach direkten Messungen der Leitfähigkeit der Borsäurelösungen bestimmte, wobei er ganz reines Wasser angewandt hat, findet bei einer Temperatur von 18°, $K_1 = 17 \cdot 10^{-10}$.

Künstliche Bildung. Synthetisch kann man den Borax durch verschiedene Prozesse herstellen, die auch industrielle Wichtigkeit haben und auf den Reaktionen basieren, die zwischen Borsäure und Natroncarbonat oder Chlorür sich bilden.

Aus den Lösungen der Natronborate und je nach der Temperatur, bei welcher die Ablagerung vor sich geht, kann man Borax-Dekahydrate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ oder Pentahydrate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erlangen.

Ersteres ist mit dem natürlichen identisch, das zweite, welches eine Umwandlungstemperatur von 60° von ersteren trennt,²⁾ nennt man oktaedrischen Borax (er ist trigonal mit $a:c = 1:1,87$). Nach J. H. van't Hoff hätte das zweite ein Analogon in dem von E. Bechi³⁾ analysierten und beschriebenen Natronborat der borhaltigen Lagoni von Toscana.⁴⁾

Von Borax, Natronchlorid, Kalichlorid und Glaserit-haltigen Lösungen bekommt man bei 25° Borax-Dekahydrat, welches bei 35,5° durch das Pentahydrat ersetzt zu werden beginnt und es bei 39° ganz ist.

Vorkommen. Man findet den Borax in minimalen Mengen in vielen Mineralwässern; in größeren Quantitäten in sumpfigen Becken, wo er sich, wie in Ladak (Indien) und Tibet, absetzte. Boraxablagerungen im Innern von Seen gibt es auch in China.

In den Vereinigten Staaten findet man ihn als Überrest der Seen, welche zu dem großen hydrographischen Becken des Lahontansees oder dessen unmittelbarer Nachbarschaft gehören. 1856 fand man eine kristalline Boraxablagerung im Grunde des Clear Lake, der von da ab Borax Lake genannt ward. Andere wichtige Lagerstätten wurden auch in Kalifornien und der Sierra Nevada gefunden.

Larderellit.

Kristallform. Rhombisch, wahrscheinlich hemimorph, nach G. d'Achiardi,⁵⁾ monoklin nach A. Des Cloizeaux.⁶⁾

¹⁾ W. Nernst, Theor. Chemie (Stuttgart 1907), 511.

²⁾ J. H. van't Hoff, Z. Bild. d. ozean. Salzablag. **2**, 46 (Braunschweig 1909).

³⁾ E. Bechi, Am. Journ. **17**, 129 (1854).

⁴⁾ Er hätte $6\text{H}_2\text{O}$, aber seine Existenz ist sehr zweifelhaft; es könnte vielleicht der kalifornische Borax (32% von H_2O) beschrieben von Sheppard (Bull. Soc. min. **1**, 144 [1878]) unter dem Namen Tincalconit ihn ersetzen.

⁵⁾ G. d'Achiardi, R. Acc. d. Linc. **9**, 342 (1900).

⁶⁾ A. Des Cloizeaux, Man. de Minér. **2**, 2 (Paris 1874).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
$[\text{NH}_4]_2\text{O}$	12,73	9,87	9,78	9,83	10,58
B_2O_3	68,57	71,70	72,42	72,06	71,12
H_2O	18,33	[18,43]	[17,80]	[18,11]	18,30
	99,63	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Aus den Bor-Soffioni der Toscana; anal. E. Bechi, Am. Journ. **17**, 29 (1854).
- 2.—3. Ebenda, anal. G. d'Achiardi, R. Acc. d. Linc. **9**, 342 (1900).
4. Mittel der Analysen 2—3.
5. Theoretische Zusammensetzung.

Formel. E. Bechi hat nach den Resultaten der Analyse 1 die Formel $[\text{NH}_4]_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ proponiert; G. d'Achiardi hat nach Nr. 2 u. 3 $[\text{NH}_4]_2[\text{B}_5\text{O}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vorgeschlagen; dem entsprechen auch die theoretischen Werte der Reihe 5.

Eigenschaften. Kommt in winzig kleinen, mehr oder minder rauh sich anführenden Massen vor. Er ist von schneeweißer Farbe (wenn nicht durch die Beimengung von Eisenhydroxyd gelblich gefärbt). Unter dem Mikroskop zeigt er sich als kleine, rhombische, farblose, von zarten, kleinen, linearen Fazetten umrahmte Lamellen.

Im geschlossenen Rohr erhitzt, entwickelte er Ammoniakdämpfe; vor dem Lötrohr schmilzt er zu farblosem Glas, welches die Flamme grünlich färbt, wenn man es in Alkohol taucht.

Vorkommen. Er kommt vor in der Region der borhaltigen Soffioni von Toscana, zwischen den Spalten und Höhlungen des Terrains, aus dem die Soffioni hervorkommen. Das erste Mal von P. Mascagni beschrieben, wurde er von G. Santi¹⁾ und von G. B. Brocchi²⁾ in den borhaltigen Seen von Monterotondo im Val di Cecina erwähnt und von E. Bechi³⁾ analysiert, von diesem wurde er zu Ehren F. Larderels, des Begründers der Bor-Industrie in Toscana so benannt. Analytische Untersuchungen F. Fouqués⁴⁾ haben seine Existenz als gut charakteristische Spezies in Zweifel gesetzt und ihn für ein Gemisch von Borsäure, Borammonium und vielleicht anderen Boraten erklärt. G. d'Achiardi⁵⁾ hat dann durch die Untersuchungen des reinsten Materials bestätigt, daß Larderellit eine vollkommen bestimmte Spezies sei.

Man fand ihn auch bei Bohrungen in verschiedenen Tiefen.

Das Vorkommen der Borsäure und ammoniakalischer Produkte in den Dämpfen und Kondensationswässern der Soffioni kann dazu beitragen, seine Herkunft zu bestimmen; doch muß man bedenken, daß man auf künstliche Art kein Resultat erhält, weder indem man in Wasser löst und die Lösung wieder kristallisieren läßt, noch indem man aufeinander Verbindungen von Bor und Ammoniak reagieren läßt, während man jedoch die anderen Ammoniumborate erhält: $[\text{NH}_4]_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $[\text{NH}_4]_2\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.⁶⁾

¹⁾ G. Santi, Reise i. Toscana, **3** (1806).

²⁾ G. B. Brocchi, Katalog italienischer Gesteine (1817).

³⁾ E. Bechi, Amer. Journ. **17**, 29 (1854).

⁴⁾ A. Des Cloizeaux, Man. d. Min. **2** (Paris 1874), 2.

⁵⁾ G. d'Achiardi, R. Acc. d. Linc. **7**, 342 (1900).

⁶⁾ Derselbe, Ann. Univ. Toscana, **23** (Pisa 1901).

Ascharit.

Kristallform. Wahrscheinlich amorph.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
δ . . .	1,85—1,95				2,7		
MgO . . .	48,9	48,7	50,1	47,1	47,0	46,9	47,81
B ₂ O ₃ . . .	43,1	43,2	42,1	41,5	41,5	41,7	41,50
H ₂ O . . .	8,0	8,1	7,8	11,4	11,3	11,2	10,69
	100,0	100,0	100,0	100,0	99,8	99,8	100,00

- 1.—4. Von Schmidtmannshall; anal. W. Feit: 1.—3. Chem. Ztg. **15**, 327 (1891);
 2. J. H. van't Hoff, Zur ozean. Salzablag. Bd. II (Braunschweig 1909), 60.
 5. Von Neu-Staßfurt; anal. J. H. van't Hoff, Zur ozean. Salzablag. usw. 60.
 6. Von Schmidtmannshall; anal. J. H. van't Hoff, Zur ozean. Salzablag. usw. 60.
 7. Theor. 2MgO·B₂O₃·H₂O.

Formel. Nach den Resultaten der drei ersten Analysen gab W. Feit¹⁾ die Formel 3Mg₂B₂O₅·2H₂O, und wurde dieselbe von J. D. Dana, P. Groth u. a. angenommen. J. H. van't Hoff²⁾ aber hat nach seinen und nach neuen Resultaten W. Feits die Zusammensetzung durch die Formel HMgBO₃ ausgedrückt, welche sich mit den Werten der Reihe 7 deckt.

Eigenschaften. Er kommt in weißen Knötchen granulöser mikroskopischer Struktur ohne Anzeichen von Kristallisation vor. Ist beinahe unlöslich im Wasser. In Salzsäure löst er sich viel schwerer als andere Magnesiumborate.

Künstliche Bildung. Wenn auch das Borat der Salzablagerungen von viel einfacherer Zusammensetzung ist, so ist es doch künstlich sehr schwer herzustellen. J. H. van't Hoff erhielt durch die Behandlung von Magnesia-lösungen mit etwas Borax und Erwärmen derselben auf 83° in einem Porzellangefäß, Pinnoit, Kaliborit und einen Ascharit mit einem Molekül Wasser, und zwar: HMgBO₃·H₂O.

Untersuchungen über die Umwandlung des Pinnoits in Ascharit zeigen, daß sich der Pinnoit, in Natronchloridlösungen umwandelt, indem Borsäure frei wird, und da bei 83° das Verhältnis zur Magnesia 1:2 (wie in Ascharit) ist, ergibt die Analyse eine Zusammensetzung von 2HMgBO₃·H₂O, ähnlich wie bei Ascharit. Erst nach achttägiger Erwärmung auf 150° erreichte man für das Produkt die schwere Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, eine für den Ascharit charakteristische Eigenschaft, und eine ihm verwandte Zusammensetzung.

Vorkommen. Er wurde zuerst von W. Feit in Boracitknötchen im Kainit und Steinsalz von Schmidtmannshall und Vienenburg (bei Aschersleben, woher auch der Name) in der Nähe des Silvinit und Leonits entdeckt, dann von H. Precht bei Staßfurt zusammen mit Kainit und Leonit gefunden.

¹⁾ W. Feit, Chem. Ztg. **15**, 327 (1891).

²⁾ J. H. van't Hoff, Zur ozean. Salzabl. usw. 60.

Sussexit.

Kristallform. Rhombisch?

Analysen.

	1.	2.	3.
δ	3,42	3,123	—
MnO	40,10	38,08	41,44
ZnO	—	3,24	—
MgO	17,03	15,92	15,71
B ₂ O ₃	31,89	33,31	34,08
H ₂ O	9,59	9,43	8,77
	98,61	99,98	100,00

1. Von Mine Hill, Franklin Furnace, Sussex Co., N. J.; anal. G. J. Brush, Am. Journ. **46**, 240 (1868).
2. Von Mine Hill; anal. S. L. Penfield, Am. Journ. **36**, 323 (1888).
3. Theor. 6MnO.4MgO.5B₂O₃.5H₂O.

Formel. G. J. Brush u. S. L. Penfield fanden hierfür nach ihren Analysen die Formel: HR''BO₃ (mit R'' = Mn, Mg, Zn); P. Groth¹⁾ schreibt sie als Metaborat [(Mn, Mg, Zn)OH]BO₂. Die Werte der 3. Reihe wurden nach der Formel 2(Mn, Mg)O : B₂O₃ : H₂O, mit MnO : MgO = 3 : 2 berechnet.

Eigenschaften. Er kommt vor in Bindungen oder faserigen Gangfüllungen, bisweilen asbestartig. Farbe weißlichgelb oder bräunlich mit seidigem Glanze, durchscheinend, durchsichtig an den Kanten; Härte = 3. Im geschlossenen Rohr dunkelt die Farbe, und es entwickelt sich Wasser; er schmilzt an der Flamme und gibt im Lötrohr eine schwarze kristalline Kugel, die die Flamme grünlich färbt. Mit Schmelzmitteln gibt er Manganreaktion. Löslich in Salzsäure.

Vorkommen. Man kennt ihn nur am Mine Hill in Sussex Co. (N. J.), woher der Name, wo man ihn mit Franklinit, Willemit und anderen Zink- und Manganmineralien fand.

Hambergit.

Kristallform. Rhombisch: $a : b : c = 0,7988 : 1 : 0,7267$ (W. C. Brögger.²⁾)

Analysen.

	1.	2.	3.
δ	2,347	—	—
BeO	53,25	54,80	53,29
B ₂ O ₃	[36,72]	35,10	37,15
Na ₂ O + K ₂ O	—	Spur	—
H ₂ O	10,03	10,95	9,56
	100,00	100,85	100,00

1. Von Helgeråen, Norwegen; anal. H. Bäckström, Z. Kryst. **16**, 65 (1890).
2. Von Maharitra (Madagascar); anal. F. Pisani, Bull. Soc. min. **33**, 37 (1910).
3. Theor. 4BeO.B₂O₃.H₂O.

¹⁾ P. Groth, Tab. Übers. (Braunschweig 1898) 79.

²⁾ W. C. Brögger, Z. Kryst. **16**, 65 (1890).

Formel. Die Spezies von H. Bäckström analysiert, wurde das erste Mal (für Norwegen) beschrieben von W. C. Brögger, der für sie die Formel $\text{Be}_2(\text{OH})\text{BO}_3$ bestimmte, die man auch $\text{Be}[\text{BeOH}]\text{BO}_3$ schreiben kann.

Eigenschaften. Er kommt in prismatischen, durchsichtigen oder durchscheinenden Kristallen von glasigem Glanze und weißgrauer Farbe vor.

$$\delta = 2,347-2,36, \text{ Härte} = 7,5.$$

Nur bei Erwärmung auf sehr hohe Temperaturen gibt er Wasser; im Lötrohr knistert er stark und schmilzt nicht. Unempfindlich gegen gewöhnliche Säuren, löst er sich gänzlich nach Digerieren in Fluorsäure am Wasserbad.

Vorkommen. Wurde in kleinen Feldspatadern mit schwarzem Glimmer, bei Helgeråen an der Küste des Lungesundfjords (Südnorwegen) gefunden, dann von A. Lacroix¹⁾ für Madagascar beschrieben, wo er wahrscheinlich auch in Pegmatitadern vorkommt.

Pinakiolith.

Kristallform. Rhombisch-bipyramidal:

$$a : b : c = 0,8385 : 1 : 0,5881 \text{ (G. Flink.)}^2)$$

Analysen.

	1.	2.	3.
δ . . .	3,881	—	—
(CaO) . . .	1,09	1,12	—
MgO . . .	28,58	29,30	28,81
(PbO) . . .	0,76	0,78	—
B_2O_3 . . .	15,65	16,05	16,68
(Fe_3O_4) . . .	2,07	2,12	—
Mn_3O_4 . . .	49,39	50,63	{ 16,90 MnO 37,61 Mn_3O_4
(SiO_2) . . .	1,21	—	—
(H_2O) . . .	0,47	—	—
	99,22	100,00	100,00

1. Von Långban; anal. von G. Flink, Z. Kryst. **18**, 361 (1891).

2. Analyse 1 reduziert auf 100 abgezogen SiO_2 und H_2O .

3. Theor. $3\text{MgO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Formel. Seine Zusammensetzung wird angedeutet durch die Formel: $(\text{Mg}, \text{Mn})_2\text{OMnO}_2\text{BO}_2$ oder durch die andere: $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, welche mit den Werten der Reihe 3 übereinstimmt.

Eigenschaften. In kleinen tafelförmigen rechteckigen Kristallen, häufig in Zwillingen. Schwarz; in Pulver graubraun; Glanz metallisch. Härte = 6; schmilzt schwer zu schwarzem, nicht magnetischem Glase. Mit Kaliumbisulfat und Fluorit färbt er die Flamme intensiv grün. Mit Schmelzmitteln gibt er die Reaktion des Mangans. Löst sich unter Entwicklung von Chlor in heißer konzentrierter Salzsäure.

¹⁾ A. Lacroix, Bull. Soc. min. **32**, 321 (1909); **33**, 37 (1910).

²⁾ G. Flink, Z. Kryst. **18**, 361 (1891).

Vorkommen. Wurde zu Långban in Schweden im körnigen Dolomit zusammen mit Hausmannit usw. gefunden.

Ein sehr dem Pinakolith ähnliches Mineral wurde von H. Bäckström¹⁾ zu Långban im körnigen Dolomit gefunden, es zeigt die folgende Zusammensetzung:

δ	3,935
MgO	22,36
(CaO)	1,35
MnO	46,95
(PbO)	1,22
Fe ₂ O ₃	10,52
B ₂ O ₃	13,92
(SiO ₂)	0,70
O	3,45
	100,55

Ist eisenschwarz, von metallischem Glanze, in Form glänzender Stäbchen (zum Unterschied vom Pinakolith) und zeigt weder pinakoidale Flächen noch Zwillingsbildungen. Für ihn konnte man: $a:b:c = 0,6823:1:(?)$ annehmen.

Ludwigit.

Kristallform. Rhombisch-bipyramidal:

$$a:b:c = 0,988:1:(?) \text{ (P. Groth).}^2)$$

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
MgO	26,91	28,88	30,57	31,69	33,78	28,63
(MnO)	Spur	—	0,16	Spur	—	—
FeO	17,67	15,84	15,78	12,46	7,27	17,00
(Al ₂ O ₃)	—	—	—	—	2,27	—
Fe ₂ O ₃	39,29	35,67	37,93	39,92	37,37	37,80
B ₂ O ₃	15,06	[17,02]	12,04	16,09	16,94	16,57
(SiO ₂)	—	0,36	—	—	—	—
(CO ₂)	—	0,90	—	—	—	—
(H ₂ O unter 107°)	—	0,51	3,62	—	1,13	—
(H ₂ O über 107°)	—	0,82		—	1,24	—
	98,93	100,00	100,10	100,16	100,00	100,00

1. Von Ungarn; anal. E. Ludwig u. L. Sipöcz, Tsch. min. Mit. 59 (1874).
2. Von Ungarn; anal. W. T. Schaller, Z. Kryst. **48**, 545 (1911).
3. Von Ungarn; anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. **34**, 284 (1887).
4. Von Ungarn; anal. E. Ludwig u. L. Sipöcz, Tsch. min. Mit. 59 (1874).
5. Von Montana; anal. W. T. Schaller, Z. Kryst. **48**, 545 (1911).
6. Theor. 3MgO.B₂O₃.FeO.Fe₂O₃.

Formel. Aus den Resultaten der Analysen 1—4 kann man die Formel Mg₃B₂O₆Fe₃O₄ entnehmen und sie für analog mit derjenigen des Pinakoliths erklären: Mg₃B₂O₆.Mn₃O₄ (G. v. Tschermak).³⁾ P. Groth²⁾ gibt die Formel:

¹⁾ H. Bäckström, Z. Kryst. **28**, 506 (1897).
²⁾ P. Groth, Tabell. Übers. (Braunschweig 1898) 19.
³⁾ G. v. Tschermak, Tsch. min. Mit. 59 (1874).

$\text{Mg}_2\text{O}[\text{FeO}_2][\text{BO}_2]$. W. T. Schaller,¹⁾ der als letzter sich mit dem Argumente beschäftigt hat, findet, daß man für den Ludwigit die von G. v. Tschermak gefundene Formel annehmen kann, d. h. $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, wenn man die Verbindung dieses Salzes mit einem anderem von der Zusammensetzung des Typus $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ annimmt, um die veränderlichen Mengen von FeO und MgO zu erklären, die die Analyse 4 zeigt, in Vergleich der Analysen 1—3 des ungarischen Ludwigit und die viel kleinere Quantität von FeO in Vergleich der theoretischen des Ludwigits von Montana.

Eigenschaften. In Massen fein faserig, dunkelgrün, manchmal fast schwarz oder ins violette spielend, mit seidigem Glanze; Pleochroismus stark.

$\delta = 3,91—4,02$. Härte = 5.

An der Luft erwärmt, wird er rot; in kleinen Fragmenten schmilzt er schwer im Lötrohr zu einer schwarzen magnetischen Schlacke. Mit den Schmelzmitteln gibt er die Eisenreaktion und ist, wenn fein pulverisiert, langsam in kalter Salzsäure löslich. Durch Veränderung bildet er Limonit.

Varietät. Einer efeu grünen Varietät des Ludwigits aus dem Utah, in welchem FeO in starkem Maße durch MgO vertreten ist, gaben B. S. Butler und W. T. Schaller²⁾ den Namen Magnesiumludwigit. Seine Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ darstellen.

Vorkommen. Wurde zum ersten Male zu Moravitz im Banat (Ungarn) in einem, durch Magnetit verunreinigten kristallinischen Kalke gefunden und von G. v. Tschermak zu Ehren E. Ludwigs so benannt. Wurde dann auch bei Philippsburg (Montana) zusammen mit großen Mengen Magnetit im metamorphischen Kalk gefunden.

Künstliche Bildung. E. Ebelmen erzielte auf künstlichem Wege ein Magnesium- und Eisenborat ($6\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$) mit $\delta = 3,85$, welches E. Mallard³⁾ als dem Ludwigit entsprechend, bezeichnete.

Pinnoit.

Kristallform. Tetragonal-pyramidal: $a:c = 1:0,7609$ (O. Luedecke).⁴⁾

Analysen.

	1.	2.	3.	4.
δ	3,27	—	—	—
(Cl)	0,18	0,40	0,37	—
(Fe)	0,15	0,23	0,21	—
MgO	24,45	24,19	24,07	24,53
B_2O_3	[42,50]	[42,68]	[42,85]	42,59
H_2O	32,85	32,50	32,50	32,88
	100,13	100,00	100,00	100,00

1. Von Staßfurt; anal. H. Staute, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 1584 (1884).

2—3. Von Staßfurt; anal. Stromeyer, Z. Nat. Halle **58**, 646 (1885).

4. Theor. $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ W. T. Schaller, Z. Kryst. **48**, 545 (1911).

²⁾ B. S. Butler u. W. T. Schaller, Journ. Washington Acad. Sc. **7**, 29 (1917).

³⁾ E. Mallard, Bull. Soc. min. **11**, 305 (1888).

⁴⁾ O. Luedecke, Zs. Verh. Halle **58**, 646 (1885).

Formel. Die gewöhnlich angenommene Formel ist: $\text{Mg}[\text{BO}_2]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, welcher die Werte der Reihe 4 entsprechen.

Eigenschaften. Kommt in ausgesprochen prismatischen Kristallen vor; noch häufiger in kristallinen Massen, körnig oder faserig. Farbe schwefel- oder strohgelb, bisweilen pistaziengrün; durchscheinend.

$$\delta = 3,373; \text{ Härte } 3\text{—}4.$$

Schmilzt vor dem Lötrohr zu einer weißen Masse; ist in Säuren löslich.

Künstliche Bildung. J. H. van't Hoff und G. Bruni¹⁾ erhielten Pinnoit durch Lösung von 100 g Borax in 450 cm³ Wasser, die sie dann mit 53 g Magnesiumchlorid ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) in 50 cm³ Wasser gelöst, vereinigten; und dann auf dem Wasserbad erwärmten, nachdem sie noch 70 g Magnesiumchlorid beigefügt hatten. Sie ließen es bis zur Entfernung von 60 g Wasser konzentrieren, dann wurde ein wenig Pinnoit eingepflegt und die Masse in einem Porzellangefäß bis auf 100° erwärmt. Nach 5 Tagen hatte sich Pinnoit gebildet.

Vorkommen. Findet sich im Kainit von Staßfurt in Knötchen, die meist mit dem Boracit verwachsen sind, von dem sie abzustammen scheinen.

Lüneburgit.

Analysen.

	1.	2.
δ	2,05	—
MgO	25,3	25,35
B_2O_3	12,7	14,67
P_2O_5	29,8	29,78
H_2O	32,2	30,20
	100,0	100,00

1. Von Lüneburg (Hannover); anal. A. Nöllner, Sitzber. Bayr. Ak. 1870, 291.
2. Theor. $3 \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Formel. Aus den Resultaten der Analyse läßt sich (nach J. D. Dana)²⁾ die Formel $3 \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ entnehmen, die P. Groth³⁾ folgendermaßen schreibt: $\text{Mg}[\text{BO}_2]_2 \cdot 2 \text{HMgPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Eigenschaften. Kommt in abgeplatteten Massen mit feiner kristalliner, faseriger oder erdiger Struktur von weißer Farbe vor.

Vorkommen. Wurde im Gips führenden Mergel von Lüneburg (Hannover) gefunden.

Sulfoborit.

Kristallform. Rhombisch - bipyramidal: $a : b : c = 0,6196 : 1 : 0,8100$ (H. Bücking).⁴⁾

¹⁾ J. H. van't Hoff u. G. Bruni, Sitzber. Berliner Ak. **35**, 805 (1902).

²⁾ J. D. Dana, A Syst. of Min. (New York 1892), 869.

³⁾ P. Groth, Tab. Übers. (Braunschweig 1898), 100.

⁴⁾ H. Bücking, Sitzber. Berliner Ak. 1893, 967.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.
MgO	32,91	33,48	—	34,35
(F ₂ O ₃)	—	0,11	—	—
B ₂ O ₃	[23,64]	19,79	20,5	19,89
SO ₃	21,95	22,46	—	22,74
H ₂ O	21,50	23,53*	22,1	23,02
Unlöslich	—	0,32	—	—
	100,00	99,69	—	100,00

* Glühverlust.

1. Von Westeregeln; anal. H. Naupert u. W. Wense; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 874 (1893).
 2. Von Westeregeln; anal. K. Thaddéeff, Z. Kryst. **28**, 264, (1897).
 3. Von Westeregeln; anal. J. H. van't Hoff, Zur Bildung usw. **2**, 64 (1909).
 4. Theor. 6 MgO . 2 B₂O₃ . 2 SO₃ . 9 H₂O.

Formel. Nach H. Naupert und W. Wense ließe sich die Zusammensetzung durch die Formel 3MgSO₄ . 2Mg₃B₄O₉ . 12H₂O erklären; nach K. Thaddéeff: 2MgSO₄ . 4HMgBO₃ . 7H₂O, was von J. H. van't Hoff auf: Mg₆B₄O₁₀[SO₄]₂ . 9H₂O reduziert wurde (dem entsprechen die in der Reihe 4 gegebenen Werte), die man auch: Mg₆[B₂O₅]₂[SO₄]₂ . 4H₂O schreiben kann. Die tatsächliche Zusammensetzung dieses Minerals kann man jedoch als nicht ganz bestimmt bezeichnen.

Eigenschaften. Kömmt in kleinen, farblosen, prismatischen Kristallen von veränderlichem Habitus, oder in äußerlich roten, durchsichtigen, zerbrechlichen Kristallen vor.

$\delta = 2,416$; Härte = 4.

Vor dem Lötrohr schmilzt er unter Aufblähen und färbt die Flamme grün; auf der Kohle mit Soda gibt er die Reaktion des Schwefels; ist leicht löslich in Säuren.

Vorkommen. Wurde im Steinsalzbergwerk von Westeregeln mit Anhydrit, Karnallit, Kieserit, Cölestin, usw. gefunden.

Szaibelyit.

Synonym. Bormagnesit.

Kristallform. Rhombisch oder monoklin.

Analysen.

	1.	2.
δ	2,7	—
MgO	54,65	54,69
B ₂ O ₃	[38,35]	37,98
H ₂ O	7,00	7,33
	100,00	100,00

1. Von Szajbelyi (Ungarn); anal. Stromeyer, Sitzber. Wiener Ak. **47**, 347 (1863).
 2. Theor. 10 MgO . 4 B₂O₃ . 3 H₂O.

Formel. J. D. Dana¹⁾ schreibt die Formel so wie ich sie angenommen: 2Mg₅B₄O₁₁ . 3H₂O, während P. Groth²⁾: Mg[OH]₂ . 4[Mg.OH]BO₂ schreibt.

¹⁾ J. D. Dana, A System of Min. usw. (New York 1892) 878.

²⁾ P. Groth, Tabellen usw. 79.

Eigenschaften. In kleinen faserigen Knollen, die aus kleinen nadelförmigen Kristallen zusammengesetzt sind, denen kleine Körnchen beigemischt sind, welche eine größere Menge Wasser (12,25%) enthalten sollen. Ist farblos oder dicht schneeweiß.

Härte circa 3,5.

Bei Erwärmung entweicht Wasser, vor dem Lötrohr brennt er und schmilzt zu einer blassen, hornig aussehenden, graubraunen Masse und färbt die Flamme rotgelb. Schwerlöslich in Salzsäure.

Vorkommen. Wurde in Knötchen gefunden, die in einem grauen, körnigen Kalkstein eingebettet waren, zu Szajbelyi bei Rézbánya (Ungarn).

Bornatrocalcit

Synonyma. Ulexit, Natroborocalcit, Natronkalkborat, Tinkalzit, Tiza.

Kristallform. Monoklin-prismatisch.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Na ₂ O . . .	6,98	8,43	7,45	8,90	8,22	8,83	7,63	8,38
CaO . . .	14,05	14,71	13,67	15,91	14,03	15,04	13,81	15,15
(Fe ₂ O ₃) . . .	—	0,86	—	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃ . . .	43,05	[42,31]	[44,25]	42,06	44,71	45,34	43,08	47,27
H ₂ O . . .	36,13	33,69	34,63	33,48	33,04	30,79	35,48	29,20
	100,21	100,00	100,00	100,35	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Von Tarapaca; A. Raimondi, Min. Pérou 1878, 263.
2. Von Atacama; anal. Holtz, C. F. Rammelsbergs Min. Ch. Erg. 1886, 51.
3. Von Iquique; anal. C. F. Rammelsberg, Min. Ch. 1875, 216.
4. Von Salinas de la Puna (Argentinien); anal. C. F. Rammelsberg, N. JB. Min. etc. 2, 158 (1884).
5. Von Prov. Salta (Argentinien); anal. J. J. Kyle, Ann. Soc. Arg. 10, 169 (1880).
6. Von Rhodes Marsh (Nevada); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. 34, 284 (1887).
7. Theor. mit 8 H₂O: Na₂O . 2 CaO . 5 B₂O₃ . 16 H₂O.
8. Theor. mit 6 H₂O: Na₂O . 2 CaO . 5 B₂O₃ . 12 H₂O.

Formel. Die meisten Analysen führen uns dazu, die Formel NaCaB₅O₉ . 8H₂O anzunehmen; mit ihr stimmt auch die Zusammensetzung des künstlich von A. de Schulten und J. H. van't Hoff erhaltenen Bornatrocalcits überein. Mit den Resultaten der Analyse 6 stimmt besser die Formel einiger Autoren, z. B. P. Groth¹⁾ mit 6 H₂O überein.

Eigenschaften. Kommt gewöhnlich in rundlichen, quastenförmigen Massen vor, die aus winzigen Kristallen von weißer Farbe und seidigem Glanze bestehen.

$\delta = 1.65$; Härte = 1.

Erwärmt, entwickelt er Wasser; im Lötrohr schmilzt er unter Anschwellen zu blasenhaltigem Glase; färbt die Flamme tiefgelb. Ist in kaltem Wasser nicht, in warmem mit alkalischer Reaktion wenig löslich, während er sich in Säuren leicht löst.

Varietäten. Die bekanntesten sind der Franklandit und der Kryptomorphit. Der erste wird von einigen als Spezies für sich betrachtet und

¹⁾ P. Groth, Chem. Krystall. 2, 731 (Leipzig 1908).

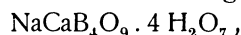
J. E. Reynolds¹⁾ bestimmte dafür die Formel: $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{B}_6\text{O}_{11}]_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$, P. Groth²⁾ $\text{NaCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, aber J. H. van't Hoff³⁾ bewies, daß es sich um unreinen Bornatrocalcit handle; er ist massig von weißer Farbe, kleinfaseriger Struktur und wurde in Tarapaca (Chile) gefunden. Der zweite wurde von H. How⁴⁾ beschrieben als in Knötchen aus mikroskopischen, rhombischen Lamellen bestehend, die aus Windsor in Neu-Schottland stammen.

Künstliche Bildung. Wurde von A. de Schulten⁵⁾ dargestellt, durch Hinzufügen einer Calciumchloridlösung zu einer kalt gesättigten Boraxlösung, die im Überschusse vorhanden war; dann ließ er sie im verschlossenen Ballon 15—20 Tage lang absetzen. Das spezifische Gewicht wurde bestimmt $\delta = 1,955$. J. H. van't Hoff⁶⁾ hat Bornatrocalcit aus einer Lösung von

110 g	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
40 „	H_3BO_3
100 „	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
450 „	NaCl

in 2,5 l Wasser erhalten.

Bei gewöhnlicher Temperatur hatte er nach zwei Tagen eine beinahe theoretische Ausscheidung. Durch Entwässerung erhielt er ein neues Borat



welches in der Natur noch nicht aufgefunden worden ist. Nach J. H. van't Hoff können sich die Doppelborate von Kalk und Natron nur in Lösungen bilden, die ziemlich reich an Borax sind. Die Temperatur der Wasserentziehung des Bornatrocalcits im Beisein des Natron- und Kalichlorürs und des Borax wäre zwischen 46—51°.

Vorkommen. Der Bornatrocalcit wurde in der Wüste von Iquique (Chile) in der Provinz Tarapaca, in den Salinen der Puna (Argentinien), in den Salz-sümpfen von Nevada und S. Bernardino Co. (Kalifornien), in Neu-Schotland usw., gefunden.

Colemanit.

Kristallform. Monoklin-prismatisch:

$$a : b : c = 0,7768 : 1 : 0,5430; \beta = 110,7^\circ \text{ (A. S. Eakle).}^7)$$

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
(MgO) . . .	—	0,13	—	0,10	0,26	—	—
CaO . . .	28,43	27,97	27,42	27,31	27,38	27,07	27,21
(Al ₂ O ₃ } (Fe ₂ O ₃ }	0,60	0,19	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃ . . .	[48,12]	47,64	49,70	50,70	49,59	51,00	50,94
(SiO ₂) . . .	0,65	1,28	—	—	0,45	—	—
H ₂ O . . .	22,20	22,79	22,26	21,87	22,68	22,01	21,85
	100,00	100,00	99,38	99,98	100,36	100,08	100,00

¹⁾ J. E. Reynold, Phil. Mag. **3**, 284 (1879).

²⁾ P. Groth, Tab. Übers. (Braunschweig 1898), 81.

³⁾ J. H. van't Hoff, Sitzber. Berliner Ak. **16**, 301 (1907).

⁴⁾ H. How, Am. Journ. **32**, 9 (1861).

⁵⁾ A. de Schulten, C. R. **132**, 1576 (1901).

⁶⁾ J. H. van't Hoff, Zur Bildung usw. 1909, 48.

⁷⁾ A. S. Eakle, Bull. Dep. geol. Univ. Calif. **3**, 31 (1902).

1. Von Kalifornien; anal. T. Price, 3 d. Min. Rep. Cal, 1883, 86.
2. Von Kalifornien; anal. Th. Hjortdahl, Ved. selsk. Christ. 1884.
3. Von Kalifornien; anal. C. Bødewig, Z. Kryst. **10**, 179 (1885).
- 4—5. Von Death Valley (Kalif.); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. **34**, 282 (1887).
6. Von Gila River (Arizona); anal. Wm. Conger Morgan u. M. Claver Tallmon, Am. Journ. **18**, 363 (1904).
7. Theor. $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Formel. Th. Hjortdahl gibt auf Grund der Analysen 1 und 2 die Formel: $\text{Ca}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; dann gibt C. Bødewig (und G. vom Rath) nach den Resultaten der Analyse 3 die Formel $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, welche die jetzt allgemein angenommene ist.

Eigenschaften. Kommt in meist prismatischen oder rhomboedrigen Kristallen vor. Bisweilen ist er auch massiv, leicht blätternd oder körnig und kompakt. Bruch unregelmäßig, farblos oder gelblich-weiß, auch gräulich mit glas-diamantartigem Glanze, durchscheinend oder durchsichtig.

$$\delta = 2,417 - 2,428; \text{ Härte } 4 - 4,5.$$

Vor dem Lötrohr zerblättert er, schmilzt schwer, indem er die Flamme gelbgrün färbt. In der Wärme in Salzsäure löslich.

Künstliche Bildung. Ein künstliches Produkt von der Zusammensetzung des Colemanits war vor seiner Auffindung bekannt.

J. H. van't Hoff¹⁾ erhielt ihn aus $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, welcher in ein Dilatometer kam und nach Einimpfung von Colemanit, auf 83° erwärmt wurde; nach Anfeuchten mit einer gesättigten Natronchloridlösung erhielt er, in 48 Stunden, Colemanit.

Er erhielt ihn auch leicht aus dem Bornatrocalcit: 4 g davon mit 140 cm^3 Wasser, 50 g Natronchlorid (und 0,4 g Borsäure zur Vorbeugung von Pandermitbildung), wurden mit 0,25 g Colemanit eingimpft und gaben bei 70° nach 8 Tagen im Porzellangefäß, Colemanit in anschaulicher Menge.

Vorkommen. Wurde zuerst im Death Valley, Inyo Co (Kalifornien) und dann in großen Mengen im Distrikt von Calico (S. Bernardino Co.), ebenfalls in Kalifornien, gefunden.

Meyerhofferit.

Kristallform: Triklin.

$$a : b : c = 0,7923 : 1 : 0,7750.$$

$$\alpha = 89^\circ 32'; \beta = 78^\circ 19'; \gamma' = 86^\circ 52' \text{ (W. T. Schaller).}^2)$$

Analysen.

	1.	2.	3.
CaO	25,45	25,6	25,02
B ₂ O ₃	46,40	[45,6]	46,85
H ₂ O unter 110° . .	1,01	0,3	—
H ₂ O über 110° . .	27,75*)	28,5	28,13
	100,61	100,0	100,00

*) Glühverlust.

¹⁾ J. H. van't Hoff, Zur Ozean. usw. **2**, 53 (1909).

²⁾ W. T. Schaller, Bull. geol. Surv. U.S. **610**, 35 (1916)

1. bis 2. Von Furnace Creek (Kalifornien); anal. W. T. Schaller, Bull. geol. Surv. U.S. **610**, 54 (1916); 1. weiße faserige Massen; 2. farblose Kristalle.
3. Theor. $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Formel. Die Formel $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entspricht der einer schon von W. Meyerhoffer und von J. H. van't Hoff¹⁾ erhaltenen Verbindung, indem sie $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit einer Lösung von Borsäure bei 100° versetzten. Es bildet sich in diesem Falle $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, welches in der Hitze mit einer 3⁰/₀ igen Borsäurelösung $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ gibt.

Eigenschaften. Er findet sich als Zersetzungsprodukt des Inyoits in Aggregaten farbloser Kristalle, die durchsichtig und von glasigem Glanze sind, und weißer Fasern, die undurchsichtig und von seidigem Glanze sind.

$\delta = 2,12$ (farblose Kristalle), **32,12** (undurchsichtige Fasern); **Härte ca. 2.**

Vor dem Lötrohre schmilzt er leicht, zischend und anschwellend, zu einer weißen, undurchsichtigen Emaille; färbt die Flamme grün. Im geschlossenen Rohre sondert er reichlich Wasser ab.

Vorkommen. Mit dem Colemanit und dem Inyoit in Furnace Creek bei Deat Valley, Inyo Co. in Kalifornien.

Inyoit.

Kristallform: Monoklin.

$a:b:c = 0,9408:1:0,6665$; $\beta = 62^\circ 37'$ (W. T. Schaller).²⁾

Analysen.

	1.	2.
CaO	20,5	20,2
B ₂ O ₃	[37,2]	37,8
H ₂ O unter 110 ⁰	26,1	25,9
H ₂ O über 110 ⁰	16,2	16,1
	100,0	100,0

1. Von Furnace Creek (Kalifornien); anal. W. T. Schaller, Bull. geol. Surv. U.S. **610**, 39 (1916).

2. Theor. $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Formel. Die Resultate der Analyse führen zu der Formel $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Von den 13 Molekülen Wasser entweichen auch bei Erwärmung unter 110° 8, und 5 über 110° ; man könnte daher die Formel so schreiben $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$, wie wenn es sich um Colemanit mit 8 additionellen H₂O handelte.

Eigenschaften. Er findet sich in großen Kristallen mit rhombischem Habitus, die, wenn sie frisch sind, farblos, wenn verwittert, weiß sind. Glasiger Glanz.

$\delta = 1,875$; **Härte ca. 2.**

Vor dem Lötrohre zerspringt er, schmilzt und schwillt an; färbt die Flamme grün. Im geschlossenen Rohre sondert er viel Wasser ab. Wenig löslich in Säuren. Zersetzt sich leicht zu Meyerhofferit.

Vorkommen. Mit Colemanit und Meyerhofferit in Furnace Creek, bei Deat Valley, Inyo Co. in Kalifornien.

¹⁾ W. Meyerhoffer u. J. H. van't Hoff, Ann. d. Chem. **351**, 100 (1907).

²⁾ W. T. Schaller, Bull. geol. Surv. U.S. **610**, 35 (1916).

Hydroboracit.

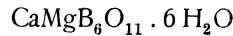
Kristallform. Monoklin.

Analysen.

	1.	2.
CaO	13,52	13,53
MgO	10,57	9,73
B ₂ O ₃	[49,58]	50,66
H ₂ O	26,33	26,08
	100,00	100,00

1. Von Kaukasus; anal. G. Hess, Pogg. Ann. **31**, 49 (1834).
 2. Theor. CaO . MgO . 3 B₂O₃ . 6 H₂O.

Formel. Aus den Resultaten der Analyse kann man die Formel:



entnehmen.

Eigenschaften. Mineral mit faserig-lamellarer Struktur, die an Gips erinnert. Farbe weiß (wenn nicht mit Eisenoxyd durchsetzt, in welchem Falle sie rötlich wird); durchscheinend, glasiger Glanz.

$\delta = 1,9 - 2$; Härte 2.

Im Glaskolben erwärmt, entwickelt er Wasser; schmilzt vor dem Lötrohr zu farblosem Glas, indem er die Flamme schwach grünlich färbt. Löst sich in warmer Salzsäure und Salpetersäure; auch in Wasser mit alkalischer Reaktion.

Vorkommen. Wurde im Kaukasus inmitten von Gips gefunden und auch in Staßfurt in kleinen, mit Steinsalz in Knötchen eingebetteten Nadeln erkannt.

Kaliborit.

Synonyme. Heintzit. Hintzeit.

Kristallform. Monoklin-domatisch:

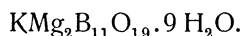
$$a : b : c = 1,2912 : 1 : 1,7572; \beta = 122^\circ 19' \text{ (O. Luedecke).}$$

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	2,05 (20°)	2,127	2,109—2,129 (10°)	2,08 (21°)	—
K ₂ O . . .	6,48	8,14	7,39	6,7	6,97
MgO . . .	12,06	13,80	12,23	11,7	11,94
B ₂ O ₃ . . .	[57,46]	52,39	[56,30]	57,3	57,07
H ₂ O . . .	24,00	23,83	24,08	24,5	24,02
	100,00	98,16	100,00	100,2	100,00

1. Von Schmidtmannshall bei Aschersleben; anal. W. Feit, Ch. Ztg. **13**, 1188 (1889).
 2—4. Von Leopoldshall (Staßfurt); 2. anal. O. Luedecke, Z. Kryst. **18**, 481 (1891);
 3. anal. Baurath, Z. Kryst. **18**, 478 (1891); 4. anal. J. H. van't Hoff, Zur Bildung usw. **2**, 58 (1909).
 5. Theor. K₂O . 4 MgO . 11 B₂O₃ . 18 H₂O.

Formel. Der Kaliborit wurde fast gleichzeitig von L. Milch¹⁾ beschrieben, der ihn Hintzeit nannte zu Ehren Hintzes und von O. Luedecke,²⁾ der ihn Heintzit zu Ehren Heintzes nannte. Die analytischen Resultate der beiden waren nicht ganz übereinstimmend, während es die anderen Eigenschaften waren; O. Luedecke konnte in einer neuen Abhandlung³⁾ nicht nur die Identität der beiden Minerale, sondern auch mit einem anderen massiven, von W. Feit⁴⁾ beschriebenen Mineral, namens Kaliborit, welches von J. D. Dana⁵⁾ als dem Pinnoit nahestehend, bezeichnet wurde, beweisen. O. Luedecke, W. Feit, P. Groth⁶⁾ schreiben die Formel etwas anders, d. h. der erstere: $2\text{HBO}_2 \cdot \text{KBO}_2 \cdot 2\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, der zweite: $2\text{K}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$, der dritte: $\text{H}_2\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{20}$ und zuletzt gab J. H. van't Hoff⁷⁾ die Formel:



Eigenschaften. Kommt vor in kleinen, farblosen oder weißen, durchsichtigen oder opaken Kristallen und in Massen, welche unter dem Mikroskop, nachdem man sie in Wasser stehen gelassen, aus hellen und farblosen Körnern bestehend erscheinen.

($\delta = 2,05$ (massiv); **2,13** (Kristalle).

Härte = 4—5.

Schmilzt schwer zu farblosem Glas; färbt die Flamme intensiv grün; ist in kalten Wasser und Säuren schwer löslich, aber leicht in warmen Säuren.

Künstliche Bildung erreichte J. H. van't Hoff,⁸⁾ indem er:

30 g H_3BO_3
 50 " NaCl
 100 " KCl
 100 " $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

in 450 g Wasser auflöste. Zu dieser Lösung wurden 53 g von $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in 50 g H_2O aufgelöst, hinzugefügt; unter Schütteln erwärmte man sie auf 100° und nach Einimpfung von Kaliborit in einem Porzellangefäß erhielt man das Mineral.

Vorkommen. Wurde in Leopoldshall (Staßfurt) in Kristallen, die in Pinnoitknötchen eingeschlossen waren, gefunden; massig mit Boracit und Pinnoit in dem Kainit von Schmidtmannshall bei Aschersleben. Nach J. H. van't Hoff⁸⁾ wäre Kaliborit wegen des Vorkommens im Pinnoit zwischen Kainit ein Umwandlungsprodukt des ersteren aus den Laugen, die Kainit bildeten.

Boracit.

Synonyme. Borazit, Kubische Quarzkristalle, Würfelstein, Lüneburger Sedativspat, Parasit, Staßfurtit.

Kristallform. Pseudoregulär (hexakistetraedrisch).

¹⁾ L. Milch, Z. Kryst. **18**, 481 (1891).

²⁾ O. Luedecke, Z. Kryst. **18**, 478 (1891).

³⁾ O. Luedecke, Z. Kryst. **24**, 625 (1895).

⁴⁾ W. Feit, Ch. Ztg. **13**, 1188 (1889).

⁵⁾ J. D. Dana, A System of etc. 885.

⁶⁾ P. Groth, Chem. Kryst. **2**, 739 (1908).

⁷⁾ J. H. van't Hoff, Z. ozean. Salzabl. **2**, 66 (1909).

⁸⁾ Zur Ozean. usw. **2**, 57 (1909).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgCl ₂ . . .	10,90	10,41	11,42	11,32	10,62
MgO . . .	25,24	26,19	25,43	25,44	26,96
FeO . . .	1,59	1,66	1,33	1,44	—
B ₂ O ₃ . . .	62,91	61,19	[61,82]	[61,80]	62,42
H ₂ O . . .	0,55	0,94	—	—	—
	101,19	100,39	100,00	100,00	100,00

1—4. Von Lüneburg (Hannover); 1—2. anal. Potyka, Pogg. Ann. **107**, 433; 3. anal. Siewert, Journ. prakt. Chem. **77**, 338; 4. anal. Geist, Journ. prakt. Chem. **77**, 338. 5. Theor. MgCl₂ . 6 MgO . 8 B₂O₃

Formel. Die Formel Mg₇Cl₂B₁₆O₃₀ wird von P. Groth ¹⁾ so erklärt, als ob das Mineral von 8 Molekülen der Säure H₂B₂O₄ stamme, in welcher die Wasserstoffatome zweier benachbarter Moleküle durch eines von Magnesium, und je ein Hydroxyl der zwei äußersten Moleküle durch ein Atom Chlor ersetzt würden. Es wäre also das Chlor mit dem Bor und nicht mit dem Magnesium verbunden, was durch die Tatsache bewiesen scheint, daß das Mineral sich nicht zersetzt und nicht teilweise in Wasser löslich ist; doch ist es gewiß nicht ausgeschlossen, daß es von einer anderen Borsäure herstamme.

Eigenschaften. Kommt er in Kristallen vor, so haben diese anscheinend kubischen Habitus, oktaedrisch, tetraedrisch, bisweilen auch dodekaedrisch; man kennt ihn auch faserig und massig.

Die Kristalle sind farblos oder weißlich, zu gräulich, grünlich oder gelblich hinneigend, durchscheinend und durchsichtig an den Kanten und auch opak. Glasiger diamantiger Glanz, im Inneren oft faserig.

$$\delta = 2,9; \text{ Härte} = 7.$$

Schmilzt vor dem Lötrohr, zu einer kristallinen weißen Perle, anschwellend und färbt die Flamme grün; in Salzsäure löslich.

Unter dem Polarisationsapparat hat er unregelmäßige Doppelbrechung; bei Erwärmung über 265° wird er isotrop und bleibt es bis zum Schmelzen. A. Mallard ²⁾ bestimmte die mittlere spezifische Wärme des Boracits, zwischen 14° und diversen θ Temperaturen, worunter auch die von 265° war, indem er sich eines Kalorimeters M. Berthelots bediente und erzielte damit Resultate, die deutlich den Einfluß der Wärmeabsorption in der Veränderung des Status bewiesen.

θ	C zwischen 14° — θ	Verschiedenheit für 1°
150°	0,224	} + 0,00023 + 0,00013 + 0,0088 + 0,0002 + 0,0004
220	0,240	
252	0,244	
277	0,266	
316	0,274	
339	0,273	

Um den Zunahmekoeffizienten des C unter 265° zu berechnen, bediente sich A. Mallard der extremen Temperaturen 150° und 252° und fand, daß er = 0,000196 ist und der mittlere Wert des C des trimetrischen Boracits zwischen 265° und 14° = 0,246. Zwischen 277° und 330° ist der Zunahme-

¹⁾ P. Groth, Tab. Übers. usw. 86.

²⁾ A. Mallard, Bull. Soc. min. **6**, 122 (1883).

koeffizient: 0,00011 und die mittlere spezifische Wärme C des monometrischen Boracits zwischen 265° und $14^{\circ} = 0,265$. Die Wärme C , die in der Veränderung des Status pro Gewichtseinheit absorbiert wurde:

$$C = (c' - c) (265 - 14) = 4,77 \text{ cal.}$$

Andere Untersuchungen über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Boracits von der Temperatur wurden von K. Kröker¹⁾ ausgeführt, welcher aus den Untersuchungen A. Mallards die Wärmemenge Q erhielt, die 1 g der Substanz durch die Erkaltung von θ zu 0° verliert.

θ	c zwischen 14° und θ	Abgegebene Wärmemenge		
		Q beob.	Q ber.	Differ.
150 ^o	0,224	36,60	32,60	0,00
220	0,240	52,80	52,75	- 0,05
252	0,244	61,49	61,50	+ 0,01
277	0,266	73,68	73,67	- 0,01
316	0,274	86,58	86,58	0,00
339	0,273	92,55	92,55	0,00

Die Abhängigkeit der abgegebenen Wärmemengen Q von der Erhitzungstemperatur θ wird jetzt durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$Q = - 7,421 + 0,2735 \cdot \theta$$

$$Q_1 = 68,98 + 0,40392 (\theta - 265) - 0,0011543 (\theta - 265)^2.$$

Die erste Gleichung gilt für das Intervall $150 - 265^{\circ}$, die zweite für $265 - 340^{\circ}$. Setzt man für θ die angegebenen Erhitzungstemperaturen ein, so erhält man die in der vierten Kolonne der Tabelle angeführten Werte von Q , die mit den beobachteten Werten gut übereinstimmen. Für $\theta = 265^{\circ}$ ergibt die erste Gleichung $Q = 65,056 \text{ cal}$ und die zweite $Q_1 = 68,980 \text{ cal}$, woraus für die Umwandlungswärme der Wert:

$$C = Q_1 - Q = 3,924 \text{ cal}$$

folgt.

Da E. Mallard seine Bestimmung der Umwandlungswärme des Boracits als eine Annäherung bezeichnet hat, so hat K. Kröker eine erneute kalorimetrische Untersuchung des Boracits unternommen.

Die Messungen wurden mit einem Bunsenschen Eiskalorimeter ausgeführt, das mit den von A. Schuller und V. Wartha ausgeführten Verbesserungen versehen war.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Boracits dienten durchsichtige Kristalle von Kalkeberge bei Lüneburg von hexaedrischem und dodekaedrischem Typus. Die Resultate sind die folgenden:

I. Hexaeder.

θ	Q		Differenz	c
	beobachtet	berechnet		
- 32 ^o	- 5,462	- 5,467	+ 0,005	0,1607
50	9,832	9,820	- 0,012	0,2124
100	21,118	21,111	- 0,007	0,2398
150	33,670	33,762	+ 0,092	0,2660
200	47,711	47,679	- 0,032	0,2901
250	62,715	62,740	+ 0,025	0,3120
270	70,556	70,556	0,000	0,2650
285	74,984	74,983	- 0,001	0,3253
300	80,316	80,316	0,000	0,3757

¹⁾ K. Kröker, N. JB. Min. etc. **2**, 125 (1892).

II. Dodekaeder.

θ	Q beobachtet	Q berechnet	Differenz	c
55°	10,801	10,887	+ 0,086	0,2157
100	21,051	21,111	+ 0,061	0,2398
150	33,697	33,762	+ 0,075	0,2660
200	47,718	47,679	- 0,039	0,2901
250	62,766	62,740	- 0,026	0,3120
270	70,427	70,427	0,000	0,2532
285	75,067	75,067	- 0,001	0,3656
300	81,395	81,395	- 0,001	0,4781

Aus den Beobachtungen K. Krökers geht hervor, daß die Durchschnittsresultate von drei Versuchen für die beiden Kristalltypen übereinstimmen, mit Ausnahme des Falles $\theta = 300^\circ$, was erklärlich ist, wenn man annimmt, daß für den hexaedrischen Typus zeitweilig die Veränderung sich nicht auf die ganze Masse ausgebreitet hätte; für die Berechnung der Umwandlungswärme ist dieser Unterschied belanglos.¹⁾

W. Meyerhoffer²⁾ stellte Untersuchungen an über die die Umwandlung des Boracits begleitende Volumenänderung, indem er sich eines Mikrodilatometers bediente und erhielt folgende Resultate:

¹⁾ Die Werte Q der 3. Reihe sind nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet aus der Gleichung:

I. Hexaeder

- $Q = 0,1809644 \theta + 0,0003156922 \theta^2 - 0,00000012428 \theta^3$,
- $Q_1 = 70,556 + 0,26506 (\theta - 270) + 0,0037488 (\theta - 270)^2$.

II. Dodekaeder.

- $Q = 0,1809644 \theta + 0,0003156922 \theta^2 - 0,00000012428 \theta^3$,
- $Q_1 = 70,427 + 0,25316 (\theta - 270) + 0,0037488 (\theta - 270)^2$

Wenn man in zwei korrespondierenden Gleichungen $\theta = 265^\circ$ gibt, so hat man:

I. Hexaeder.

$$C = Q_1 - Q = 69,281 - 67,469 = 1,812 \text{ cal.}$$

II. Dodekaeder.

$$C = Q_1 - Q = 69,255 - 67,469 = 1,786 \text{ cal.}$$

Die Unterschiede von 0,026 cal. gehören in die Grenzen der Beobachtungsfehler. Die Nr. c der letzten Reihe sind nach den Gleichungen:

I. Hexaeder.

$$\frac{dQ}{d\theta} = c = 0,1809644 + 0,0006313844 \theta - 0,0000004284 \theta^2,$$

$$\frac{dQ_1}{d\theta} = c_1 = 0,26506 + 0,004018 (\theta - 270).$$

II. Dodekaeder.

$$\frac{dQ}{d\theta} = c = 0,1809644 + 0,0006313844 \theta - 0,0000004284 \theta^2,$$

$$\frac{dQ_1}{d\theta} = c_1 = 0,25316 + 0,0074976 (\theta - 270)$$

berechnet.

²⁾ W. Meyerhoffer, Z. f. phys. Chem. **29**, 661 (1899).

I. Beobachtungen bei variabler Temperatur.
Die Temperaturen sind unkorrigiert und wurden alle Minuten abgelesen.

Temperatur	Stand	Temperatur	Stand
256°	41	268°	93
258	42	267 ¹ / ₂	92
258	45	266 ³ / ₄	92
260	47	266	91 ¹ / ₂ } !
260	51	265 ¹ / ₂	97 } !
261 ¹ / ₂	52	264 ¹ / ₂	97
263	54	264	96
264 ¹ / ₂	55 ¹ / ₂	263	93
265	58	261 ¹ / ₂	90
266 ¹ / ₂	56		
267	53		
267	54		

II. Beobachtungen bei konstanter Temperatur.

Es wurden nunmehr eine Reihe von Bestimmungen zwecks bestimmter Einstellung bei konstanter Temperatur vorgenommen, die immer wieder die Kontraktion um 266° herum in scharfer Weise zutage treten ließen. Beispiele (Temp. uncorr.):

A. (Ältere Versuche mit weiter Kapillare):

Temperatur	Stand	Ausdehnung pro Grad
240°	32,5	
250	39,2	+0,7
260	46,5	+0,7
265	46,0	-0,1!
270	49,0	+0,6

B. (Definitive enge Kapillare):

252°	44	
260	61	+2,1
265	72 ¹ / ₂	+2,3
267	62 ¹ / ₂	-5,0
272	76	+2,7
277	91	+3

Außerdem hat W. Meyerhoffer, zum Zweck des präzisen Erkennens der Umwandlungstemperatur des Boracits, genaue Untersuchungen angestellt, indem er die Temperatur von 1—2 Zehntelgraden für jede Minute änderte, bis die Ausdehnung aufhörte. Im Übergang von 265,9° bis 266,1° gab es keine Ausdehnung, woraus er schloß, daß die Umwandlung bei 266° (ohne Korrektur, 266,2° mit Korrektur) vor sich gehe. Da die Umwandlung des Boracits mit Kontraktion vor sich geht, so wird oben erwähnte Temperatur durch den Druck vermindert. Außerdem ist sie durch das Vorhandensein des Eisens in den Kristallen von Douglashall beeinflusst; mit 7,9% FeO fand F. Rinne,¹⁾ daß sie von 265° auf 285° steigt.

Der Boracit ist stark pyro-elektrisch, mit entgegengesetzter Polarität, korrespondierend mit den tetraedrischen Flächen; die rauhen der {111} finden sich am analogen Pol, die matten {111} am Gegenpol. C. Friedel u. J. Curie²⁾ bewiesen, daß der Boracit unter regulären Erkaltungsbedingungen, nur unter 265°, d. h. wenn er aufhört, isotrop zu sein, pyroelektrisch wird.

Er ist auch piezoelektrisch.

Varietäten. Man kennt verschiedene Varietäten des Boracits; außer in Kristallen, kann er auch mit faseriger Struktur (Parasit) im Innern solcher vorkommen, oder massig (Staßfurtit), wie in den Salzlagerstätten von Staßfurt. Vom Staßfurtit haben wir verschiedene Analysen, u. a.:

¹⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 2, 108 (1900).

²⁾ C. Friedel u. J. Curie, Bull. Soc. min. 6, 191 (1883).

Analysen von Staßfurtit.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgCl ₂ . . .	10,90	10,79	11,23	10,73	10,61
MgO . . .	25,55	26,68	26,45	26,15	27,04
(FeO) . . .	0,39	0,47	0,29	0,40	—
B ₂ O ₃ . . .	[61,43]	[59,96]	[59,94]	[60,77]	[62,35]
H ₂ O . . .	1,73	2,10	2,09	1,95	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1.—5. Von Staßfurt. A. Des Cloizeaux, *Man. d. Min.* **2**, 6 (Paris 1874).

1. anal. H. Heintz; 2. Siewert; 3. Rey; 4. Potyka; 5. F. Bischof.

H. Precht u. B. Wittjen¹⁾ sagen, daß der Staßfurtit, je nach seinem Vorkommen im Karnallit oder im Kainit, verschiedene Eigenschaften hat; im ersten Fall ist er feinkörnig oder massig mit muscheligem Bruche stark glänzend, von weißer oder grünlicher Farbe, mit $\delta = 2,669$; er absorbiert Wasser, behält aber ziemlich lang seine äußere Form. Im zweiten Fall ist er weich, mit unregelmäßigem Bruch, erdig, grün oder rötlich, mit $\delta = 2,57$; in Gegenwart von Wasser gibt er nach einem bestimmten Zeitraum feinen Schlamm.

Einer eisenhaltigen Varietät des Staßfurtits gab man auch den Namen Huysenit und schrieb dafür die Formel: Mg₄Fe₃Cl₂B₁₆O₃₀. Übrigens enthält auch der Boracit in Kristallen oft Eisenoxyd und H. Bücking²⁾ gab für den von Douglashall 7,90 % (anal. W. Wense) an.

Künstliche Bildung. Der Boracit wurde künstlich dargestellt durch W. Heintz,³⁾ indem er 10 Teile Borsäure mit 100 Teilen Natronchlorid und 5 Teilen Magnesiumborat schmolz; A. de Grammont⁴⁾ erhielt ihn durch eine aus 2 Teilen Magnesiumchlorid und 1 Teil Borax bestehende Mischung, die er im Glasrohr unter Hinzufügen von 5—10 cm³ Wasser auf 50 g Mischung setzte; das Rohr wurde luftdicht verschlossen und 2 Tage lang auf 275—280° erwärmt. Dann wurde mit heißem Wasser das Chlornatrium und dann durch wiederholtes Auswaschen amorphes und gallertartiges Natriumborat entzogen, in welchem sich Boracit von sandig-kristallinem Aussehen, aus kleinen, glänzenden Kristallen bestehend, fand.

G. Rousseau u. H. Allaire⁵⁾ haben mit dem Boracit isomorphe Produkte erhalten wie: Chlorhaltige Eisenborate von Zink, Cadmium, Nickel, Cobalt und Mangan; die Bromborate derselben Metalle, usw.

Vorkommen. Man findet den Boracit in Kristallen im Gips und im Anhydrit von Kalksburg und Schildstein bei Lüneburg, in Sageberg bei Kiel, in Douglashall, bei Westeregeln, in Lunéville, La Meurthe in Frankreich; massig und in Kristallen in Staßfurt.

Pandermit.

Synonym. Priceit.

Kristallform. Monoklin.

¹⁾ H. Precht u. B. Wittjen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **14**, 2134 (1881).

²⁾ H. Bücking, *Z. Kryst.* **15**, 574 (1888).

³⁾ W. Heintz, *Pogg. Ann.* **110**, 613 (1860).

⁴⁾ A. de Grammont, *Bull. soc. min.* **13**, 252 (1890).

⁵⁾ G. Rousseau u. H. Allaire, *C. R.* **116**, 1195, 1445 (1893); **118**, 1225 (1894); **119**, 71 (1895).

Ältere Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
CaO . . .	31,83	29,96	32,15	29,33	32,0	32,16
B ₂ O ₃ . . .	[48,92]	[47,04]	48,44	[54,59]	[50,1]	48,63
H ₂ O . . .	18,29	22,75	19,42	15,45	17,9	19,40
Spur . . .	0,96	0,25	—	0,63	—	—
	100,00	100,00	100,01	100,00	100,0	100,19

1. Priceit von Courry Co, Oregon; anal. B. Silliman, Am. Journ. **6**, 128 (1873).
2. Priceit von Courry Co, Oregon; anal. Chase, ebenda **5**, 287 (1873).
3. Priceit von Courry Co, Oregon; anal. J. W. Whitfield, ebenda **34**, 283 (1887).
4. Pandermit von Panderma; anal. Muck, Ber. Nied. Ges. 193 (1877).
5. Pandermit von Panderma; anal. F. Pisani, Traité elem. de Min. 215 (Paris 1875).
6. Pandermit von Panderma; anal. J. W. Whitfield, Am. Journ. **34**, 284 (1887).

Pandermit wurde, wie auch der Priceit, zuerst für eine Varietät des Colemanits gehalten; die Analysen bewiesen jedoch, daß es sich um verschiedene Minerale handle und man nannte Priceit ein massiges, aber wenig zusammenhängendes, zerreibliches, kreideartiges Mineral und bezeichnete mit Pandermit ein festes und kompaktes Mineral; beide sind schneeweiß.

Die Analysen an Priceit und Pandermit waren nicht sehr übereinstimmend, wie aus der vorhergehenden Tabelle nach J. D. Dana hervorgeht.¹⁾ Neuere analytische Untersuchungen ergaben — auf Grund besser gewählten Materials — von J. H. van't Hoff und K. Kraut²⁾ ausgeführt:

Neuere Analysen.

	7.	8.	9.
CaO . . .	31,7	32,3	31,62
B ₂ O ₃ . . .	49,8	49,9	49,33
H ₂ O . . .	18,4	18,2	19,05
	99,9	100,4	100,00

7. Pandermit von Panderma; anal. K. Kraut.
8. Pandermit von Panderma; anal. J. H. van't Hoff.
9. Theor. 8CaO.10B₂O₃.15H₂O.

Formel. Die Resultate der Analysen führen zu verschiedenen Formeln, so wurden die der Analyse 2 für eine Varietät des Colemanits gehalten, 3 und 6 für eine Verbindung, die durch die Formel: Ca₅B₁₂O₂₃.9H₂O, für die 4 mit Ca₂B₆O₁₁.3H₂O zu bezeichnen wäre.

Die Resultate J. H. van't Hoff's und K. Kraut's führen zu der Formel: Ca₈B₂₀O₃₈.15H₂O, mit welcher die in der Reihe 9 berechneten Werte übereinstimmen.

Eigenschaften. Heutzutage werden Priceit und Pandermit für eine einzige Spezies, ein mehr oder minder kompaktes, feinkristallines, schneewei  es Mineral gehalten. $\delta = 2,26-2,48$.

Vor dem Lötrohr färbt er die Flamme grün und schmilzt bei Rotglut. Im Glaskolben erwärmt, entwickelt er Wasser. Unlöslich im Wasser, wird er dagegen von Salzsäure angegriffen.

Künstliche Bildung. Wurde von J. H. van't Hoff mittels der Zwischenprodukte CaB₂O₄.6H₂O; Ca₂B₆O₁₁.9H₂O; Ca₂B₆O₁₁.7H₂O, durch Kochen

¹⁾ J. D. Dana, A System usw. 884.

²⁾ J. H. van't Hoff, Z. Bild. d. ozean. Salzablag. Bd. II, 50 (Braunsch. 1899).

des letzteren in einer gesättigten Lösung von KCl (die zur Beschleunigung dienste) erhalten, sowie auch durch Zersetzung des Bornatrocals bei 83°, in einer mit Chlornatrium und Chlorkalium gesättigten Lösung.

Vorkommen. Man kennt insbesondere den Priceit von Courry Co in Oregon und den Pandermit von Sultan Tchair im Mineraldistrikt von Panderma (in Kleinasien).

Jeremejewit.

Synonym. Eichwaldit.

Kristallform. Hexagonal: $a:c = 1:0,6836$ (M. Websky).¹⁾

Analysen.

	1.	2.
δ	3,28	—
(K ₂ O)	0,70	—
(Fe ₂ O ₃)	4,08	—
Al ₂ O ₃	55,03	59,35
B ₂ O ₃	[40,19]	40,65
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

1. Von Berg Soktoni (Sibirien); anal. A. Damour, Bull. soc. min. **6**, 21 (1883).

2. Theor. Al₂O₃.B₂O₃.

Formel. A. Damour schrieb die Formel: (Al, Fe)BO₃, mit welcher (das Eisen nicht in Betracht ziehend), die Werte der Reihe 2 übereinstimmen. P. Groth²⁾ hingegen schreibt: (AlO)BO₂, d. h. als Metaborat.

Eigenschaften. Regelmäßig hexagonale, prismatische Kristalle, fast farblos oder schwach gelblich gefärbt, mit glasigem Glanze.

Nach M. Websky¹⁾ zeigen die Kristalle in zur Symmetrieachse senkrechten Schnitten einen äußeren einachsigen, und einen zentralen Teil, der in sechs zweiachsige Sektoren geteilt ist: diesen nannte man Eichwaldit, den anderen Jeremejewit. Die Zusammensetzung der beiden ist dieselbe.

Härte = 6,5.

Vor dem Lötrohr werden sie weiß, färben die Flamme grün; sind in Borax und Phosphorsalz zu einem durchsichtigen Glase schmelzbar. Mit Kobaltnitrat befeuchtet und stark erwärmt, werden sie blau. Pulverisiert werden sie von Kalilösung angegriffen unter Bildung eines Rückstands von Eisenoxyd. Werden von Säuren nicht angegriffen. Wenn vorher geglüht, greift sie Schwefelsäure bei 300° langsam an; durch Beifügen kleiner Mengen Flußsäure wird das Angreifen erleichtert.

Künstliche Bildung. E. Ebelmen erhielt durch Schmelzen von Borsäure, Aluminium und Cadmiumoxyd ein Aluminiumborat 3Al₂O₃.B₂O₃, welches dann von E. Mallard³⁾ untersucht wurde, der dessen trimetrische Kristallisation bestimmte.

¹⁾ M. Websky, N. JB. Min. etc. **1**, 1 (1884).

²⁾ P. Groth, Tab. Übers. usw. 79.

³⁾ E. Mallard, Bull. Soc. min. **11**, 308 (1888).

Vorkommen. Wurde in einzelnen Kristallen in manchem granitischen Sande der Berge Soktoni im SW. der Berge von Adoun-Tchilon (Ost-Sibirien) von S. E. Eichwald gefunden und zu Ehren P. v. Jereméjews so benannt.

Nordenskjöldin.

Kristallform. Trigonal: $a:c = 1:08221$ (W. C. Brögger).¹⁾
Analysen.

	1.	2.
δ	4,2	—
CaO	20,45	20,24
B ₂ O ₃	[23,18]	25,26
ZrO ₂ ?	0,90	—
SnO ₂	53,75	54,50
Glühverlust . . .	1,72	—
	100,00	100,00

1. Von der Insel Arö (Norwegen); anal. P. T. Cleve, Z. Kryst. **16**, 61 (1890).
2. Theor. CaO.SnO₂.B₂O₃.

Formel. W. C. Brögger,¹⁾ der als erster ihn studierte und zu Ehren A. E. Nordenskjölds benannte, hielt ihn für ein Zinn- und Kalkorthoborat, und er schrieb die Formel CaSn[BO₃]₂, P. Groth²⁾ hielt ihn zuerst für ein Stannat Ca(BO)₂SnO₄, später dann für ein Orthoborat.³⁾

Eigenschaften. Kommt in tafelförmigen Kristallen mit vollkommener basischer Spaltbarkeit vor.

Farbe hell schwefelgelb oder citronengelb, bis weingelb, teilweise weißlich-gelb. In unzersetzten Partien ist das Mineral durchsichtig.

Härte 5,5—6.

Von Säuren (Salzsäure) wird er nur sehr unvollständig zersetzt. Bei starkem Glühen am Platindraht sintert er ohne zu schmelzen. Die Flamme wird dabei stark grün gefärbt, besonders nach Befeuchtung mit Schwefelsäure. Durch Phosphorsalz wird er mit Schwierigkeit nach längern Blasen zu einem farbigen Glase gelöst.

Künstliche Bildung. Eine dem Nordenskjöldin ähnliche Verbindung fand L. Ouvrard,⁴⁾ indem er eine Mischung von CaO und B₂O₃ mit SnO₂ in einem Platinschälchen, das in einer Porzellanröhre stand, bis zur Weißglut erhitzte, während er einen Strom von Salzsäuregas darüber leitete, oder indem er über rotglühendes Calciumborat einen Strom trockener Luft mit Zinnchloriddämpfen leitete. Die so erhaltenen Kristalle haben, bis auf das spezifische Gewicht ($\delta = 4,8$) alle Eigentümlichkeiten des Nordenskjöldins.

Vorkommen. Kommt vor auf der Insel Arö im Fjord von Langesund (Süd-Norwegen), mit Feldspat, Biotit, Melinophan, Homilit, Molybdenit, Zirkon, usw.

¹⁾ W. C. Brögger, Z. Kryst. **16**, 61 (1890).

²⁾ P. Groth, Tab. Übers. usw. 113.

³⁾ P. Groth, Chem. Kryst. **2**, 741.

⁴⁾ L. Ouvrard, C. R. **143**, 345 (1906).

Rhodizit.

Kristallform. Pseudoregulär.

Ältere Analyse.

	1.	2.
K ₂ O		18,52
(Cs ₂ O)	} . . . 12,00	—
(Rb ₂ O)		—
(Na ₂ O)		—
(CaO)	1,62	—
(MgO)	0,74	—
(FeO)	0,82	—
Al ₂ O ₃	1,93	—
B ₂ O ₃	41,40	40,19
	41,49	41,29
	100,00	100,00

1. Von Sarapulsk und Schaitansk (Ural); anal. A. Damour, Bull. Soc. min. **5**, 98 (1882).

2. Theor. nach K₂O.2Al₂O₃.3B₂O₃.

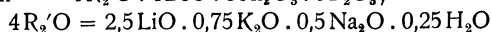
Bei der Analyse A. Damours hatte man einen Glühverlust von 2,96, der der Borsäure zugeschrieben wurde, obgleich es auch nicht ausgeschlossen scheint, daß er, wenigstens zum Teil, dem Fluor zuzuschreiben sei, welches sich als Flußborsäure entwickeln würde. Auch kam ein Abgang in der Summe von 4,60 % vor, welcher auch dem Bor zugeschrieben wurde, daher wurde die Quantität von B₂O₃, die durch direkte Bestimmung 33,9 ergab, auf 41,49 festgesetzt.

Neuere Analyse.

	1.	2.
Li ₂ O	7,36	7,41
K ₂ O(+ Cs ₂ O)	6,05	7,01
Na ₂ O	3,38	3,08
Be ₂ O	10,36	9,97
Al ₂ O ₃	30,70	30,39
B ₂ O ₃	41,69	41,69
Glühverlust	0,46	0,45
	100,00	100,00

1. Von Antandrokomby (Madagascar); anal. F. Pisani, Bull. Soc. min. **33**, 42 (1910).

2. Theor. nach 4R₂O.4BeO.3Al₂O₃.6B₂O₃, mit



Formel. A. Damour schrieb die Formel: R₂O.2Al₂O₃.3B₂O₃; P. Groth¹⁾: K[AlO]₂[BO₂]₃, dem entsprechen die Werte der 2. Reihe.

A. Lacroix²⁾ nimmt auf Grund der Resultate der Analyse des F. Pisani an, daß die des A. Damour, welcher sie mit einer äußerst geringen Quantität der Substanz unternahm, ungenau sei und hebt hervor, daß das Aluminiumoxyd des Minerals des Uralgebirges in gleicher Menge vorhanden wäre, wie in dem von Madagascar das Aluminiumoxyd und Berylliumoxyd zusammen genommen.

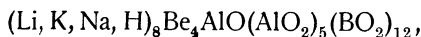
¹⁾ P. Groth, Tab. Übers. usw. 81.

²⁾ A. Lacroix, Bull. Soc. min. **33**, 40 (1910).

Aus diesem Grunde schlägt er für den Rhodizit folgende Formel vor:



welche sich auch folgendermaßen schreiben läßt:



daß heißt immer als Meta-aluminat-borat.

Eigenschaften. Kommt vor in Kristallen, die dem Boracit ähnlich sind von weißer Farbe, durchscheinend mit glasig-diamantartigem Glanze. Ist pyroelektrisch mit dem antiligen Pol in bezug auf die tetraedrischen Facetten {111}. Zeigt, wie der Boracit, anormale Doppelbrechung, sie verschwindet aber nicht, wie bei dieser, bei einer bestimmten Temperatur.

$$\delta = 3,30—3,41; \text{ Härte} = 8.$$

Schmilzt schwer an den Kanten zu weißem, undurchsichtigem Glase und färbt die Flamme erst grün, dann unten grün, oben rot. Mit Borax und Phosphorsalz gibt er eine durchsichtige Perle.

Vorkommen. G. Rose fand ihn in winzigen Kristallen auf den rosenfarbigen faserig-strahligen Turmalinen von Sarapulsk und Schaitansk in der Nähe von Mursinsk (Ural).

Die sehr großen tetraedrischen Kristalle von Madagascar stammen aus der pegmatitischen Ader von Antandrokomby, in welcher das vorwiegende Mineral der Spodumen ist.

Hulsit.

Kristallform. Rhombisch?

$$a:b:c = 0,5501:1:1? \text{ (A. Knopf und W. T. Schaller).}^1)$$

Analysen.

	1.	2.	3.
Fe.	33,27	34,44	27,71
MgO	10,17	8,40	4,29
(CaO)	—	—	9,11
Fe ₂ O ₃	17,83	27,64	15,21
B ₂ O ₃	—	10,44	9,20
SnO ₂	—	—	7,07
H ₂ O	—	1,66	[8,78]
(Al ₂ O ₃), (CO ₂), (SiO ₂) }	—	—	
Unlöslich	10,00	2,24	18,63
			100,00

1—3. Von Seward (Alaska); anal. A. Knopf u. W. T. Schaller, Z. Kryst. **48**, 1 (1911).

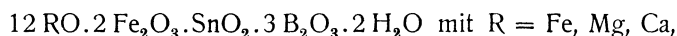
Die hier wiedergegebenen Analysen sind, wie die Verfasser bemerken, ziemlich unvollständig, teils der Wenigkeit, teils der geringen Reinheit des Materials wegen; auf besondere Art ist hier der Magnetit vertreten, den man von dem pulverisierten Mineral durch einen Magnet zu trennen suchte.

Die Resultate 1 erhielt man als Durchschnittszahlen für zwei von einer Probe ohne Magnetit, aber mit unlöslicher Matrix ausgeführten Analysen; die

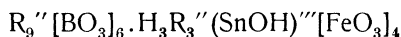
¹⁾ A. Knopf u. W. T. Schaller, Z. Kryst. **48**, 1 (1911).

Resultate 2 sind die Durchschnittszahlen von fünf Analysen, die von einem Stück, das außer Hulsit, Magnetit, wenig Gangmasse enthält, hergestellt wurden; 3 ist der Durchschnitt von vier Analysen eines Exemplars ohne Magnetit, aber mit viel Gangmasse.

Formel. Zur Berechnung der Formel ziehen die Verfasser von den erhaltenen Werten diejenigen ab, welche die Unreinheit darstellen können und erhalten folgende Verhältnisse:



woraus man die Formel:



erhält.

Eigenschaften. Kommt in kleinen Kristallen und tafelförmigen Massen mit prismatischer Spaltbarkeit vor. Farbe schwarz-grün-bräunlich oder rötlich, wenn ohne Magnetit; schwarzes Pulver, submetallischer Glanz.

$$\delta = 4,31; \text{ Härte} = 3 \text{ ca.}$$

Leicht löslich in Salzsäure und Flußsäure, weniger in den anderen Säuren. Im geschlossenen Rohr verliert er an Wasser, im Lötrohr schmilzt er zu schwarzer Schlacke; färbt die Flamme schwach grün.

Vorkommen. A. Knopf fand das Mineral in den Zinnlagerstätten von Alaska, auf der Halbinsel Seward, auf dem nördlichen Sporn des Brook Mountain und man glaubt, daß es der intensiven, pneumatolytischen Tätigkeit im Kontakt der granitischen und kalkhaltigen paläozoischen Gesteine seinen Ursprung verdankt. Er tritt auch zusammengewachsen mit Magnetit und Vesuvian in einem marmorartigen Kalkstein in der Nähe des granitischen Kontakts auf.

Paigeit.

Kristallform. ?

Analysen.

	1.	2.	3.
(MgO)	1,44	2,04	2,12
CaO	—	4,13	8,79
FeO	44,48	40,82	35,02
(Al ₂ O ₃)	—	—	2,34
Fe ₂ O ₃	16,72	18,67	14,90
B ₂ O ₃	9,83	9,10	6,94
SnO ₂	nicht bestimmt	3,18	2,80
(SiO ₂)	—	—	3,10
H ₂ O	2,03	[5,96]	[5,42] ¹⁾
(Al ₂ O ₃), (SiO ₂)	—		
Unlöslich	15,65	16,10	18,57
		100,00	100,00

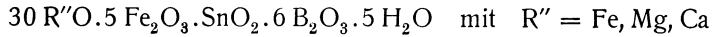
1—3. Von Seward (Alaska); anal. A. Knopf u. W. T. Schaller, Z. Kryst. **48**, 1 (1911).

Die analytischen Resultate 1 und 3 sind je der Durchschnitt von drei oder vier Bestimmungen, die an Exemplaren gemacht wurden, welche auch

¹⁾ = H₂O usw.

ein wenig Matrix — teils in Salzsäure löslich, zum Teil nicht — enthalten. Man kann annehmen, daß der Kalk teils dem Borat, teils der Matrix gehöre; das Aluminium und die in der Analyse 3 gegebene Kieselsäure stammen aus dem löslichen Teil der Matrix.

Formel. Nach den analytischen Werten kann man auf die Wahrscheinlichkeitsformel:



schließen.

Man kann auch vermuten, daß der Paigeit ein Gemisch von Hulsit mit einem Borate von faseriger Struktur sei, für das sich die Formel anwenden läßt, die man erhält, wenn man von den für den Paigeit erhaltenen Werten jene des Hulsits, die berechnet werden, ausgehend von $1 SnO_2$ abzieht; sie ergeben:

Paigeit	30 R''O	5 Fe ₂ O ₃	1 SnO ₂	6 B ₂ O ₃	5 H ₂ O
— Hulsit	12 R''O	2 Fe ₂ O ₃	1 SnO ₂	3 B ₂ O ₃	2 H ₂ O
	18 R''O	3 Fe ₂ O ₃	—	3 B ₂ O ₃	3 H ₂ O
oder	6 R''O	Fe ₂ O ₃	—	B ₂ O ₃	H ₂ O

Wenn dem so wäre, so bestände das analysierte Mineral aus einem Teil Hulsit und drei Teilen des Borats $6 R''O \cdot Fe_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$. Bisher kann man den Paigeit nur für ein homogenes Mineral von ziemlich komplizierter chemischer Zusammensetzung halten.

Eigenschaften. Farbe glänzend pechschwarz, lebhafter Glanz; schwarzer Strich.

$$\delta = 4,78; \text{ Härte} = 3.$$

Das Verhalten in den Säuren und bei Erhitzung ist ähnlich wie bei Hulsit.

Vorkommen. Wurde, sowie der Hulsit, auf der Halbinsel Seward (Brook Mountain) in losen Blöcken und in Ear Mount, 40 Meilen NO. in Lagern gefunden. Dort hat der Granit den Kalkstein in Kalksilicathornfels metamorphosiert und das Mineral kommt entweder in einigen Stücken des Gesteins, oder in anderen Mineralien, speziell in Turmalin und Calcit vor. Der Paigeit ist ein Produkt magmatischer Dämpfe, die Fluor, Bor, Eisen und Zinn enthalten.

Die Entstehung der Borate.

Vorkommen und Paragenesis. Bei jedem Borate wurden von Fall zu Fall die Fundorte genannt, ohne jedoch im allgemeinen die geologischen Bedingungen zu erwähnen. Dies will ich jetzt in Kürze tun, indem ich gleich bemerke, daß einige von ihnen sich im kristallinen, meist granitischen Gestein, oder in der Nähe des Kontakts mit anderen Gesteinen (z. B. Kalkstein) finden, während andere für sedimentäre Lagerstätten charakteristisch sind, oder Produkte vulkanischer Tätigkeit in der allgemeinsten Bedeutung dieses Wortes sind.

Unter den ersteren gibt es zahlreiche Spezies, die aber für die Industrie wertlos sind, sie sind oft in Begleitung von Borsilicaten; man kann darunter den Sussexit, Hambergit, Pinakiolit, Ludwigit, Szaibelyit, Jeremejewit, Nordenskjöldin, Rhodizit, Hulsit, Paigeit nennen. Auch unter den sedimentären gibt es zahlreiche Spezies und viele von ihnen sind auch für die Industrie wichtig. Man

kann die in den Gewässern der Meere abgelagerten (sie sind meist vom Typus der Magnesiumborate) von den in den Wässern der Seen oder Sümpfe abgelagerten, die meist vom Typus der Kalkborate sind, unterscheiden. Man kann jedoch nicht sagen, daß diese in den ersteren gänzlich fehlen, oder daß die Magnesiumborate ausschließlich aus dem Meere herkommen. Als vulkanischen Ursprungs kann man ferner jene Lagerstätten betrachten, in welchen sich entweder, wie in den borhaltigen Soffioni von Toskana, oder auf der Insel Vulcano, Borsäure findet, oder einige Borate, wie der Larderellit, Borax usw. im Zusammenhang mit einigen Vulkanen, geysierartigen Emanationen, Thermalquellen usw., auch sind sie oft in Begleitung von Schwefel, Schwefelquecksilber, Ammoniaksalzen, usw.

F. W. Clarke behandelt in seinem interessanten Werke: „The Data of Geochemistry“¹⁾ die wichtigsten Lagerstätten der Borate und diesem Werke sind auch die meisten hier wiedergegebenen Notizen entnommen. Er spricht nicht von den charakteristischen Boraten der kristallinen Gesteine oder von deren Kontaktzonen, weil dieselben nur einen Zufallsfundort bilden, auch nicht von irgend welcher industrieller Bedeutung sind, doch sind sie dann erwähnt, wenn man die Namen der Lokalitäten nennt, wo sie gefunden wurden und hinzufügt, daß man ihre Bildung durch pneumatolytische Tätigkeit als erwiesen annehmen kann, weshalb man auch fluor- und zinnhaltige Verbindungen des öftern findet.

Er spricht auch nicht viel von den Boraten des sedimentären Lagers von Staßfurt, von welchem jedoch die zahlreichen Studien J. H. van't Hoff's und seiner Schüler, die in dem letzten Werke J. H. van't Hoff's²⁾ selbst gesammelt wurden, eine sehr große Zahl wichtiger Notizen enthielten.

Das Wasser des Borax Lake (Lake Co.) in Kalifornien enthält hauptsächlich Natroncarbonat und Chlornatrium, dann Borax, welcher sich in Form von Kristallen ablagert; Borax lagerte sich auch in einem kleinen See in der Nähe, dem Hachinchoma, ab; auch ist, nach G. Becker,³⁾ das Vorhandensein von Borax im Wasser dieser Seen im Zusammenhang mit nahen, warmen Quellen; in einer dieser stellte er durch Analyse das Vorkommen, nicht nur von Bor, sondern auch ammoniakhaltiger Verbindungen fest, was auch in den Wassern des Yellowstone Park der Fall ist und in denen des Valle Chagurama (Venezuela), wo, gleichwie auch in Kalifornien, sie im Vereine mit Schwefel- und Zinnoberablagerungen auftreten.

Vulkanischen Ursprungs sind sicherlich Borsäure und Chlorammonium der Insel Vulcano und scheint es mir keinem Zweifel zu unterliegen, daß desselben Ursprungs die Borsäure, Borate und Ammoniaksalze sind, denen man in Toskana, in der berühmten Region der borhaltigen Soffioni begegnet, die so charakteristisch ist durch das zahlreiche Ausstoßen von Wasserdämpfen, die von Emanationen von H_2S , CO_2 , usw. begleitet sind. In den Lagern der Nevada von Süd-Kalifornien und in einigen des Oregon, findet man auch Borax, aber vorherrschend Bornatrocalcit (Ulexit) und Colemanit. Ebenso ist in den Sümpfen von Teel, Rhodes, Kolumbus und im Fish-See (Esmeralda Co.) in der Nevada, der Bornatrocalcit das vorherrschendste Borat und im Sumpf von Rhodes findet man denselben oberhalb der Natron-

¹⁾ F. W. Clarke, Bull. geol. Surv. U.S. **330**, 195 (1908).

²⁾ J. H. van't Hoff, Z. Ozean usw.

³⁾ G. Becker, Monog. Geol. Surv. 1888, 264.

sulfate, welche eine Schicht Steinsalz umgeben. Es scheint sich hier um Sümpfe sekundärer Abstammung zu handeln und für diese sowie für den analogen von Kalifornien, kann man schließen, daß die Borate die Produkte der Zersetzung der sedimentären Tertiärlager sind.

Borate fand man in Süd-Kalifornien, speziell in Death Valley (Inyo und S. Bernardino Co.) längs des Bettes des Armagosafusses. Der Sumpf Searles (oder borhaltiger See von Searles) ist besonders wichtig und kann, was chemisches Interesse anbelangt, mit Staßfurt rivalisieren. Dort hat man Borax und Colemanit in Begleitung zahlreicher Mineralspezies, vornehmlich vom Typus der Sulfate, Kalk- und Natriumcarbonate, sowie Natronchlorid und Natronsalpeter in Schichten konstatiert, in welchen man oft, nebst Ton, vulkanischen Sand, Schwefelwasserstoffemanationen findet; man scheint dort auch Ammoniaksalze gefunden zu haben, deren Gegenwart im Zusammenhang mit dem Vorkommen des Natronsalpeters zu stehen scheint. Der Borax findet sich dort speziell in Form von Rinden oder durch die Wässer, welche sich in der Depression des Terrains ansammelten, kristallisiert. Er bildet sich fortwährend durch Kapillarität, da die Wässer die löslichen Salze an die Oberfläche bringen. Nach M. R. Campbell¹⁾ könnte der Borax von der Durchlaugung anderer borathaltiger Lagerungen herkommen, in welchen man mit Sand, Gips und Ton vermischten Colemanit sumpfigen Ursprungs findet. Der Pandermit (Priceit) von den Küsten des stillen Ozeans in Courry Co. (Oregon), wurde in Knötchen im Serpentin gefunden, sowie in der Nähe von Panderma im borhaltigen Becken von Sultan Tchair in einer tonigen, von grünlichem Mergel und mergelgipshaltigen Kalkstein bedeckten Gipsschicht, mit Fossilien des lagunenartigen Beckens oder von Flußmündungen in der Nachbarschaft andesit- oder liparitischer Gesteine.²⁾ Charakteristisch ist die Verbindung der Borate (speziell des Bornatrocalcits, Ulexit) mit Natronsalpeter, sowohl in der heißen südlichen Region Kaliforniens, wie auch in der Wüste von Tarapaca und Atacama in Süd-Amerika. In Iquique erscheint der Bornatrocalcit in Begleitung einer großen Anzahl von Mineralien und speziell Sulfaten, inbegriffen die des Magnesiums; auch fehlt der Nitratin nicht. Das Lager wäre, nach D. Forbes³⁾ marinen Ursprungs, aber die Borate wären vulkanischer Herkunft, im Zusammenhang mit einigen Fumarolen der Region.

In der argentinischen Republik gibt es verschiedene Fundorte speziell mit Bornatrocalcit, zu denen sich Gips, Glauberit und Natronsalpeter gesellen. Unter den anderen Lagerstätten ist insbesondere die von Salinas Grandes in der Provinz Jujuy bekannt, wo im Frühling die Bergwässer die ganze Region überschwemmen und alljährlich unter anderen Salzen auch Bornatrocalcit absondern; nach H. Buttgenbach⁴⁾ wäre die Borsäure, die die Borate dieser Region hervorgebracht hat, vulkanischen Ursprungs.

Von den asiatischen Lagerstätten, sowie von denen von Thibet, weiß man wenig, doch weiß man, daß im Puga Valley (Ladak) der Borax von heißen Quellen abgelagert wurde, und daß er in Begleitung von Borsäure, Ammoniumchlorür, Schwefel, Magnesium- und Kalksulfaten, usw. auftritt. In Kortch am Azowschen Meere ist der Borax eines der Produkte der Schlammvulkane.

¹⁾ M. R. Campbell, Bull. geol. Surv. U.S. **200**.

²⁾ G. d'Achiardi, Proc. Verb. Soc. Tosc. Sc. Nat. Pisa **9** (1894).

³⁾ D. Forbes, Quart. Journ. Geol. Soc. London **17**, 7 (1861).

⁴⁾ H. Buttgenbach, Ann. soc. geol. Belge **28** M. 99 (1900–1901).

Was die Lagerstätten mariner Abstammung anbelangt, so ist gewiß die von Staßfurt die bekannteste von allen. Dort findet sich, unten im Anhydrit, jedoch in sehr kleinen Quantitäten: Hydroboracit, oben d. h. in der Karnallitzone: Boracit, Sulfoborit, Pinnoit, Ascharit, Kaliborit, das sind Magnesiumborate. Das einzige kalkhaltige ist der Hydroboracit; er ist jedoch, wie erwähnt, sehr selten. Das Vorhandensein der Magnesiumborate an Stelle der Kalkborate, ist ein Charakteristikum der marinen Ablagerungen, und ist im Zusammenhang mit der größeren Menge von Magnesium, die im Meerwasser enthalten ist, gegenüber der des Kalkes. J. H. van't Hoff studierte (mit Ausnahme des Hydroboracits) gründlich ihre Bildung, sowie die der anderen, wichtigeren Boracite, die man in den sedimentären Lagern findet, d. i. des Borax, Pandermit, Colemanit und Bornatrocaltit. Er bestimmte die Temperaturen ihrer Bildung in den verschiedenen Lösungen; die paragenetischen Verhältnisse der Borate untereinander und mit denen der anderen Verbindungen der salzhaltigen Lager, usw.

Die paragenetischen Verhältnisse der Borate untereinander erklärte er, wie die folgende paragenetische Tabelle ¹⁾ zeigt:

	Bornatro- caltit	Pandermit	Ascharit	Pinnoit	Boracit
Sulfoborit	—	—	—	+	+
Pinnoit	—	+	+	(+)	+
Kaliborit	—	+	+	+	—
Pandermit	—	(+)	+	—	—
Colemanit	+	+	—	—	—
Borax	+	—	—	—	—

Von diesen zwölf Paragenesen wurden in Staßfurt die des Sulfoborits mit Boracit und des Pinnoits mit Boracit und Kaliborit und nach J. H. van't Hoff wurde auch die des Colemanits mit Pandermit hervorgehoben; doch weiß ich weder wo, noch von wem; das Zitat des Autors ist ungenau, denn in dem zitierten C. Fr. Naumann-F. Zirkel ²⁾ liest man nur, daß der Pandermit dem Colemanit in der Zusammensetzung sehr ähnlich ist. Für die Paragenesis mit Sulfaten und Chloriden, von Natrium, Kalium und Magnesium kann man Pandermit, Colemanit, Bornatrocaltit und Borax mit Thénardit, Glaserit, Sylvin und Steinsalz zusammen finden; außerdem kann man Boracit mit Karnallit; Sulfoborit mit Karnallit und Kieserit; Pinnoit und Kaliborit mit Kainit; Ascharit mit Kainit, Sylvin und Leonit; Pinnoit mit Löweit, Langbeinit und Sylvin; Ascharit mit Thénardit, Vanthoffit, Löweit, Langbeinit und Glaserit zusammen finden.

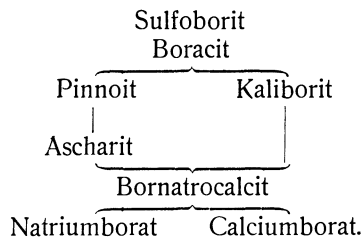
In der Paragenesis mit den Kalksulfaten kann Tachyhydrit mit Boracit und Pinnoit vorkommen; man fand auch Gips mit Pandermit; Boracit und Sulfoborit mit Anhydrit und es gibt auch eine Paragenesis von Ascharit und Polihalith.

J. H. van't Hoff glaubt endlich, daß von den oben erwähnten, sedimentären Boraten nur Sulfoborit und Boracit ursprünglich sind, während die anderen in folgender Reihenfolge von ihnen abstammen: ³⁾

¹⁾ J. H. van't Hoff, Zur ozean. usw. **2**, 70 (1909).

²⁾ C. Fr. Naumann-F. Zirkel, Elem. d. Mineral. 523 (Leipzig 1901).

³⁾ J. H. van't Hoff, Zur ozean. usw. **2**, 74 (1909).



Ein anderes Lager, das man für marinen Ursprungs hielt, ist das von Neu-Schottland, wo sich Bornatrocalcit (Ulexit), Colemanit (Kryptomorphit) und ein Silicoborat, Howlit, mit Gips, Anhydrit, Mirabilit, Steinsalz, Aragonit, Calcit finden. Merkwürdig ist das gänzliche Fehlen des Magnesiums; diese Borate kann man, nach der Stellung, die sie einnehmen, für mit dem Hydroboracit von Staßfurt korrespondierend halten.

Ansichten über die Bildung der Borate in der Natur. Für mich unterliegt es keinem Zweifel, daß die Verbindungen des Bors alle von endogenen Wirkungen herkommen, ohne natürlich die Bildung der sekundären Minerale und Lagerstätten durch Zersetzung und Durchlaugung anderer, vorher existierender Minerale auszuschließen. Ich habe schon an der vulkanischen Abstammung der Borsäure der Soffioni von Toskana festgehalten und auch F. W. Clarke,¹⁾ nimmt an, daß es dieselbe sei, wie die der Borsäure von Vulcano. Klar ist die pneumatolytische Bildung der Borate, Borsilicate, usw. in Granitgestein und dessen Kontaktzonen. Die Entdeckung zahlreicher Borlagerstätten, in Verbindung mit vulkanischen Gesteinen, mit Schwefel- und Zinnoberablagerungen, mit Ammoniaksalzen und Nitraten, mit Thermalquellen, Geysersphänomenen, Ausscheidungen von Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, usw. kann keinen Zweifel darüber lassen, daß wenigstens ein guter Teil der amerikanischen und asiatischen Lagerstätten vulkanischen Ursprungs ist. Mir scheint, daß man auch für diejenigen Lagerstätten, die augenscheinlich sedimentären Ursprung zeigen, annehmen kann, daß die Borsäure, welche die Borate gebildet hat (und vielleicht auch direkt einige Borate) vulkanischen Ursprungs sei, mit Ausnahme jener Fälle, wo die Borate deutlich von Durchlaugung der vorher bestandenen Minerale abstammen.

Für diese sedimentären Lagerstätten hat man gesehen, daß es zwei Typen geben kann, einer von Ablagerungen, die im Innern der Gewässer von Seen und Sümpfen, und andere, die im Meerwasser vor sich gehen. In den ersteren herrschen die kalkhaltigen Borate, in den zweiten die magnesiumhaltigen vor und man findet diese fast immer von den Phänomenen älterer oder neuerer vulkanischer Tätigkeit abhängig; sie enthalten Ammoniaksalze oder Nitrate, daher nehme ich keinen Anstand zu behaupten, daß die Gewässer, in denen die Borate sich ablagerten, sich durch endogene Phänomene mit Borsäure bereichert haben. Es bleiben die sedimentären marinen Lagerstätten, speziell die von Staßfurt, deren Borate von den meisten Autoren für marinen Ursprungs gehalten werden und man zitiert die Analysen, welche die minimalsten Spuren von Bor im Meerwasser beweisen; diese Mengen sind aber so klein, daß sie Zweifel entstehen lassen, ob sie genügen, um Borate in erwähnenswerter Menge zu erzeugen. Wo das Bor in etwas größerer Menge als ge-

¹⁾ F. W. Clarke, Bull. geol. Surv. U.S. 330, 195 (1908).

wöhnlich vorkommt, kann man, wie J. A. Veatch ¹⁾ sagt, nicht ausschließen, daß sie, wie die an der Küste von Kalifornien aufgenommenen, durch submarine Thermalquellen entstanden sind. Es ist wahr, daß in Staßfurt die Ammoniak-salze fehlen, doch scheint mir dies kein genügender Grund, um auszuschließen, daß das Bor hier auch endogenen Ursprungs sei, d. h., wenn man nicht das Anreichern in Boraten des Beckens von Staßfurt erkennen kann oder will, in der Durchlaugung des umgebenden Terrains, in welchem Falle sich jedoch die Frage nur verschiebt.

Gewiß hat man (nach C. Doelter ²⁾) große Schwierigkeiten, um die Bildung der borhaltigen Minerale von Staßfurt zu erklären, doch scheint mir, daß, durch die Ähnlichkeit mit der großen Mehrheit der anderen Borlagerstätten, durch die große Seltenheit des Bors im Meerwasser, man in bezug auf sie endogenen Ursprung annehmen kann, wahrscheinlich durch Thermalquellen, welche die Wässer des Beckens von Staßfurt zu Borsäure anreicherten.

Aluminium.

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

Dieses Metall ist bekanntlich unter den Mineralien weit verbreitet. Wir kennen das Sesquioxyd, die Tonerde, dann die Hydrate desselben: Hydrargillit, Diaspor und Bauxit. Ferner bildet Aluminium selbständige Salze, die Aluminate, in der Spinellgruppe. Am verbreitetsten ist Aluminium unter den Silicaten. Wir unterschieden im zweiten Bande die Silicate in einfache und komplexe, welche letztere meistens Tonerde enthalten. Eine Aufzählung der bereits beschriebenen Alumosilicate erübrigt sich. Zu bemerken wäre, daß auch unter den einfachen Silicaten viele Tonerde führen, wie die Augite und Amphibole.

Aluminium enthalten aber auch viele andere Salze. So kennen wir unter den Haloiden eine Reihe von Doppelfluoriden, wie den wichtigen Kryolith, den Prosopit, den Chiolith, Pachnolith, Evigtokit, Ralstonit.

Auch ein Carbonat existiert, der seltene Dawsonit.

Zu nennen sind Aluminiumsulfate, namentlich Doppelsalze sind hier vertreten: Alaune, Loewigit, Spangolith, Lettsomit, Zinkaluminat, Woodwartit. Ein einfaches Aluminiumsulfat stellt der Aluminit dar; basische einfache Sulfate sind Felsöbanyit, Paraluminat.

Der Jeremejewit ist ein Aluminiumborat, ebenso der Rhodizit. Von wasserfreien aluminiumhaltigen Arsenaten ist der Durangit zu nennen. Ein einfaches Aluminiumphosphat ist der Trollit. Phosphate mit mehreren Metallen sind: Augelith, Klaprothit, Tavistockit, Cirrolith, Hamlinat und Henwoodit.

Einfache Aluminiumphosphate mit Wasser sind: Türkis, Wawellit, Peganit, Fischerit, Kakoxen, Evansit, Spinnerit.

Von Phosphaten und Arsenaten, welche noch andere Metalle, sowie Wasser enthalten, sind noch zu erwähnen: Eosphorit, Childrenit, Lirokonit, Coeruleit, Chalkosiderit, Kehoeit, Goyazit, Amblyganit und Durangit.

Ein Phosphatcarbonat mit Aluminium und Blei ist der Hitchcockit. Der Svanbergit ist ein Sulfophosphat, welches neben Calcium und Natrium auch Aluminium enthält.

¹⁾ J. A. Veatch, Proc. California Ac. Sc. 2, 7 (1859).

²⁾ C. Doelter, Petrogenesis (Braunschweig 1906) 247.

Reaktionen.

Trockener Weg. Mit Soda auf Kohle geben Aluminiummineralien vor dem Lötrohre ein weißes, stark leuchtendes Oxyd, welches mit Kobaltlösung befeuchtet und wieder geglüht, eine blaue Masse ergibt, wobei sich ein Kobaltaluminat bildet. Es ist noch zu bemerken, daß diese Reaktion bei Anwesenheit von Alkalien und Eisenoxyd nicht eintritt, ebensowenig wie bei Anwesenheit anderer stark gefärbter Metalloxyde.

Auf nassem Wege. Ammoniak erzeugt einen gallertartigen Niederschlag; man verwendet dabei einen Überschuß von Ammoniumchlorid.

Durch Natrium- und Kaliumhydroxyd erhält man eine ähnliche Fällung, welche aber im Überschuß dieser löslich ist. Einen ähnlichen Niederschlag erhält man auch durch Alkalicarbonate.

Eine sehr empfindliche Reaktion ist die mit Morin, welches in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Spuren von neutralen Aluminiumsalzen grüne Fluoreszenz gibt.

Mikrochemische Reaktionen. Eine bei Mineralien sehr geeignete Reaktion ist der Nachweis als Cäsiumalaun. Man stellt eine neutrale oder nur schwach saure Lösung dar und versetzt sie mit Cäsiumsulfat, wobei sich Cäsiumalaun bildet, welcher durch seine reguläre Kristallform (Oktaeder mit Würfel) kenntlich ist. Bei Gegenwart von Metallen, wie Ca, Sr, Ba, welche mit Schwefelsäure schwer lösliche Verbindungen bilden, muß man einen Überschuß von Schwefelsäure zusetzen. Indessen geben Eisenoxydsalze eine ähnliche Reaktion; sie sind aber nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure leichter löslich.

Die Oxyde des Aluminiums.

Wir haben sowohl das wasserfreie Aluminiumsesquioxyd, als auch die Hydroxyde. Die erstgenannte Verbindung tritt in der Natur als Korund auf; von den Hydraten haben wir den Diaspor, Hydrargillit und den Bauxit. Wir behandeln zuerst das wasserfreie Oxyd und hierauf die übrigen.

An die Oxyde schließen sich hier die Aluminate des Berylliums, der Magnesia und des Zinks an.

Korund.

Synonyma: Corindon, Corundum, Telesie, Demantspat, Salamstein zum Teil, Corivendum, Adamantine, Adamas, Siderites.

Varietäten: Rubin, orientalischer Rubin, Rubin-Katzenauge, Saphir, orientalischer Saphir, Girasol, Asterie, Saphir-Katzenauge, Leukosaphir, Violetsaphir, blauer (weiblicher) Saphir, Indigo-Saphir (männlicher Saphir), Vermeille orientale, grüner Saphir (orientalischer Smaragd), orientalischer Amethyst oder Violetsaphir, Smirgel, Smiris, Emery, Emeri, Naxium, Pyrites vivus.

Kristallform: Hexagonal rhomboedrisch. (Ditrigonal-skalenoëdrisch).

$$a:c = 1:1,3630 \quad (\text{nach W. W. Miller}).$$

$$a:c = 1:1,3652 \quad (\text{nach G. Melzer}).^1)$$

¹⁾ G. Melzer, Z. Kryst. **35**, 567 (1902).

Korund gehört der Korund-Eisenglanzgruppe an, welche überdies das Titaneisen, den Pyrophanit, Senait und Geikielith umfaßt (siehe bei den Titanaten Bd. III).

Analytische Methode. Die Aufschließung erfolgt mit Alkalicarbonat, wie bei Silicaten (siehe Bd. I, S. 562), oder besser mit Kaliumbisulfat. Die analytische Methode ist dieselbe, wie bei Silicaten.

Analysen.

Von reinem Korund gibt es nur wenig Analysen, namentlich von solchen, welche Edelsteine sind. Die meisten Analysen betreffen den Smirgel.

Ältere Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ	—	—	3,953	3,59	3,7382
MgO	—	—	—	—	0,63
CaO	—	—	—	0,45	0,52
Al ₂ O ₃	97,51	97,32	96,19	98,57	97,90
Fe ₂ O ₃	1,89	1,09	4,10	2,25	1,39
SiO ₂	0,80	1,21	—	—	—
	100,20	99,62	100,29	101,27	100,44

1. Saphir vom Orient; anal. J. Smith, Am. Journ. **16**, 354 (1850).
2. Rubin von ebenda; anal. wie oben.
3. Von Tschantabun (Siam); anal. A. Terreil, C. R. **59**, 1047 (1864).
4. Vom Mudge-Distrikt (N. S. Wales), lavendelfarbig; anal. A. M. Thomson bei A. Liversidge, Min. N. S. Wales 1882, 134.
5. Von Two Miles Flat (N. S. Wales); anal. wie oben.

Neuere Analysen.

	6.	7.	8.	9.	10.
Al ₂ O ₃	99,22	99,17	99,42	99,50	99,28
Fe ₂ O ₃	1,04	1,00	0,92	0,81	1,00
	100,26	100,17	100,34	100,31	100,28

6. bis 8. Rubin von Siam; anal. K. Pfeil, Inaug.-Diss. Heidelberg 1901; Ref. ZB. Min. etc. 1902, 145.
9. bis 10. Rubin von Birma; anal. von demselben, ebenda.

	11.	12.	13.	14.
CaO	—	—	—	0,50
Al ₂ O ₃	99,33	99,26	99,31	97,10
Fe ₂ O ₃	0,92	0,97	1,05	SiO ₂ 0,15
H ₂ O	—	—	—	2,41
	100,25	100,23	100,36	100,16

11. bis 12. Saphir von Ceylon; anal. von demselben, ebenda.
13. Leukosaphir von Ceylon; anal. von demselben, ebenda.
14. Korund von Perak, im Kinbadistrikt (Malay States); anal. Anonymus, Bull. Imper. Institut. London **2**, 229 (1905); Ref. N. JB. Min. etc. 1907, 1, 80.

	15.	16.	17.
δ	—	—	3,842
MgO	1,00	1,00	—
CaO	0,46	0,48	Spur
Al ₂ O ₃	96,90	95,58	93,725
Fe ₂ O ₃	0,76	2,10	1,094
SiO ₂	—	—	3,141
TiO ₂	—	—	Spur
H ₂ O	0,88	0,84	0,867
	100,00	100,00	

In den beiden Analysen Nr. 15 und Nr. 16 wurde die Tonerde aus der Differenz bestimmt.

15. Aus einem weißen, aus Anorthit und Korund stammenden Gestein von Dungannon Township (Ontario); anal. M. F. Connor, Trans. Roy. Soc. Canada, 2, 3 (1908); Z. Kryst. 48, 683 (1911).

16. Brauner Korund von Craigmont, Raglan Township (Ontario); anal. wie oben.

17. Von Foggia im Triverogebiete (Biellese), aus Feldspat, welcher im Diorit schmale Gänge bildet; anal. A. Cossa, Acc. Lincei, Trasunti 3, 229 (1879); Z. Kryst. 4, 407 (1880).

Smirgel.

Wegen seiner großen technischen Wichtigkeit, muß auch hier der Smirgel behandelt werden. Smirgel ist kein reines Mineral, sondern ein Gemenge von vorwaltendem Korund mit Magneteisen, zu welchem sich einige Procente Silicate, wie Turmalin, Chlorit und Glimmer gesellen. Der Prozentsatz an Korund, also an reiner Tonerde schwankt. G. Tschermak fand bei zwei Varietäten 50 und 52% Korund bei 33, und 32,1% Magneteisen, es gibt auch viel reinere, wie aus den Analysen hervorgeht. Die ganz alten Analysen übergehen wir und führen nur die von E. Ludwig, C. F. Rammelsberg, Oser und R. Gans an. Eine ausführliche Monographie des Smirgels rührt von S. A. Papavasiliou her, welcher sowohl die geologischen als auch genetischen Verhältnisse bespricht und die chemische sowie mineralogische Zusammensetzung behandelt.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.
Na ₂ O	—	0,60	—	—
K ₂ O	0,31	0,40	—	—
MgO	0,83	0,43	Spur	Spur
CaO	0,43	0,90	Spur	1,93
B ₂ O ₃	1,15	0,88	—	—
Al ₂ O ₃	57,67	56,52	62,94	57,40
Mn ₂ O ₃	—	—	0,23	Spur
Fe ₂ O ₃	33,36	34,65	29,51	35,37
SiO ₂	5,64	5,45	5,11	5,10
H ₂ O	0,70	0,42	—	—
	100,09	100,25		

1. Von Kremnő; anal. E. Ludwig bei G. Tschermak, Tsch. min. Mit. 14, 325 (1895); 2 von Renidi; anal. wie oben.

3. Von Aspalathropos; anal. C. F. Rammelsberg nach S. A. Papavasiliou, Z. Dtsch. geol. Ges. 65, 86 (1913).

4. Von Renidi; anal. wie oben.

	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
δ	4,064	4,098	3,935	3,919	3,841	3,867	4,008
MgO	0,38	0,55	0,53	0,23	1,05	0,18	0,06
CaO	1,62	2,71	0,85	1,90	1,51	0,11	0,45
MnO	0,25	0,37	0,27	0,21	0,85	0,80	0,03
FeO	3,48	2,68	3,02	1,44	4,02	0,81	1,80
Al ₂ O ₃	66,16	65,90	61,24	61,95	60,05	60,45	62,64
Cr ₂ O ₃	Spur	—	Spur	Spur	—	—	—
Fe ₂ O ₃	24,27	24,98	28,05	28,92	24,03	26,72	29,61
SiO ₂	3,23	1,97	1,56	2,54	5,09	6,23	4,90
H ₂ O	0,37	1,05	4,36	3,06	3,67	4,77	1,04
	99,76	100,21	99,88	100,25	100,27	100,07	100,53

5. bis 11. Handelssmirgel von Naxos; anal. Oser bei S. A. Papavasiliou, wie oben.

	12.	13.	14.	15.
MgO	0,27	0,19	0,30	0,638
CaO	0,35	1,35	0,49	1,30
Al ₂ O ₃	70,32	64,98	67,59	61,77
Fe ₂ O ₃	22,62	25,35	24,18	29,14
SiO ₂	0,38	2,23	1,28	6,72
TiO ₂	2,56	4,17	3,23	—
P ₂ O ₅	Spur	Spur	Ger. Menge	—
H ₂ O bei 105°	0,15	0,11	0,12	—
Glühverl.	4,69	3,09	4,67	—
	101,34	101,47	101,86	99,568

12. bis 14. Minderwertiger Smirgel von Naxos; anal. R. Gans bei S. A. Papavasiliou, l. c.

15. Reine Qualität, von Kavallari; anal. Kyriakopoulos bei S. A. Papavasiliou, l. c.

Schließlich noch einige Analysen von anderen Fundorten.

	16.	17.	19.
CaO	1,80	—	—
Al ₂ O ₃	77,82	84,02	50,02
Fe ₂ O ₃	8,62	9,63	44,11
SiO ₂	8,13	4,81	3,25
H ₂ O	3,11	—	—
	99,48	98,46	97,38

16. Von Gumuch in Kleinasien; anal. nach H. Rosenbusch, El. d. Gesteinsl. Stuttgart 1910, 679.

17. u. 18. Beide von Chester, Massach.; anal. wie oben.

Formel des Korunds.

Die Formel des reinen Korunds ist Al₂O₃, doch ist meistens etwas Fe₂O₃ isomorph beigemischt, auch Spuren von Titan kommen vor (vgl. unten S. 444).

Physikalische Eigenschaften.

Korund weist keine eigentliche Spaltbarkeit auf; die früher als Spaltfläche angesehene Fläche nach der Basis ist eine Absonderungsfläche: außer dieser kommen noch zwei weitere Absonderungsflächen vor. Siehe darüber M. Bauer,¹⁾ G. Tschermak,²⁾ O. Mügge,³⁾ J. Judd.⁴⁾

Bruch muschelrig, spröde, in derben Massen zähe.

Härte 9, nach F. Auerbach⁵⁾ in der Richtung der Hauptachse geringer wie in anderen Richtungen. A. Rossiwal⁶⁾ schlug vor, die Härte des Korunds als Normalmaß der Härte anzunehmen, für welchen er die Härte 1000 ansetzt. Er bestimmte auch die Werte der Härte bei Smirgel, welche die Zahlen von 656 bis 317 ergaben. Von den verschiedenen Korundvarietäten ist Saphir die härteste (siehe darüber M. Bauer).⁷⁾

Über die Abrasiv-Wirksamkeit siehe Versuche von L. Smith⁸⁾ und W. H. Emerson.⁹⁾

Farbe sehr verschieden bei verschiedenen Varietäten: rot, violett, blau in verschiedenen Nuancen, gelb, grün, blaugrün, weiß, braungrau und graubraun, grauviolett, farblos. Die roten Farben sind dem Rubin eigen, während man die anders gefärbten Edelsteine als Saphire bezeichnet. Der gemeine durchscheinende oder halbdurchscheinende Korund ist grau, braun, gelbbraun, violettbraun.

Strich farblos. Über die angenommenen Färbemittel des an und für sich farblosen Korunds siehe S. 443.

Starker Glasglanz bis diamantartig, auch fettig.

Manche Saphire zeigen Asterismus (Sternsaphir), durch Einschlüsse feinsten Nadelchen hervorgebracht (siehe darüber G. Tschermak¹⁰⁾ und R. Brauns).¹¹⁾ Wahrscheinlich handelt es sich um Rutilnadelchen.

Statt des Lichtsternes tritt mitunter auch rundlicher Lichtschein auf (bei Girasol, bei Saphir-Katzenauge und Rubin-Katzenauge).

Über Ätzfiguren siehe M. Bauer,¹²⁾ G. Melczer¹³⁾ und R. Brauns.¹⁴⁾ Der Elastizitätskoeffizient ist der größte aller bisher bekannten.¹⁵⁾

Dichte. δ schwankt zwischen 3,75 und 4,1, bei unreinen Varietäten werden diese Werte überschritten. Rubin nach M. Bauer¹⁶⁾ zeigt 3,94 bis 4,08. Bei Saphir soll sie etwas höher sein: 4,08. Ch. Ste. Claire Deville¹⁷⁾ fand an farblosen Kristallen 4,202, nach dem Schmelzen war die Dichte 3,992.

¹⁾ M. Bauer, Z. Dtsch. geol. Ges. **26**, 192 (1874).

²⁾ G. Tschermak, Tsch. min. Mit. **1**, 146 (1878).

³⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1884, I, 146.

⁴⁾ J. Judd, Min. Mag. **11**, 49 (1895).

⁵⁾ F. Auerbach, Wied. Ann. **58**, 369 (1896); Ann. d. Phys. **3**, 116 (1900).

⁶⁾ A. Rossiwal, Verh. geol. R.A. **17**, 475 (1896).

⁷⁾ M. Bauer, Edelsteinkunde 1896, 299, 319.

⁸⁾ L. Smith, Am. Journ. **10**, 354 (1850); **42**, 83 (1866).

⁹⁾ W. H. Emerson, Amer. Inst. Min. Engin. Febr. 1899. — G. Kunz, Prod. Prec. Stones 1899, 33.

¹⁰⁾ G. Tschermak, l. c. siehe oben.

¹¹⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1907, I, 19.

¹²⁾ M. Bauer, N. JB. Min. etc. 1896, II, 213.

¹³⁾ G. Melczer, Z. Kryst. **35**, 563.

¹⁴⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1906, I, 47.

¹⁵⁾ Auerbach, Wied. Ann. **58**, 381 (1896).

¹⁶⁾ M. Bauer, Edelsteinkunde, 2. Aufl. (Leipzig 1909).

¹⁷⁾ Ch. Ste. Claire Deville, l'Institut **23**, 114 (1855).

J. Loczka¹⁾ fand an zwei verschieden gefärbten Rubinen: 4,022 u. 4,069.

Optische Eigenschaften. Brechungsquotient: bei verschiedenen Varietäten verschieden. G. Melczer²⁾ fand für verschieden gefärbte Korunde Unterschiede, nachdem schon A. Des Cloizeaux³⁾ für Rubin $N_\omega = 1,7675$, $N_\varepsilon = 1,7592$ und für Saphir $N_\omega = 1,7675$, $N_\varepsilon = 1,7594 - 1,7598$ gefunden hatte. Die Zahlen von G. Melczer sind:

	N_ω	N_ε
Hellroter Birma-Rubin	1,7643—1,7751	1,7563—1,7668
Farbloser Birma-Rubin	1,7653—1,7762	1,7572—1,7679
Blauer Birma-Saphir	1,7658—1,7764	1,7577—1,7681
Farbloser Birma-Saphir	1,7661—1,7764	1,7581—1,7682
Künstlicher Rubin von E. Frémy	1,7704—1,7813	1,7619—1,7726

R. Brauns⁴⁾ fand für Saphir von Ceylon $N_\omega = 1,7693$; $N_\varepsilon = 1,7610$. A. Osann⁵⁾ gibt für Korund von Ceylon die Werte: $N_\omega = 1,7690$; $N_\varepsilon = 1,7598$ (Na-Licht). Doppelbrechung schwach, negativ.

Über optische Anomalien siehe A. Des Cloizeaux,⁶⁾ A. Bertrand,⁷⁾ G. Tschermak,⁸⁾ R. Brauns.⁹⁾

Thermische Eigenschaften. Thermisch positiv. Achsenverhältnis 0,9.

Spezifische Wärme. Nach V. Regnault¹⁰⁾ 0,19762 für Korund zwischen 98° und 6°, sowie 0,21732 für Saphir zwischen 97° und 7—10°.

Nach J. Joly¹¹⁾ für hellblauen, trüben Korund: 0,1981.

Ausdehnungskoeffizient nach R. Fizeau.¹²⁾

$$\alpha_\omega = 0,619 \times 10^{-5} \quad \frac{\Delta \alpha}{\Delta \theta} = 0,207^{-7}$$

$$\alpha_\varepsilon = 0,543 \times 10^{-5} \quad \frac{\Delta \alpha}{\Delta \theta} = 0,225^{-7}$$

Phosphoreszenz. Nach D. Hahn¹³⁾ bei rotem Korund von Ceylon bei gelinder Wärme gelbes Licht. Trübe, graue Korunde zeigen bläuliches Licht, welches bei geringer Wärmesteigerung zunimmt, dann jedoch in der Hitze verschwindet. Blauer brasilianischer Korund zeigt geringen Schimmer.

Mit ultraviolethen Strahlen zeigt Korund Lumineszenz.¹⁴⁾

Nach A. Chaumet¹⁵⁾ zeigen Birmarubine rote Fluoreszenz im violetten Licht, was die Siamrubine nicht zeigen.

Kathodenstrahlen geben schönes rotgelbes Licht; künstliche Rubine zeigten dies nicht.¹⁶⁾ (Vgl. bei Kunstrubin S. 455.)

¹⁾ J. Loczka bei G. Melczer, l. c. 581.

²⁾ G. Melczer, Z. Kryst. **35**, 561 (1902).

³⁾ A. Des Cloizeaux, Ann. d. mines **14**, 354 (1858).

⁴⁾ R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1906, I, 99.

⁵⁾ A. Osann bei H. Rosenbusch, M. Ks. Physiogr. II, **6**, 84 (1905).

⁶⁾ A. Des Cloizeaux, Nouv. Rech. 1867, 522.

⁷⁾ A. Bertrand, Bull. Soc. min. **1**, 95 (1878).

⁸⁾ G. Tschermak, Tsch. min. Mit. **1**, 367 (1878).

⁹⁾ R. Brauns, Opt. Anomalien 1891, 287.

¹⁰⁾ V. Regnault, Bull. Soc. min. **15**, 138 (1892).

¹¹⁾ J. Joly, Z. Kryst. **31**, 284.

¹²⁾ R. Fizeau nach Th. Liebisch, Phys. Kryst. 1891, 94, 102.

¹³⁾ D. Hahn, Inaug.-Diss. Halle 1874.

¹⁴⁾ A. Pocchetino, Z. Kryst. **43**, 411 (1910).

¹⁵⁾ A. Chaumet, C. R. **134**, 1139 (1902).

¹⁶⁾ C. Doelter, ZB. Min. etc. 1911.

Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen.¹⁾ Korund ist für Röntgenstrahlen durchlässig, Saphir etwas mehr. Verhältnis zu Stanniol bei Rubin 1:38—1:42 bei Saphir 1:40—1:45.

Vor dem Lötrohre verändert sich Korund nicht,²⁾ doch zeigt nach A. Kenngott das in der Reduktionsflamme geglühte Pulver alkalische Reaktion. Der Schmelzpunkt wird verschieden angegeben. A. Küch fand 1800—1850°.

Reine Tonerde schmilzt bei etwa 1900°.

Borax und Phosphorsalz lösen beim Schmelzen Korund, Soda hat keinen Einfluß. In schmelzender Phosphorsäure löslich. Geglühtes Pulver wird mit Kobaltsolution blau. Mit Kaliumbisulfat geschmolzen löslich; obenso in Borsäure.

Löslichkeit. Nach E. A. Mitscherlich in Schwefelsäure in geschlossenem Glasrohr bei 210° löslich. In Salzsäure unlöslich.

Elektrische Eigenschaften.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Korund Nichtleiter der Elektrizität. Dagegen zeigt er bei Erhitzung Leitfähigkeit. Ein Platte³⁾ von weißem Saphir ergab folgende Werte:

830°	140000 Ohm
1930°	40800 "
1230°	5600 "
1330°	3300 "

Schon bei 1180° zeigte sich deutliche Polarisierung. Bei 1330° war bei einem Ladungsstrom von 1 m/A. der Ausschlag 0,28 V entsprechend. Trägt man den Log. W auf der Ordinatenachse, $1/T$, auf der Abszissenachse auf, so ist die Temperaturwiderstandskurve eine gerade Linie. Aus der wahrscheinlich schon bei 1330° merklichen Elektrolyse ist zu schließen, daß die Leitung in Saphir eine elektrolytische ist.

R. Fellingner⁴⁾ bestimmte die Dielektrizitätskonstanten natürlicher und synthetischer Korundvarietäten:

Rubin von Siam	—13,26683;	—11,284
Farbloser Saphir, Ceylon . .	13,186;	11,418
Synthetischer Rubin	13,3838;	11,0361
Farbloser synthetischer Saphir	12,80;	11,029

Einfluß der Strahlungen auf die Farben der Korunde.

Rubine verändern sich unter dem Einflusse von Röntgen- und Radiumstrahlen nur wenig, sie verlieren den violetten Stich und werden mehr rein rot. Künstliche, durch Chrom gefärbte Rubine bleiben ganz unverändert. Ultraviolette Strahlen haben keinen Einfluß, nur solche Rubine, welche durch Radium den violetten Stich verloren, erhalten ihn wieder.

¹⁾ C. Doelter, N. JB. Min. etc. 1897, I, 257.

²⁾ Rubin wird bei sehr hoher Temperatur grün, beim Erkalten wieder rot, Saphir entfärbt sich beim Glühen.

³⁾ C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. 118, I, (1910); Z. anorg. Chem. 67, 392 (1910).

⁴⁾ R. Fellingner, Ann. d. Phys. 60, 181 (1919).

Saphire verändern sich sehr stark unter dem Einfluß von Radium-¹⁾ oder Röntgenstrahlen.²⁾ Weißer Saphir wird gelb, ebenso der blaue Saphir. Nur sehr starkblau gefärbte Saphire wurden nicht gelb, einige wurden sogar dunkler. Über die relative Geschwindigkeitsverfärbung siehe C. Doelter.³⁾

Ultraviolette Strahlen rufen die ursprüngliche Farbe zurück. Gelber Saphir wird nicht mehr verändert, blaugrüner wurde etwas mehr grün.

Durch Glühen entfärbter Saphir wird durch Radiumstrahlen ebenfalls gelb. Kathodenstrahlen wirken auch auf Saphir, so wird weißer bräunlichgelb.

Im allgemeinen wird die Wirkung der Radiumstrahlen stärker sein, als die der Röntgen- oder Kathodenstrahlen.

A. Bordas⁴⁾ hat auch konstatiert, daß auch bei niederen Temperaturen (-40°) die Wirkung des Radiums dieselbe war, es ist sogar zu vermuten, daß die Wirkung eine stärkere sein könne, da ja Temperaturerhöhungen die Radiumfärbung wieder aufheben; schon von 80° an verschwindet diese Farbe wieder.

Saphir wird auch in Gegenwart einer Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre durch Radiumstrahlen gelblich gefärbt.

Färbemittel der Korunde.

Die Färbemittel des Korunds dürften sehr verschieden sein, im Rubin nimmt man gewöhnlich Cr_2O_3 an, weil es E. Frémy gelang, durch dessen Zusatz die Farbe des Korunds nachzuahmen, es ist dies jedoch kein Beweis, da man z. B. die Saphirfarbe auch durch das gewiß nicht vorhandene Kobalt imitieren kann. Auch kann man grüne Rubine erhalten, wenn man größere Mengen von Chromoxyd nimmt. Wichtiger ist das Verhalten der Rubine bei sehr hohen Temperaturen; sie werden nämlich dann grün, um nach dem Erkalten ihre frühere Farbe wieder anzunehmen. Diese Erscheinung ist aber gerade für manche Chromsalze charakteristisch, und schließen wir daraus auf die Anwesenheit von Chrom. Chrom ist jedoch nach den Untersuchungen von L. Wöhler und K. v. Kraatz-Koschlau⁵⁾ analytisch nicht nachweisbar, jedoch ist dies auch noch kein Beweis gegen die Färbung durch Chrom, da schon kleinste Mengen von Chrom Färbung hervorrufen könnten.

J. Morozewicz⁶⁾ gelang es jedoch auch, durch Eisenoxyde verschiedene Farben bei Korund zu erhalten: grünlichgelb, gelblich, hellrosa, rötlich und hellblau. Er weist auch auf die durch Zusatz von $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ durch Ch. Méne erhaltenen Glasfärbungen hin. Da Eisen in den Korundvarietäten ziemlich ausnahmslos vorkommt, so habe ich bereits im Jahre 1893⁷⁾ darauf hingewiesen, daß vielleicht an der Färbung sowohl Eisen als auch Chrom teilnehmen können. L. Wöhler und K. v. Kraatz-Koschlau, welche ja selbst kein Chrom nachweisen konnten, weisen aber doch darauf hin, daß man durch Chromoxyd verschiedene Färbungen bei Gläsern erhalten kann.

¹⁾ C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. **117**, 1282 (1908). Das Radium und die Farben. Dresden 1909.

²⁾ Meyère, C. R. **150**, (1910). — A. Bordas, C. R. **145**, 710.

³⁾ C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. **129**, I, 412 (1920).

⁴⁾ A. Bordas, C. R. **146**, 21 (1907).

⁵⁾ L. Wöhler u. K. v. Kraatz-Koschlau, Tsch. min. Mit. **18**, 454 (1899).

⁶⁾ J. Morozewicz, ebenda **18**, 62 (1899).

⁷⁾ C. Doelter, Edelsteinkunde (Leipzig 1893).

Die Untersuchung mit Radiumstrahlen weist keinesfalls darauf hin, daß im Rubin organische Substanz die Färbung hervorruft, und das sehr stabile Färbemittel deutet auf eine isomorphe Beimengung, und ist wohl aus allen den angeführten Gründen die Beteiligung des Chroms wahrscheinlich, wobei es jedoch nicht ausgeschlossen ist, daß auch das Eisen oder vielleicht noch ein anderer Stoff mitbeteiligt sein könnte. Daß das Chrom allein nicht vorhanden ist, geht aus dem Umstande hervor, daß sich in Kathodenstrahlen die Kunstrubine anders verhalten wie die natürlichen, auch bei Erhitzen im CO-Strome erhielt ich andere Resultate.

Möglicherweise liegt ein Eisenchromat vor. Hervorzuheben wäre auch noch, daß im Kunstrubin große Mengen von Chrom vorhanden sind, während im natürlichen nur Spuren anwesend sein können.

Saphir. Die Saphire haben bekanntlich sehr verschiedene Farben: blau, grün, gelb und orange. Das Färbemittel verhält sich bei Radiumbestrahlung ganz anders als bei Rubin. E. Frémy gelang es zwar auch, durch Chrom Saphirfarbe zu erhalten, was aber nach dem Vorhergehenden kein Beweis ist. Auch ist das Verhalten der Radiumstrahlung gegenüber ein anderes. Auch durch Kobalt wurde eine solche Farbe erzielt. Die blaue Farbe der natürlichen Saphire dürfte ein kolloides Färbemittel zur Ursache haben, doch ist über dessen Natur nichts Sicheres bekannt. E. Verneuil gelang es in der letzten Zeit, einen kristallisierten Korund mit Eisenoxyd und Titansäure blau zu färben, und diese Beimengung durch Eisentitanat oder eine ähnliche Verbindung wäre nicht unmöglich, um so mehr, als Eisen nachgewiesen und Titan wahrscheinlich ist. Allerdings verhalten sich Radiumstrahlen gegenüber dem natürlichen und dem Kunstsaphir auch etwas verschieden, indem der letztere nicht gelb wurde (siehe S. 443); der Unterschied könnte aber auch in der hohen Temperatur der Bildung der Kunstsaphire begründet sein, wodurch das Färbemittel sich verändert.

Auffallend ist es, daß der weiße Saphir durch Radiumstrahlen gelb wird, es würde dies darauf hinweisen, daß entweder auch die reine Tonerde durch die Bestrahlung gelb wird, oder daß die Beimengung in so kleinen Mengen vorhanden ist, daß sie sich auch in der Farbe nicht zeigt. Endlich wäre es auch denkbar, daß die weiße Farbe durch zwei sich aufhebende Färbemittel entsteht (vgl. K. Hermann).

Ich habe, um zu konstatieren, ob auch reine Tonerde durch Radiumstrahlen sich verändert, eine möglichst reine Tonerde bestrahlt. Das Hydroxyd wurde schwach graublau. Ein geglühtes Tonerdehydrat erlitt keine Veränderung. Endlich habe ich ein sehr reines Tonerdehydrat zuerst geglüht und dann der Einwirkung von $\frac{1}{2}$ Gramm Radiumchlorid unterworfen, dabei aber keine Färbung erzielt.¹⁾

Was nun die Entstehung der Saphirfarbe anbelangt, so wurde von M. Bordas und von mir hervorgehoben, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß die gelben Saphire aus den blauen entstanden sind, ebenso kann man annehmen, daß gewisse Saphire im Laufe der Bestrahlung gelb werden. Ultraviolette Strahlen könnten aber auch nach dem was vorliegt (S. 443), auch in der Natur rückbildend wirken, und gelber Saphir könnte blau oder auch farblos werden. Weißer Saphir ist vielleicht ein Zwischenstadium von gelbem und blauem Saphir. Es wäre aber auch denkbar, daß weißer Saphir ein durch Hitze entfärbter

¹⁾ C. Doelter, Sitzber. Wiener Ak. **129**, I, 420 (1920).

gelber oder blauer Saphir wäre, doch ist die Hitze, welche nötig ist, um blauen Saphir zu entfärben, eine sehr große, so daß sogar natürlicher Saphir, im Basalt eingeschlossen, z. B. von Unkel a./Rh. blau verblieb. Weißer Saphir könnte aber auch in der Natur durch Sonnenlicht ausbleichen, da es mir gelang, durch ultraviolette Strahlen blauen Saphir zu bleichen. Der gelbe Saphir ist in der Natur nicht häufig, so daß man annehmen kann, daß die Ursache seiner Färbung nicht gerade häufig vorkommt. Die Gelbfärbung konnte erfolgen durch radiumhaltige Begleitminerale oder durch radioaktive Quellen.

Leider kommen die Saphire in Ceylon nicht im Gesteine vor, sondern in Bachgeröllen, so daß man über ihr gegenseitiges Verhalten ganz im unklaren ist.

Bei den Erklärungsversuchen der natürlichen Färbungen muß aber auch in Betracht gezogen werden, daß die Radiumfarben bei geringer Temperaturerhöhung wieder verschwinden (siehe S. 443). Die relative Seltenheit der gelben Saphire kann daher auch herrühren von einer Temperaturerhöhung, z. B. durch heiße Quellen, oder durch geologische Vorgänge; da sie sehr gering zu sein braucht, so können viele gelbe Saphire wieder ihre ursprüngliche Farbe annehmen.

Das Vorkommen von blauen und gelben Saphiren kann aber auch als geologisches Thermometer benutzt werden. Blauer Saphir kann einer Temperatur von über 1000° ausgesetzt worden sein, da ja der Saphir erst bei heller Rotglut sich entfärbt, allerdings zeigten mir Versuche, daß bei dunklem Saphir eine Temperatur von über 1000° und ein lang andauerndes Glühen nötig ist, um die Entfärbung durchzuführen. Gelber Saphir kann allerdings sich bei hoher Temperatur gebildet haben und nachträglich gelb geworden sein bei niedriger Temperatur.

Synthese des Korunds.

Der erste, welcher Korund darstellte, war A. Gaudin,¹⁾ er ging von einem Gemenge von Alaun mit Kaliumsulfat aus, oder von Tonerde und Kaliumsulfid. Seither sind zahlreiche Versuche zur Darstellung von Korund ausgeführt worden und namentlich durch die Bemühungen von E. Frémy ist der Korund auch in seinen edlen Varietäten so tadellos dargestellt worden, daß eine Unterscheidung dieser künstlichen Steine von den natürlichen schwer geworden ist. Die industrielle Darstellung dieser edlen Korunde soll weiter unten ausführlich behandelt werden.

Korund kann auf sehr verschiedene Weise dargestellt werden. Durch Sublimation, bzw. durch Einwirkung von Dämpfen, aus Schmelzflüssen, durch Einwirkung von wäßrigen Lösungen.

Einwirkung von Dämpfen.

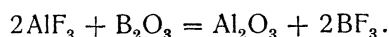
H. Ste. Claire Deville und A. Caron²⁾ zersetzten Aluminiumfluorid durch Borsäuredämpfe bei Weißglut in einem Tontiegel, wobei das Aluminiumfluorid sich am Boden des Tiegels befand. Sie erhielten Rhomboeder mit kleinen Prismenflächen; Doppelbrechung positiv. Durch Zusatz von Chromfluorid

¹⁾ A. Gaudin, C. R. 4, 999 (1873).

²⁾ H. Ste. Claire Deville u. A. Caron, C. R. 46, 764 (1858).

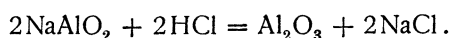
wurden rote, blaue und grüne Korunde erzeugt. Nach F. Fouqué und A. Michel-Lévy¹⁾ enthielten sie Glaseinschlüsse und Gasporen.

Nach J. Morozewicz²⁾ ist die Reaktion:



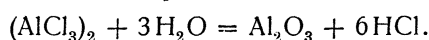
H. Debray³⁾ ließ Chlorwasserstoffgas bei hoher Temperatur auf Natriumaluminat einwirken, bei einem anderen Versuch ließ er HCl auf ein Gemenge von Aluminiumphosphat und Kalk einwirken.

Der Vorgang bei dem ersten Versuche war nach J. Morozewicz:



P. Hautefeuille⁴⁾ läßt HCl-Gas und Wasserdampf auf Tonerde einwirken, er erhielt lamellaren Korund, ebenso kann HF angewandt werden.

St. Meunier läßt Wasserdampf auf Aluminiumchlorid einwirken:



Darstellung aus Schmelzen.

A. Moissan⁵⁾ schmolz die Tonerde im Lichtbogenofen; man kann in jedem Ofen, welcher die nötige Temperatur von zirka 2000⁰ gibt, Korund darstellen, was eben mit dem hohen Kristallisationsvermögen und der großen Kristallisationsgeschwindigkeit des Korunds zusammenhängt, welche gestattet, daß auch ohne langsame Abkühlung aus der Tonerdeschmelze Korund kristallisiert. Auch bei dem Goldschmidtschen Thermitverfahren,⁶⁾ bei welchem Aluminium angewandt wird, bildet sich durch Oxydation diese Tonerde, welche als Korund kristallisiert. Das einfache Erhitzen und Schmelzen von Tonerde ist demnach die beste und einfachste Methode der Darstellung von Kunstkorund. Immerhin haben auch die anderen Methoden, wenn auch nur ein theoretisches Interesse; sie sind jedenfalls, wenn es sich darum handelt, die Genesis des Korunds in der Natur zu erklären, von Wichtigkeit, da sich der Paragenese nach Korund zwar auch aus Schmelzfluß bilden kann, zumeist aber eher bei niedrigeren Temperaturen entstanden sein dürfte.

Herstellung aus Schmelzen unter Zuhilfenahme von Schmelzmitteln. Hier tritt der Einfluß der Kristallisatoren zutage. Als erster Versuch ist jener von A. Gaudin⁷⁾ zu erwähnen, bei welchem er von Alaun ausging (siehe oben S. 445).

Auf dieselbe Art hat L. Ebelmen⁸⁾ den Korund dargestellt, wobei er als Schmelzmittel Borax verwendete. Ferner ersetzt er dieses durch Bariumcarbonat oder durch Soda. Im ersteren Falle, mit Borax, erhielt er Rhomboeder, im anderen hexagonale Tafeln, dagegen erhielt er bei Anwendung von Borsäure ein negatives Resultat. Durch Zusatz von Färbemitteln erhielt er Rubin und Saphir.

¹⁾ F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synth. l. minér. (Paris 1882).

²⁾ J. Morozewicz, Tsch. min. Mit. **18**, 24 (1899).

³⁾ A. Debray, C. R. **52**, 985 (1861).

⁴⁾ P. Hautefeuille, C. R. **110**, 1038 (1890); Ann. chim. phys. **4**, 153 (1863).

⁵⁾ A. Moissan, C. R. **115**, 1035 (1892).

⁶⁾ Nach Roberts Austen siehe S. 449.

⁷⁾ A. Gaudin, C. R. **4**, 999 (1837).

⁸⁾ L. Ebelmen, Ann. chim. phys. **33**, 34 (1851).

A. Debray¹⁾ glühte Aluminiumphosphat mit der 3—4 fachen Menge von Kaliumsulfid oder Calciumphosphat.

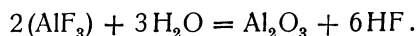
Nach F. Fouqué und A. Michel-Lévy zeigten die hexagonalen Tafeln drei unter 120° sich schneidende Streifensysteme, auch etwas Sillimanit scheint in den Kristallen enthalten zu sein.

J. Morozewicz²⁾ erwähnt auch der Versuche von Elsner³⁾ und F. Parmentier,⁴⁾ welche als Lösungsmittel Kaliumbichromat, bzw. Kaliummolybdat verwendeten. St. Meunier wendet auch Kryolith als Flußmittel an (s. unten).

Hierher gehören auch die jetzt zu besprechenden Versuche von E. Frémy und seinen Mitarbeitern, ebenso die sehr häufige Abscheidung von Korund aus Silicatschmelzen.

Versuche von E. Frémy und Mitarbeitern.⁵⁾ In vollständigster Weise ist es diesen Forschern gelungen, den Rubin mit allen Eigenschaften des natürlichen herzustellen. Die erste von E. Frémy angewandte Methode ist mit F. Feil ausgearbeitet worden. Sie schmolzen in einem Tontiegel Tonerde und Mennige mit einem Zusatz von Kaliumbichromat. Erstere wurden in gleichen Mengen, das letztere im Verhältnis 3:100 zugesetzt. Es bildet sich ein Bleialuminat, welches durch die Kieselsäure des Tiegels in Bleisilicat und Tonerde zersetzt wird, demnach ist hier der Einfluß des Tiegels ein sehr großer, jedenfalls hat sich, wie ich aus der Besichtigung eines solchen Tiegels schließe, auch Sillimanit gebildet. Die Rubine waren alle lamellar ausgebildet, sie entstanden nur im oberen Teile des Tiegels.

Später unternahm E. Frémy mit A. Verneuil⁶⁾ eine andere Art der Synthese unter Zuhilfenahme der Fluoride, wobei er von der Absicht ausging, daß auf diese Weise dicke Kristalle erzeugt werden sollen. Er wendete abwechselnd die Fluoride des Bariums, des Calciums und des Aluminiums an. Statt reiner Tonerde wurde auch kaliumhaltige verwendet. Als Färbemittel dient Zusatz von 3—4 % igem Kaliumbichromat. Daraus geht vorher, daß hier ein Unterschied gegen den natürlichen Rubin vorliegt, da dieser nur unwägbare Mengen von Chrom enthält. Dagegen verflüchtigt sich das Kali während des Prozesses. Interessant war es, daß Rubin sich nur in porösen Tontiegeln, in Platintiegeln sich aber kein Rubin bildete, was die Notwendigkeit der Verflüchtigung der Fluoride vermittelt feuchter Luft beweist. Um große Kristalle zu erhalten, haben E. Frémy und A. Verneuil nicht mehr wie zuerst ein Gemenge der Tonerde und des Fluorids angewandt, sondern beide durch ein Platinblech getrennt, sie erhielten dann größere und namentlich dickere Kristalle, sie ließen die Fluoride im Innern des Tiegels wirken, nehmen an, daß sich Aluminiumfluorid durch Einwirkung von Tonerde auf HF bildete, welches sich aus BaF₂ bildet, dann hat man die Reaktion:



Als Nebenprodukt erscheint auch Bariumanorthit (BaAl₂Si₂O₉). E. Frémy und A. Verneuil machten auch darauf aufmerksam, daß die großen Kristalle sich nur in großen Gefäßen bilden, und daß die Versuche mehrere Tage an-

¹⁾ A. Debray, C. R. **52**, 955; N. JB. Min. etc. 1861, 702.

²⁾ J. Morozewicz, Tsch. min. Mit. **18**, 23 (1899).

³⁾ Elsner, Journ. prakt. Chem. **17**, 157.

⁴⁾ F. Parmentier, C. R. **94**, 1713 (1882).

⁵⁾ E. Frémy u. Mitarbeiter, Synthèse du rubis (Paris 1891).

⁶⁾ E. Frémy u. A. Verneuil, C. R. **106**, 565 (1888); **111**, 667 (1890).

dauern müssen; die Temperatur wurde auf 1500° geschätzt. Die Ofengase müssen oxydierende sein, um rote Rubine zu erhalten, reduzierende Gase erzeugen violette Rubine. Saphir bildet sich in einigen Fällen neben Rubin.

Versuche mit Kryolith. St. Meunier¹⁾ erhielt bei Anwendung von Kryolith als Schmelzmittel Korund. A. Lacroix²⁾ verwendet ein Gemenge von Silicat und Kryolith, welches im Fourquignonofen bei Rotglut erhitzt wurde. Schon früher hatte Schuch (nach K. Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie)³⁾ hexagonale Korundplättchen durch Erhitzen von Kryolith erhalten (auch in Wasserdampf).

F. Fouqué und A. Michel-Lévy⁴⁾ erhielten hexagonale Lamellen am Deckel eines Platintiegels, in welchem sie Mikroklin (KAlSi_3O_8) mit CaF_2 zusammengesmolzen hatten.

Weitere, noch wenig geklärte Versuche sind die A. W. Mallets durch Glühen von Aluminium mit Soda im Kohlentiegel und von W. Hampe bei Darstellung von Boraluminium (nach C. Hintze, Handb. d. Min. Bd. I, 1778).

Elsner⁵⁾ wandte eine ähnliche Methode wie A. Gaudin an; er glühte zuerst Pulver von Ammoniakalaun und mengte es mit Kaliumdichromat, wobei sich nach Erhitzen des Gemenges in einem mit Ruß ausgeschlagenen Tontiegel rosenrote halbkugelige Aggregate, welche rubinähnlich waren und die Härte des Korunds besaßen.

R. Böttger⁶⁾ wiederholte den Versuch von A. Gaudin durch Schmelzen von Tonerde mit einer Spur Kaliumdichromat.

F. Parmentier⁷⁾ schmolz Tonerde mit Kaliumbimolybdat; es bilden sich Doppelsalze, welche sich bei Temperaturerhöhung zersetzen und es setzen sich dünne tridymitähnliche Blättchen von Korund ab und zwar um so mehr, als die Temperatur höher ist. Bei fallender Temperatur löst sich das Oxyd wieder auf. Auf ähnliche Weise erhielt er auch Eisenglanz (siehe diesen unten).

Derselbe Autor erhielt auf nassem Wege Korund (und Eisenglanz), indem er die Oxyde auf Kaliumbimolybdat in einer zugeschmolzenen Röhre in Gegenwart von Wasser bei 150° einwirken ließ.

J. Morris⁸⁾ setzte reine Tonerde, welche er mit Lampenschwarz und Holzkohle mengte, in einem eisernen Rohre bei Rotglut der Einwirkung von Kohlensäure durch mehrere Wochen aus. Er will dabei kristallisierte Tonerde und daneben angeblich auch Diamant erhalten haben; wahrscheinlich liegt eine Verwechslung des Diamants mit einem Carbid vor.

A. Brun⁹⁾ schmolz ein Gemenge von 40 Kieselsäureanhydrid, 37 Calciumoxyd und 120 Aluminiumsesquioxid bei Weißglut zusammen und erhielt eine aus Anorthit und Korund bestehende kristalline Masse. Der Korund trat in Rhomboedern mit Basis oder in großen hexagonalen Tafeln auf.

Nach G. Medanich¹⁰⁾ bildet sich Korund mit Magneteisen, Spinell, Augit

¹⁾ St. Meunier, C. R. **104**, 411 (1887).

²⁾ A. Lacroix, Bull. Soc. min. **10**, 157 (1887).

³⁾ K. Gmelin-Kraut, II, 617.

⁴⁾ F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, nach L. Bourgeois in Frémys Encycl. chim. (Paris 1884), 65.

⁵⁾ Elsner, Journ. prakt. Chem. **17**, 175 (1839).

⁶⁾ R. Böttger, Ann. Pharm. **29**, 55; N. JB. Min. etc. 1841, 586.

⁷⁾ F. Parmentier, C. R. **94**, 1713 (1882).

⁸⁾ J. Morris, Report british Association 1891, 71 u. 308; Z. Kryst. **24**, 207 (1895).

⁹⁾ A. Brun, Arch. sc. phys. et nat. Genève **25**, 239 (1891); Z. Kryst. **33**, 299 (1894).

¹⁰⁾ G. Medanich, N. JB. Min. etc. 1903, I, 20.

und Leucit beim Umschmelzen eines Gemenges entsprechend einer Mischung von Vesuvlava und Basalt von Remagen mit 1 g wolframsaurem Kali und $1\frac{1}{2}$ g Fluorcalcium.

O. Höhnigschmid¹⁾ erhielt künstlichen Korund, als er 100 g geschmolzenen Borax, mit 100 g Aluminiumgrieß und 12 g Schwefelblumen zusammenmengte und mittels eines Zündgemisches, bestehend aus Bariumsuperoxyd und Magnesiumpulver, zur Entzündung brachte. Nach Behandlung der abgekühlten Schmelze mit lösenden Reagenzien erhielt er einen korundhaltigen Rückstand. Die Kristalle zeigen das Rhomboeder mit der Basis, letztere herrscht meistens vor.

W. Roberts-Austen²⁾ beschrieb tafelige Kristalle, welche beim Th. Goldschmidtschen Thermitverfahren entstanden.

Abscheidung von Korundkristallen aus Silicatschmelzen. Über diesen Gegenstand hat namentlich J. Morozewicz eine ausgedehnte Versuchsreihe durchgeführt, aus welcher sich die Möglichkeit der Abscheidung von Korund aus der Zusammensetzung der Schmelze berechnen läßt.

Bereits ältere Versuche zeigten, daß aus Silicatschmelzen unter Umständen Korund abscheidbar ist; so erhielten P. Hautefeuille und A. Perry³⁾ aus Nephelinglas tafelförmige Korunde, insbesondere wenn es mit einem als Kristallisator wirkenden Zusatz von NaO_2S gemengt war, auch Leucit. A. Brun⁴⁾ hat eine Mischung von 40 g SiO_2 , 37 g CaO mit 120 g Al_2O_3 zusammengesmolzen und ein Gemenge von Anorthit und Korund erhalten. W. Vernadsky⁵⁾ schmolz Kaliglimmer und beobachtete in der erstarrten Schmelze Korund und Sillimanit; ich erhielt bei einem ähnlichen Versuche keinen Korund, sondern Leucit, wahrscheinlich erfolgt die Zerlegung des Muscovits in Korund und Sillimanit bei rascher Abkühlung, während bei langsamer sich Leucit bildet.

J. Morozewicz⁶⁾ hat in vielen Silicatschmelzen, in welchen ein Überschuß von Al_2O_3 vorhanden war, neben Spinell (MgAl_2O_4), Korund erhalten.

Er hat die Bedingungen aufgesucht, unter welchen sich aus einer Silicatschmelze überhaupt Korund ausscheiden kann, dadurch, daß er die Zusammensetzung eruierte, welche einer mit Tonerde gesättigten Schmelze entspricht. Als mit Tonerde gesättigtes Magma ist dasjenige zu bezeichnen, in welchem das Verhältnis der zu den Alumosilicaten gehörenden Basen gleich 1 ist. Gesättigte Alumosilicatschmelzen vom Typus $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, wo $n = 2-13$ ist, können mit Al_2O_3 gesättigte Lösungen bilden. Reine Natronalumosilicatschmelzen lösen Al_2O_3 in großen Mengen auf, Kalkmagmen nur wenig Kalimagmen gar nicht. Übersättigte Schmelzen von der Zusammensetzung $\text{RO} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ scheiden den ganzen Überschuß an Tonerde $m-1$ in Korundform aus, wenn n nicht größer ist als 6, wenn sie mehr als 0,5% MgO oder FeO enthalten; ist n größer als 6 und ist MgO nicht enthalten,

¹⁾ O. Höhnigschmid, Monatshefte f. Chem. **28**, 1107 (1907); Sitzber. Wiener Ak. **116**, IIb, 1907 (1907); Z. Kryst. **47**, 697 (1910).

²⁾ W. Roberts-Austen, Proc. R. Inst. **16**, 565 (1901); Z. Kryst. **27**, 306 (1903). Siehe auch Klaudy, Tsch. min. Mit. **21**, 78 (1902). Nach Kiliiani u. Regelsberger wird durch kleine Mengen von Fluorverbindungen die Kristallisation begünstigt, siehe P. Groth, Chem. Kryst. **1**, 101 (1906).

³⁾ P. Hautefeuille u. A. Perry, Bull. Soc. min. **13**, 1117 (1890).

⁴⁾ A. Brun, Arch. sc. phys. et nat. Genève **25**, 239 (1891).

⁵⁾ W. Vernadsky nach J. Morozewicz, Tsch. min. Mit. **18**, 25 (1899).

⁶⁾ J. Morozewicz, Tsch. min. Mit. **18**, 56 (1899); Z. Kryst. **24**, 285 (1895).

so scheidet sich Sillimanit aus. Die Ausscheidung von Korund und Spinell hängt vom Verhältnis der Basen zur Tonerde ab. Die Kristallisation des Korunds (auch des Spinells) hängt von dem Verhältnis der Basen zur Tonerde ab. Wenn das Verhältnis der Basen zur Tonerde kleiner als 1 ist, so scheiden sich Korund und Spinell ab. Die SiO_2 -Menge in korundausscheidenden Schmelzen schwankt zwischen 0—13.

Über die Ausscheidung von Tonerde aus geschmolzenen Magmen und die Korundbildung hat auch J. H. Pratt¹⁾ Untersuchungen ausgeführt.

Er kommt zu folgendem Resultate: Besteht das Magma aus einem Kalknatron-Kaliumsiliat, so wird die Tonerde als Korund abgeschieden, wenn das Verhältnis der Tonerde zu den Basen größer als 1:1 ist, das Verhältnis der Kieselsäure kleiner als 6 ist.

Sind in einem solchen Magma Magnesia und Eisenoxyde enthalten, so wird Korund nur dann sich bilden, wenn mehr Tonerde vorhanden ist, als zur Verbindung mit Magnesia und Eisen nötig ist.

Besteht das Magma aus einem Magnesiasiliat ohne Magnesiaüberschuß, so scheidet sich die ganze Tonerde als Korund ab.

Ist aber ein Überschuß von Magnesia vorhanden, so wird dieser zusammen mit Tonerde zur Spinellbildung verwendet und nur die übrige Tonerde als Korund abgeschieden.

Ist Chromoxyd und nur wenig Tonerde und Magnesia in einem Magma, das wesentlich aus Magnesiasiliat besteht, z. B. einem Peridotitmagma, so werden diese Oxyde sich zur Bildung von Chromeisen vereinigen, und es werden weder Korund noch Spinell ausgeschieden.

Die Tonerde besitzt eine starke Neigung, sich mit den Alkalien, aber wenig Neigung, sich mit der Magnesia zu Bisilicaten zu vereinigen, wenn das Magma hauptsächlich aus einem Magnesiasiliat besteht.

C. F. W. A. Oetling²⁾ hat in seinem Bd. I, S. 617, erwähnten Apparate auch Korund erhalten. Er benutzte ein Gemenge von 50 g Borax, 50 g Tonerde, 4 g Bariumcarbonat, 2,5 g doppelchromsaurer Kalium. Der Druck betrug 160—170 Atm. Es bildeten sich kleine tafelförmige Korundkristalle.

Die Synthesen auf dem Wege des Schmelzflusses lassen sich folgendermaßen einteilen:

1. Umkristallisierung von Tonerde. 2. Unter Zuhilfenahme von Schmelzmitteln (Kristallisatoren), wobei verwendet wurden: Kaliumdichromat, Borax, Kaliumbimolybdat, Bleioxyd, Natriumsulfid, Kryolith, Nephelin, Kalkaluminiumsiliat, Zersetzung von tonerdehaltigen Salzen bei hohen Temperaturen. 3. Abscheidung aus verschiedenen Silicatmagmen.

Auf dem Wege der Zersetzungen der Haloidverbindungen des Aluminiums durch Wasserdämpfe (auch Borsäure), auch unter Mitwirkung von Chlorwasserstoffdämpfen.

Auf nassem Wege unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.

Beschreibungen der künstlichen Korunde, namentlich der Kunstrubine finden sich namentlich bei F. Fouqué und A. Michel-Lévy,³⁾ A. Des Cloizeaux,⁴⁾

¹⁾ J. H. Pratt, Am. Journ. [4] 8, 227 (1899); Z. Kryst. 34, 104 (1901).

²⁾ C. F. W. A. Oetling, Tsch. min. Mit. 17, 351 (1898).

³⁾ F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synthèse des min. et roches Paris 1884, 219.

⁴⁾ A. Des Cloizeaux, C. R. 106, 567 (1888); Z. Kryst. 18, 323 (1889).

G. Melczer,¹⁾ F. Rinne,²⁾ O. Mügge,³⁾ A. Jannetaz,⁴⁾ Im. Friedländer,⁵⁾ A. Himmelbauer⁶⁾ bei A. v. Löhr, H. Wild.⁷⁾

Bildung des Korunds auf nassem Wege.

Diese Art der Synthese hat wegen der Analogie mit den natürlichen Bedingungen große Wichtigkeit. H. de Sénarmont⁸⁾ behandelte nach seiner schon früher erwähnten Methode im zugeschmolzenen Glasrohre Aluminiumchlorid bei einer Temperatur von 350°. W. Bruhns⁹⁾ wandelte die amorphe Tonerde in kristallisierte um, indem er als Kristallisator das in ganz kleinen Mengen zugesetzte Fluorammonium benutzt unter Zusatz von Wasser, bei Erhitzung auf 300°.

Auch Ch. Friedel¹⁰⁾ wandelte amorphe Tonerde um, unter ganz ähnlichen Bedingungen, doch setzte er Ätzkali zu; die Temperatur betrug ca. 530°.

Ich habe ebenfalls Korund auf wäßrigem Wege erhalten, indem ich amorphe Tonerde in verschlossenem Eisenrohre in Gegenwart von Wasser (ohne Flußsäure) umkristallisieren ließ. Die Temperatur betrug 400°.

M. Schläpfer¹¹⁾ und P. Niggli¹²⁾ haben bei Untersuchung des Systems $\text{SiO}_2\text{—K}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ Temperaturen von 470° angewendet; es zeigten sich hexagonale Blättchen, deren Doppelbrechung ca. 0,009 und deren Brechungsquotient 1,76 betrug.

Darstellung der Kunstrubine, Kunstsaphire und anderer künstlicher Korunde im großen.

Infolge der gelungenen Darstellung der Rubine durch E. Frémy hat sich seit zwanzig Jahren eine bedeutende Industrie entwickelt, welche den Zweck verfolgt, alle die künstlichen Korunde von roter, blauer, violetter, grüner, gelber und weißer Farbe vollkommen den natürlichen ähnlich darzustellen.

Die Herstellungsmethoden sind von den ursprünglich angewandten verschieden, da jetzt ganz andere Temperaturen zur Verfügung stehen, als seinerzeit. Während E. Frémy, um die hoch schmelzbare Tonerde flüssig zu machen, einen Schmelzzusatz brauchte (s. S. 447), so können wir jetzt, sei es im Sauerstoffgebläse, sei es in elektrischen Öfen, leicht Tonerde schmelzen. Infolge der großen Kristallisationsgeschwindigkeit des Korunds können große Einzelkristalle erhalten werden und dicke tropfenartige Massen erzeugt werden, während bei den Laboratoriumsversuchen ursprünglich nur dünne tafelfartige Kristalle erreicht worden waren. Hier sind also durch die Erzeugung im großen die Laboratoriumsversuche weit übertroffen worden. Zu den Fortschritten auf diesem

¹⁾ G. Melczer, Z. Kryst. **35**, 567 (1902).

²⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1900, I, 168.

³⁾ O. Mügge, Tsch. min. Mit. **19**, 165 (1900).

⁴⁾ A. Jannetaz, Bull. Soc. min. **9**, 321.

⁵⁾ Im. Friedländer, Verhandl. Ver. z. Beförd. des Gewerbefleißes 1901.

⁶⁾ A. Himmelbauer bei A. v. Löhr, Tsch. min. Mit. **25**, 526.

⁷⁾ H. Wild, ZB. Min. etc. 1908, 180.

⁸⁾ H. de Sénarmont, C. R. **32**, 762 (1851).

⁹⁾ W. Bruhns, N. JB. Min. etc. 1889, II, 62.

¹⁰⁾ Ch. Friedel, Bull. Soc. min. **14**, 7 (1891).

¹¹⁾ M. Schläpfer, Tsch. min. Mit. **25** (1906).

¹²⁾ P. Niggli, Z. anorg. Chem. **87**, 55 (1914).

Gebiete haben namentlich die Versuche von A. Verneuil, dem Mitarbeiter E. Frémys, beigetragen.

Im Jahre 1900 veröffentlichte dieser Forscher sein neues Verfahren, welches namentlich darauf beruht, daß auf ein Stäbchen kalzinierter Tonerde ein Knallgasgebläse mit einer Öffnung von nur $\frac{12}{10}$ mm gerichtet wurde, und durch den Strom des Gebläses selbst ein feines Tonerdepulver (mit dem Färbemittel gemengt) in die Flamme geblasen wird. Die Erstarrung erfolgt auf dem Stäbchen als Kristall. Zuerst waren nur kleine Kugeln von 2,5—3 g erhalten worden, welche aber durch Verbesserung der Apparatur bedeutend vergrößert werden konnte.

Die Grundbedingungen für das vollständige Gelingen sind:

Vermeidung zu hoher Temperatur, damit die Tonerde nicht zur Verdampfung gebracht werde. Das Schmelzen muß in der wasserstoffreichsten Partie und der sauerstoffärmsten erfolgen.

Das Schmelzgut muß ganz allmählich als feines Pulver zugeführt werden. Die Berührungsfäche der Schmelze mit der Unterlage muß möglichst klein sein.

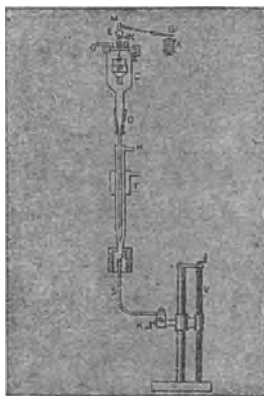


Fig. 37. Schmelzofen nach A. Verneuil (aus H. Michel, l. c. 19).

Der Apparat¹⁾ (Fig. 37) besteht aus einem Zylinder, in welchem das feine Pulver untergebracht ist; durch einen elektrischen Hammer wird dieser Zylinder regelmäßig erschüttert, wodurch eine kleine Menge des Pulvers herabfällt. Diese fällt in eine vertikale Röhre, in welcher der genannte Zylinder angebracht ist. Der Sauerstoff wird in *O* zugeleitet und streicht nach abwärts, wobei er das Pulver nach abwärts treibt. In der Mitte des Apparates bei *H* tritt der Wasserstoff zu. Das Pulver fällt auf einen Stift *R* unter der Spitze des Gebläses, wo es schmilzt und allmählich anwächst. Nach A. Miethe ist ein ähnliches Wachstum zu beobachten, wie bei der Bildung von Eiszapfen, doch muß die Temperatur der zugeführten Substanz ganz nahe dem Schmelzpunkt gehalten werden und sehr sparsam erfolgen, damit die einzelnen Tröpfchen Zeit haben, sich in paralleler Anordnung anzulagern. Auf diese Weise entsteht ein größerer Einzelkristall.

Die notwendige Temperatur ist zirka 1880°.

In der Fabrik zu Boulogne s./S. wird die Produktion im großen durch eine große Anzahl dieser nebeneinandergestellten Apparate erzeugt. Die deutsche Edelsteingesellschaft arbeitet nach einem ähnlichen Verfahren, doch soll das Schmelzen in elektrischen Öfen stattfinden.

Die Produktion ist in beiden Fabriken eine große, von der französischen werden 10000 Karat, in der deutschen 4000 erzeugt, doch wird anderseits berichtet, daß die französischen Fabriken jetzt jährlich 1000 kg liefern.

Die geschliffenen Steine wurden zu 1—3 Frs. per Karat verkauft; diese übrigens schwankenden Preise galten für Rubin, während für Saphire verschiedener Farben höhere Preise bis 15 Frs. galten. (Näheres siehe bei H. Michel.)²⁾

¹⁾ A. Verneuil, Ann. chim. phys. 1909, 3 und 1904, 20.

²⁾ Vgl. das Werk von H. Michel, Die künstliche Darstellung von Edelsteinen etc. bei W. Diebener. Leipzig 1914.

Physikalische Unterschiede.

Die physikalischen Unterschiede sind im allgemeinen so geringe, daß es nur durch Zuhilfenahme subtiler Methoden gelingt, natürliche und künstliche Rubine und Saphire zu unterscheiden.

Was die physikalischen Konstanten anbelangt, so wurde die Dichte an Kunstrubinen von R. Brauns¹⁾ mit 3,99 und mit 3,998 von B. Ježek²⁾ bestimmt, dies ist auch die mancher natürlichen, obgleich einige ein höheres spezifisches Gewicht zeigen (vgl. S. 440). R. Brauns³⁾ hat die Brechungsquotienten von Kunstrubinen bestimmt. Er fand:

$$\begin{aligned} N_{\omega} &= 1,7680 && \text{(Li-Licht)} \\ N_{\varepsilon} &= 1,7598 && \text{''} \\ N_{\omega} &= 1,7709 && \text{(Na-Licht)} \\ N_{\varepsilon} &= 1,7629 && \text{''} \end{aligned}$$

Verglichen mit den Zahlen von G. Melczer für Birmarubin ergibt sich kein nennenswerter Unterschied (vgl. S. 441).

Was den Kunstsaphir anbelangt, so fand R. Brauns:

$$\begin{aligned} N_{\omega} &= 1,7643 && \text{(Li-Licht)} \\ N_{\varepsilon} &= 1,7563 && \text{''} \end{aligned}$$

A. J. Moses⁴⁾ fand:

$$\begin{aligned} N_{\omega} &= 1,7680 \text{ als Durchschnittswert} \\ N_{\varepsilon} &= 1,7594 \\ N_{\omega} - N_{\varepsilon} &= 0,0086. \end{aligned}$$

Derselbe Forscher fand für die Dichte der Kunstsaphire A. Verneuil's die Zahlen: 3,988; 3,977; 4,01.

R. Brauns⁵⁾ fand die Werte $\delta = 3,96$, also geringer wie bei natürlichem Saphir (4,0); an einem blauvioletteten Tropfen fand er sogar nur 3,94.

Unterschiede in der Lumineszenz. C. Doelter⁶⁾ konstatierte Unterschiede in der Lumineszenz bei Saphir. G. Riedl⁶⁾ fand bei Rubin keine durchgreifenden Unterschiede bei Bestrahlung mit Kathoden- und Röntgenstrahlen; wohl mehr bei ultravioletten Strahlen. Dagegen zeigt natürlicher Saphir im Kathodenrohre Blaugrün oder Dunkelweißrot, bei künstlichen Hellblau oder Violet.

Färbemittel der künstlichen Korunde.

Während, wir sahen, daß das Färbemittel der verschiedenen natürlichen Korunde nicht bekannt ist und nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vermutet werden kann, gibt es verschiedene Methoden, um Kunstrubine und

¹⁾ R. Brauns, Aus der Natur 1908/09, 650.

²⁾ P. Ježek, Prihoda, Brünn 8, 233; 9, 112. Vgl. auch A. v. Löhr, Tsch. min. Mit. 1906.

³⁾ R. Brauns, ZB. Min. etc. 1909, 676.

⁴⁾ A. J. Moses, l. c.

⁵⁾ C. Doelter, Die Farben der Mineralien; Sammlung Vieweg 1915, 77.

⁶⁾ G. Riedl, Ref. N. JB. Min. etc. 1915, II, 296.

Saphire zu färben; diese Pigmente haben sich auch mit fortschreitenden Verbesserungen geändert.

E. Frémy hat zuerst Chromsäure bzw. Chromate als Färbemittel der Rubine verwendet, man setzte zuerst ziemlich große Mengen, sogar 10% zu. Heute wird gewöhnlich über 2,5% nicht hinausgegangen. Da die natürlichen Rubine keine auch nur halbwegs vergleichbare Mengen von Chromoxyd enthalten, so ist es klar, daß hier ein bedeutender Unterschied zwischen natürlichen und künstlichen Rubinen liegt, auf welchen noch zurückzukommen sein wird. Auch enthält der natürliche Rubin etwas Eisen (ob als Oxyd ist nicht eruierbar).

Das Chromoxyd wird jetzt in der Weise zugesetzt, daß bereits bei Darstellung der Tonerde aus Ammoniaktonerdealaun die richtige Menge von Chromalaun zugesetzt wird, so daß aus der gemeinschaftlichen Lösung eine chromoxydhaltige Tonerde herausfällt. Eisenoxydbeimengung zu dieser verursacht eine bräunlichrote Färbung.

Die Farbe der Kunstrubine ist die der Birmarubine, jedoch ist sie etwas intensiver und glauben geübte Juweliere einen Unterschied zu erkennen; doch liegt hier ein subjektives Moment vor. Bei Saphir hatte man, da man ja in voller Unkenntnis des Färbemittels war, zuerst Kobaltoxyd zugesetzt, es entsprach jedoch diese Färbung nicht der der natürlichen Saphire. Besser gelang die Nachahmung der Färbung als man zu Tonerde Magnesiumsulfat und Kobaltoxyd zusetzte; jedoch erhielt man in diesem Falle keinen Korund, sondern einen isotropen Spinell, also $MgO \cdot Al_2O_3$, bei Anwendung von Kalksalzen erhielt man einen Kalkspinell $CaO \cdot Al_2O_3$. R. Brauns hat diese Spinelle näher untersucht (siehe darüber bei Spinell).

Endlich gelang es A. Verneuil,¹⁾ eine gute Farbe herauszubringen, als er ein Gemenge von Titansäure und Eisenoxyd zusetzte. Daß vielleicht auch natürlicher Korund durch Titansalze blau gefärbt sein kann, ist möglich.

Es ist übrigens zu bemerken, daß schon viel früher W. Gintl²⁾ bei der technischen Verarbeitung von Bauxit im elektrischen Ofen blaue saphirähnliche Färbung der Tonerde beobachtet hatte.

A. Verneuil¹⁾ hat nun die Saphirfarbe, wie es scheint mit der des natürlichen Saphirs übereinstimmend, dadurch hervorgerufen, daß er der reinen Tonerde 1,5% Magneteisen ($FeO \cdot Fe_2O_3$) und 0,5% Titandioxyd zusetzte. A. J. Moses³⁾ hat durch M. A. Lamme die Saphire A. Verneuils untersuchen lassen und fand folgende Zahlen:

Al_2O_3	99,84	99,85	99,83
Fe_2O_3	Spur	Spur	Spur
TiO_2	0,11	0,12	0,13
	99,95	99,97	99,96

Das viel weniger TiO_2 gefunden wurde, als nach den Angaben von A. Verneuil⁴⁾ zugesetzt worden war, so ist zu vermuten, daß bei der hohen Temperatur sich sowohl TiO_2 als auch Fe_2O_3 verflüchtigt.

¹⁾ A. Verneuil, C. R. **150**, 185 (1910).

²⁾ W. Gintl, Z. f. angew. Chem. 1901, 1173.

³⁾ A. J. Moses, Am. Journ. **30**, 393 (1910); Z. Kryst. **52**, 72 (1913).

⁴⁾ A. Verneuil, C. R. **151**, 1063 (1911).

Übrigens hat A. Verneuil selbst natürliche Saphire untersucht und folgende Zahlen für Eisenoxyd und Titandioxyd gefunden:

Fe ₂ O ₃	0,92	0,72	0,56
TiO ₂	0,031	0,04	0,058
SiO ₂	—	—	0,10

Auch auf Chrom, Kalkerde, Magnesia und Phosphorsäure wurde mit negativem Erfolge geprüft.

Aus dem Vergleiche geht hervor, daß in den natürlichen Saphiren viel mehr Eisenoxyd enthalten ist, als in den künstlichen, dagegen enthalten letztere mehr TiO₂.

Kristallform. Bei den künstlichen Rubinen erhielt E. Frémy zuerst tafelarartige Kristalle, welche nach der Basis ausgebildet waren, also von dem Kristallhabitus der natürlichen Kristalle stark abwichen. Später gelang es ihm, Kristalle zu erhalten, bei welchen die Rhomboeder stärker vertreten waren. G. Melczer¹⁾ beobachtete Zwillinge.

Bei den nach dem Th. Goldschmidtschen Thermitverfahren erhaltenen Rubinen erhält man nach F. Rinne²⁾ auch Tafeln mit kleinen Rhomboedern. O. Mügge³⁾ beobachtete an solchen Kontaktzwillinge.

Bei den nach dem Systeme von A. Verneuil erhaltenen Kunstrubinen erhält man Tropfen, welche aus einem Kristallindividuum bestehen, wobei die Hauptachse parallel deren Längsrichtung gehen, oder einen Winkel von 40° mit ihr bilden. Die Unterseite der Tropfen wird nach A. Himmelbauer⁴⁾ von kleinen Rhomboedern gebildet. B. Ježek beobachtete an birnförmigen Tropfen die Flächen (0001), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0).

Unterscheidung der Kunstrubine von den natürlichen.

Vermittelt der früher genannten physikalischen Eigenschaften läßt sich diese Unterscheidung nicht gut mit Sicherheit durchführen, da die Unterschiede zu geringe sind.

Durch die mikroskopische Untersuchung kann durch die bei beiden Arten verschiedenen Einschlüsse sowohl bei Rubinen als auch bei Saphiren in manchen Fällen, wenn auch nicht ganz allgemein, eine Unterscheidung durchgeführt werden, wie namentlich H. Michel, l. c. gezeigt hat; auch in der Verteilung des Färbemittels lassen sich Verschiedenheiten finden. Auch der Pleochroismus des Rubins erzeugt oft bei Kunststeinen, welche nicht senkrecht zur optischen Achse geschliffen sind, eine unreine Farbe. Ferner ist zu bemerken, daß die Schleifer bei Schleifen der Steine Verschiedenheiten konstatieren, welche jedoch, da die Steine geschliffen in Handel kommen, nicht benutzbar sind.

Unterscheidungsmethoden, welche aber nicht allgemein zugänglich sind, beruhen auf den Lumineszenz- und Verfärbungserscheinungen bei Einwirkung von Radium-, Röntgen-, Kathoden- und ultravioletten Strahlen, über welche bezüglich der natürlichen Steine bereits S. 442 berichtet wurde. C. Doelter konstatierte auch, daß bei Erhitzung im Kohlenoxydstrome Kunstrubine sich anders verhielten als natürliche. Bei den zuletzt hergestellten Kunststeinen sind die Unterschiede z. T. nicht erkennbar gewesen.

¹⁾ G. Melczer, Z. Kryst. **35**, 567.

²⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1900, I, 168.

³⁾ O. Mügge, Tsch. min. Mit. **19**, 165 (1900).

⁴⁾ A. Himmelbauer bei A. v. Löhr, Tsch. min. Mit. **25**, 526 (1906).



Fig. 38. Ceylonsaphir nach H. Michel. Die künstl. Edelsteine. Leipzig, W. Diebener, 1914, 61.

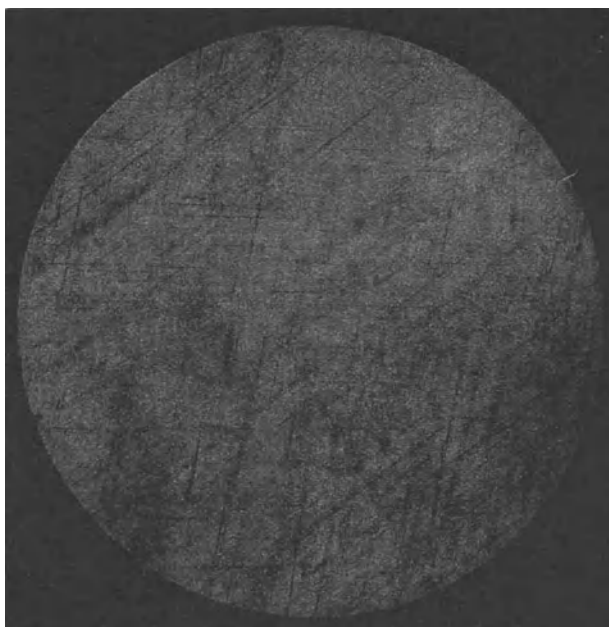


Fig. 39. Birmarubin; nach H. Michel, l. c. 59.

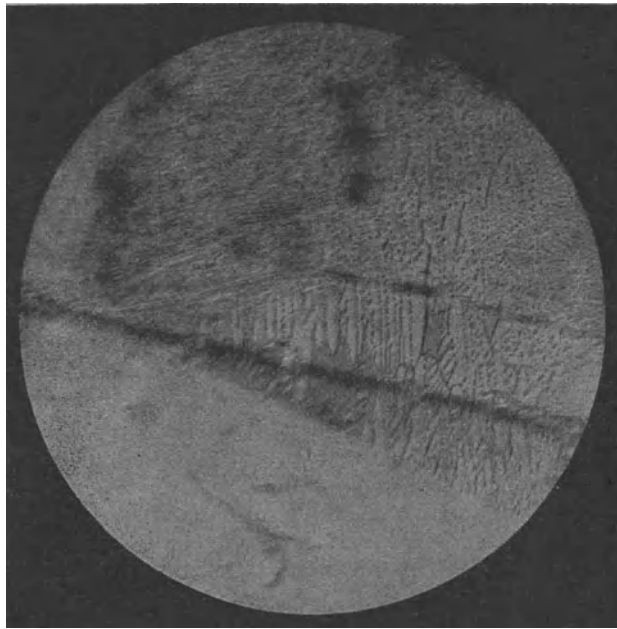


Fig. 40. Siamrubin; nach H. Michel, l. c. 60.

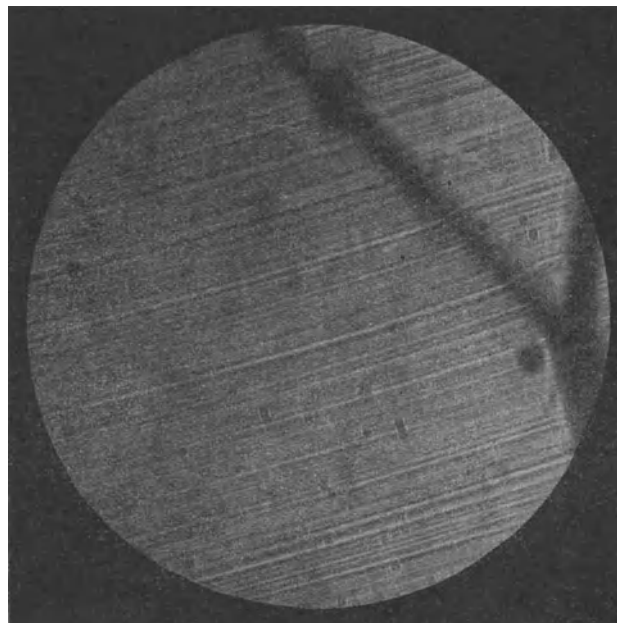


Fig. 41. Kunstrubin; nach H. Michel, l. c. 66.

Das Phosphoreszenzlicht mit Kathodenstrahlen ist bei Kunstrubin mehr gelbrot, er leuchtet auch länger nach. Dagegen wurde ein Unterschied in der Lumineszenz mit ultravioletten Strahlen weder von A. v. Löhr¹⁾ noch von E. Engelhardt²⁾ gefunden.

A. Pochettino³⁾ hat mit Kathodenstrahlen sowohl bei Saphir als auch bei Rubin Unterschiede gefunden, namentlich ist der deutliche Dichroismus bei dem Lumineszenzlicht des Kunstsaphirs ein Unterscheidungsmittel gegenüber dem natürlichen.

Die Unterscheidungen von Kunstrubin und -saphir von Naturprodukten läßt sich nach H. Michel⁴⁾ einwandfrei unter dem Mikroskop durchführen. Natürliche Steine zeigen stets Einschlüsse, die in unverkennbarer Abhängigkeit vom molekularen Aufbau des Kristalles stehen und die Symmetrieverhältnisse des Kristalles widerspiegeln, sei es, daß es sich um Einschlüsse handelt, wie Rutil (Fig. 38), Hämatit, Calcit (Fig. 39) usw., sei es, daß negative Kristalle vorliegen. Auch die häufig auftretenden Flüssigkeitseinschlüsse (Fig. 40) sind ein sicheres Kennzeichen des natürlichen Steines. Die Unterscheidungsmöglichkeit geht so weit, daß man auch die verschiedenen Vorkommen (z. B. Birma-, Siam-, Ceylonrubine) unterscheiden kann. Dagegen zeigen die Kunststeine eine Reihe von Eigenschaften, die durch die technische Herstellung bedingt sind. So ist eine gleichmäßige Verteilung des Farbstoffes in allen Anlagenschichten (siehe Apparat S. 452) nicht zu erzielen und es zeigen die Kunststeine bei entsprechender Stellung n. d. M. die der Abbildung Fig. 41 entsprechende Schichtung. Auch sind Glasblasen bei der raschen Erstarrung des Kunststeines nicht zu vermeiden. Auch die Sprödigkeit des Materiales zeigt sich nicht nur beim Schleifen, sondern es treten auch Risse und Sprünge auf.

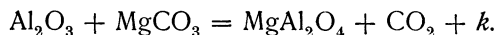
Umwandlung des Korunds.

Korund ist ein zu Umwandlungen sehr befähigtes Mineral, da es sich namentlich als Basis leicht mit einer Säure zu einem Salz vereinigen kann, namentlich scheint die Vereinigung mit SiO₂ häufig. Auch Hydratation mit Bildung von Tonerdehydraten ist nicht selten.

Als häufige Pseudomorphosen werden angeführt: Quarz, Spinell, Diaspor und Hydrargillit, dann die Silicate Disthen, Zoisit, Turmalin, Sillimanit, Damourit, Chlorit, Oligoklas und Albit.

Namentlich F. A. Genth⁵⁾ hat solche Umwandlungen beschrieben. Die Umwandlung in Monohydrat (Diaspor) und Trihydrat (Hydrargillit) ist eine einfache Wasseraufnahme. Die Volumvermehrung im ersten Falle wäre nach C. R. van Hise⁶⁾ 39,25%, im zweiten Falle 161,83%:

Die Spinellbildung erfolgt nach der Reaktion:



Die Volumabnahme wäre 29,17%.

¹⁾ A. v. Löhr, Tsch. min. Mit. **31**, 35.

²⁾ E. Engelhardt, Inaug.-Diss. Jena 1912, 16.

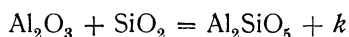
³⁾ A. Pochettino, Z. Kryst. **51**, 113 (1913).

⁴⁾ H. Michel, Die künstlichen Edelsteine. Leipzig 1914, 57.

⁵⁾ F. A. Genth, Proc. Am. phil. soc. Philadelphia **13** (1873) und 1882; Z. Kryst. **9**, 89 (1884).

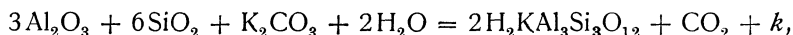
⁶⁾ C. R. van Hise, Treat. on Metam. 325.

Die Sillimanitbildung geht nach der Gleichung



vor sich, womit eine Volumzunahme von 4,38% verbunden ist. Die Bildung von Disthen geht nach derselben Formel vor sich unter Volumabnahme von 6,59%.

Die Bildung von Muscovit wird durch die Gleichung:



welche eine sehr große Volumvermehrung bedingt, welche jedoch sehr klein sein könnte, je nachdem man annimmt, daß die Bestandteile in festem Zustande vorhanden sind oder nicht.

Dasselbe gilt für die Umwandlung in Margarit und Zoisit, welche, wenn man die zweite Hypothese annimmt, sogar eine kleine Verminderung des Volumens erleiden würden.

Umwandlung in Spinell.

	1.	2.
MgO	19,13	19,34
FeO	11,81	11,94
ZnO	0,22	0,22
CuO	0,09	0,09
NiO	0,33	0,33
Al ₂ O ₃	66,02	66,74
Fe ₂ O ₃	1,33	1,34
SiO ₂	0,24	—
Korund	1,15	—
	100,32	100,00

1. u. 2. Von der Carter Mine, Madison Co.; anal. F. A. Genth, Proc. Amer. Phil. Soc. 20, 331 (1882); N. JB. Min. etc. 1883, I, 316.

Umwandlung in Feldspat und Damourit.

	3.	4.
δ	—	2,611
Na ₂ O	7,41	3,68
K ₂ O	2,52	7,06
MgO	0,18	0,35
CaO	1,94	3,13
Al ₂ O ₃	22,59	23,14
Fe ₂ O ₃	0,22	0,18
SiO ₂	62,62	58,42
Glühv.	2,45	1,54
	99,93	100,06 ¹⁾

3. Von Unionville; anal. wie oben.

4. Von Black-Horne tavern bei Media (Delaware); anal. wie oben.

¹⁾ Dazu 2,56% BaO.

Umwandlung in Glimmer (Margarit).

	5.	6.	7.	8.	9.
δ . . .	—	2,947	—	3,004	—
Li_2O . . .	—	Spur	—	Spur	Spur
Na_2O . . .	—	1,14	0,80	2,38	2,59
K_2O . . .	—	2,34	8,80	0,43	—
MgO . . .	—	0,17	—	0,23	—
CaO . . .	11,63	9,20	—	10,48	8,44
Al_2O_3 . . .	50,44	47,38	—	48,87	52,20
Fe_2O_3 . . .	Spur	0,34	—	0,69	Spur
SiO_2 . . .	29,07	34,10	—	32,55	33,10
Glühverlust	6,63	4,43	4,15	4,34	4,85
	—	99,64 ¹⁾	—	99,88	100,18

5. Unreiner Margarit von der Hochbach Mine, Jackson Co.; anal. wie oben.
6. Margarit von Unionville (Penn.); anal. wie oben.
7. Gemenge von Muscovit mit Margarit von ebenda; anal. wie oben.
8. Margarit von Hendricks Farm, Iredell Co.; anal. wie oben.
9. Weniger reines Material von ebenda; anal. Frank Julian bei F. A. Genth, wie oben.

Eine weitere Umwandlung ist die in Cyanit, welcher aber seinerseits in Glimmer sich umwandelt.

	10.
δ	2,92
Na_2O	2,11
K_2O	3,01
MgO	Spur
CaO	6,34
Al_2O_3	49,42
Fe_2O_3	Spur
SiO_2	35,58
H_2O	4,12
	100,58

10. Von Wilkes Co. (N. Carolina); anal. Genth jun. bei F. A. Genth, wie oben.

Die Analyse entspricht 59% Ca-Na-Glimmer, 29% Kaliglimmer, 9,7% Cyanit und 2,6% Quarz.

R. P. D. Graham analysierte ein Umwandlungsprodukt eines 5 Zoll langen Korunds von Perth.²⁾

δ	2,6
Na_2O	0,92
K_2O	3,68
MgO	6,70
CaO	1,85
MnO	0,49
Al_2O_3	30,28
Fe_2O_3	3,30
SiO_2	43,05
Glühverlust	10,20
	100,97

¹⁾ Korund 0,54%.

²⁾ R. P. D. Graham, Am. Journ, 26, 17 (1906). Ref. Z. Kryst. 44, 535 (1907).

Genesis des Korunds.

Korund zeigt sich in der Natur teils als akzessorischer Bestandteil, z. B. in Graniten, teils, allerdings selten, als integrierender Bestandteil, wie im uralischen Kyschtymit. Ferner kommt er als Kontaktprodukt vor, z. B. in Kalken und auch in kristallinen Schiefen fehlt er nicht. In Eruptivgesteinen ist er nach den erwähnten Ausführungen von J. Morozewicz¹⁾ nur dort möglich, wo keine beträchtlichen Mengen von CaO und MgO vorhanden sind. Jedenfalls muß ein großer Überschuß von Tonerde vorhanden sein. Solche Magmen sind offenbar selten, da wir ja auch verhältnismäßig selten Korund beobachten. Siehe auch J. H. Pratt²⁾ über die Korunde der Peridotite.

Manchmal tritt der Korund als erste Ausscheidung in Eruptivgesteinen einschlußartig auf, z. B. in Basalten (Unkel a./Rh.).

Bei der Abscheidung kommt aber auch die Abkühlungsgeschwindigkeit in Betracht, und so werden wir in rasch abgekühlten Schmelzen auch dann Korund beobachten, wo kein Korund nach der Zusammensetzung zu erwarten wäre, dasselbe trifft bei Eisenglanz zu (s. unten).

Als Kontaktprodukt erscheint ebenfalls Korund und dürfte dieser vielleicht nicht immer durch Pneumatolyse entstanden sein.

Wir haben also eine magmatische Ausscheidung des Korunds, dann eine solche durch Pneumatolyse, eine Umwandlung aus Tonerdehydraten.

Noch nicht aufgeklärt ist wohl die Bildung in Schiefen, nämlich Gneisen, Granuliten und mit ihnen geologisch verbundenen Kalksteinen und Dolomiten, zu denen auch die Edelkorunde von Ceylon, Birma gehören. Selbständige Gesteine bildet Korund im Staate Mysore, wo er Lager bildet, die in Amphiboliten und granulitartigen Amphibol-Feldspatgesteinen vorkommen.

Die Entstehung von Korund aus Eruptivgesteinen ist durch die Regeln von J. Morozewicz erklärt, wobei jedoch eine langsame Abkühlung vorausgesetzt wird. Bei rascher Abkühlung kann allerdings der Verlauf etwas anders sein, weil dann auch in Fällen, wo kein Spinell oder Korund zu erwarten wäre, diese sich ausscheiden können, wie z. B. die erwähnten Versuche von B. Vukits beweisen.

So trifft man manchmal Korund in rasch abgekühlten Gängen, oder an den Gangsaalbändern.

Was die Kalksteine und Dolomite anbelangt, welche durch Kontakt in Kalksilicatifelse umgewandelt sind, so ist ein etwaiger Korundgehalt wie bei den in Schiefen vorkommenden Korunden zu erklären. Es handelt sich offenbar um eine Umwandlung von Tonerdehydraten, durch Temperaturerhöhung, bei höherem Druck. Die Umwandlung von amorpher Tonerde oder von Tonerdehydrat geht, wie aus den Versuchen hervorgeht, schon bei einer Temperatur von 300⁰ vor sich und der Druck wird diese Umwandlung unterstützen. Da die Differenz der Volumina eine bedeutende ist, so wird durch den Druck der Umwandlungspunkt, bzw. der Entwässerungspunkt stark verschoben werden, so daß also nicht einmal ein sehr bedeutender Druck dazu gehören dürfte. Daher dürften die Tonerdehydrate bei steigendem Druck instabil werden.

¹⁾ J. Morozewicz, Tsch. min. Mit. **19**, (1899).

²⁾ J. H. Pratt, Am. Journ. **8**, 227 (1899); Z. Kryst. **34**, 104 (1901).

Häufig findet man Korund in Verbindung mit Amphiboliten und ähnlichen Gesteinen, so in Indien nach J. W. Judd, in Carolina nach J. H. Pratt; wo es sich um Schiefer handelt, welche aus Eruptivgesteinen durch Umwandlung sich bildeten, ist der Korund vielleicht aus Eruptivmassen abgeschieden worden; in anderen Fällen würde der vorhin besprochene Fall eintreten, doch kann man sich wohl denken, daß auch durch chemische Umsetzung sich Tonerde ausscheidet.

Genesis des Smirgels. Wir wissen zu wenig über die geologischen Verhältnisse des Smirgels, um etwas Sicheres über die Entstehung der Smirgellager aussagen zu können, und sie mögen auch nicht alle gleiche Bildungsart aufweisen.

Für jene, welche mit aus Sedimenten entstandenen Schiefeln zusammenhängen, dürfte vielleicht die Möglichkeit der Umwandlung aus Bauxitlagern vorhanden sein. Bereits H. Rosenbusch¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß die Analysen des Smirgels mit jener manches Bauxits übereinstimmen. Es ist dies namentlich der Fall, wenn man die eisenreichen „Bauxite“ mit dem Smirgel vergleicht. Die Tonerde ist in beiden ziemlich gleich, ebenso die anderen Hauptbestandteile. Man kann sich gut denken, daß durch Druckerhöhung bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung sich die amorphe Tonerde, oder auch die kristallisierten Hydrate, in wasserfreie Tonerde umwandeln, wie auch das Eisenoxydhydrat durch dieselben Faktoren in Magnetit umgewandelt werden. Durch Erhitzung kann man sowohl Tonerdehydrate als auch Eisenoxydhydrate in die Verbindungen Korund und Magnetit umwandeln, wie ich durch direkte Versuche nachweisen konnte. Allerdings dürfen wir in der Natur keine so hohe Temperaturen annehmen, aber hier dürfte die Umwandlung in wasserfreie Substanz durch den Druck, welcher auch bei der Bildung der Glimmerschiefer tätig war, mitgewirkt haben. Eine Umschmelzung ist dagegen den Lagerungsverhältnissen nach wohl ausgeschlossen.

Als nächststehendes Gestein, welches die Grundlage zur Smirgelbildung abgegeben haben können, wären wohl Laterit oder Bauxitit zu betrachten. Eine große Zahl von Forschern hat sich auch dieser Ansicht angeschlossen, so R. Brauns,²⁾ U. Grubenmann.³⁾ Genauer begründet wurde sie dann durch A. Liebrich u. Krämer, während E. Weinschenk u. S. A. Papavasilou sie bekämpfen. Für diese spricht die analoge chemische Zusammensetzung, sowie der Mineralbestand. Titansäure ist allerdings häufiger in den Lateriten und Bauxititen, aber es ist zu berücksichtigen, daß früher auf Titansäure in Smirgel nicht gesucht wurde. Durch die Untersuchungen von F. Tučan sind viele Mineralien, welche im Smirgel vorkommen im Bauxit gefunden worden. Auch die Beobachtungen von G. Tschermak, daß der Smirgel ursprünglich dichte Struktur, Textur und Schieferstruktur besessen habe, sprechen dafür.

Eine andere Hypothese wurde von E. Weinschenk⁴⁾ und für den Smirgel von Naxos von S. A. Papavasilou aufgestellt, welche sich namentlich auf die Nachbarschaft von Pegmatitgängen mit Turmalin beruft. Es ist aber wahrscheinlicher, daß der Zusammenhang mit Eruptivgesteinen darin zu suchen

¹⁾ H. Rosenbusch, Elemente der Gesteinskunde, 2. Aufl. S. 552 (Stuttgart 1901).

²⁾ R. Brauns, Chemische Miner. Leipzig 1896, 371.

³⁾ U. Grubenmann, Die kristallinen Schiefer 2, 168 (Berlin 1907).

⁴⁾ E. Weinschenk, Z. prakt. Geol. 3, 275 (1895).

ist, daß diese die zur Umwandlung nötige Wärme geliefert haben, wobei allerdings es nicht ausgeschlossen ist, daß durch postvulkanische Dämpfe die Umwandlung gefördert wurde. Eine Zufuhr von Tonerde oder Konzentration auf diesem Wege scheint aber nicht gerade wahrscheinlich.

Wie erwähnt bekämpft S. A. Papavasiliou¹⁾ speziell für die Vorkommen auf Naxos die Ansicht, es sei der Smirgel aus Bauxit entstanden. Die Gründe, welche er dagegen anführt, beziehen sich auf die Lagerung des Smirgels, welche nicht mit jener von Bauxit und Laterit übereinstimmt. Er spricht sich für eine metasomatische Bildungsweise aus. Der Smirgel soll aus Lösungen entstanden sein, die den Mutterkalk metasomatisch durchsetzten; diese Lösungen waren aber keine Thermalwässer, sondern es waren pneumatolytische Dämpfe und überhitztes Wasser: er vergleicht die Entstehung mit jener der Eisenerze. Er glaubt, daß es Karbonate waren, welche auf den Kalkstein einwirkten. Andererseits läßt er die Möglichkeit offen, daß in der pneumatolytischen Periode der Schiefergraniteruption Fluorüre eingewirkt haben. Die Umwandlungsprozesse sind sehr langsam vor sich gegangen. Es entstanden Carbonate von Al und Fe (wobei nicht bemerkt wird, ob Ferro oder Ferrieisen angenommen wird). Nun sind aber gerade Carbonate des Aluminiums äußerst instabile Verbindungen (das einzige derartige Carbonat, der Dawsonit, gehört zu den größten Seltenheiten). Vom chemischen Standpunkte ist daher eine solche Umwandlung sehr unwahrscheinlich. Die Carbonate sollen dann in Oxyde übergegangen sein, wobei aber die Schwierigkeit, warum Magneteisen und nicht Eisenglanz sich bildeten, ganz übergangen wird. Der Kalkstein soll „Molekül für Molekül durch die ursprüngliche, in Dampf oder wässriger Lösung zugeführte, Smirgelsubstanz ersetzt worden sein.“

Eine befriedigende Lösung der Entstehung des Smirgels vermag S. A. Papavasiliou jedenfalls nicht zu geben und erachte ich eine derartige metasomatische Umwandlung aus chemischen Gründen für unwahrscheinlich.

Die Smirgelvorkommen sind zumeist an Marmor gebunden, welcher den kristallinen Schiefem angehört, also kontaktmetamorph sein dürfte. Da nun Bauxit eine ähnliche Lagerung hat und vielleicht mit der Terra rossa in Zusammenhang steht, so ist die Analogie eine sehr große, wenn auch noch manches Detail vielleicht noch nicht genügend aufgeklärt ist. Eine andere Art der Bildung, welche sich im allgemeinen an die von Korund anlehnt, wäre die von J. H. Pratt²⁾ aufgestellte für nordamerikanische Vorkommen. Hier handelt es sich um magmatische Ausscheidungen (vgl. S. 461).

Tonerdehydrate.

Von **H. Leitmeier** (Wien).

In der Natur gibt es zwei reine Tonerdehydrate, die kristallisiert und chemisch wohl definiert sind, der Diaspor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und der Hydrargillit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Zusammensetzung des letzteren stimmt mit der der getrockneten, gefällten Tonerde überein, doch ist diese stets von kolloider Beschaffenheit.

¹⁾ S. A. Papavasiliou, l. c. 114—123.

²⁾ J. H. Pratt, Kleinasatische Schmirgelvorkommen, Berlin 1907, l. c. S. 95.

Gemenge von diesen beiden kristallinen Hydraten mit kolloiden Hydraten der Tonerde, mit Eisenoxydhydraten, mit Kieselsäure (Quarz und kolloidem Hydrat) und anderen als Verunreinigungen aufzufassenden Stoffen bilden die Bauxit, Laterit und terra rossa genannten Zersetzungsprodukte verschiedener Gesteine.

Diaspor.

Kristallisiert rhombisch. $a:b:c = 0,93722:1:0,60387$ (nach N. Kokscharow¹⁾).

Synonym: Empholit, blätteriger Hydrargillit.

Die Bezeichnung Diasporit findet sich bei P. Krusch²⁾ nach F. Beyerschlag für ein nach mikroskopischem Befunde fast zur Gänze aus Diaspor bestehendes, kontaktmetamorphes Umwandlungsprodukt von Kalkstein.

Analysenzusammenstellung.

Die Analysen sind in der folgenden Übersicht nach dem Grade der Reinheit des Analysenmaterials angeordnet. Zuerst kommen Diaspore frei von jedweder Verunreinigung, dann die mit einem Gehalt an Eisenoxyd und Kieselsäure; zum Schlusse sind die Analysen Phosphorsäure enthaltender Diaspore angegeben. Mehrere ganz alte Analysen wurden weggelassen.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ	—	3,303	3,28	—	3,29
Al_2O_3	85,01	85,13	84,95	85,48	84,90
H_2O	14,99	15,00	14,26	15,01	15,10
	100,00	100,13	99,21	100,49	100,00

1. Theoretische Zusammensetzung nach der Formel gerechnet.
2. Von Schemnitz in Ungarn; anal. A. Löwe, Berzelius' Jahresb. **25**, 339 (1845); Pogg. Ann. **61**, 307.
3. Inkrustierung auf braunen Tonerdegesteinen von Muncsásza im Bihargebirge (Ungarn); anal. A. Ruzicska bei J. v. Szádeczky, Földtani Közlöny **35**, 248 u. 213 (1905). Ref. Z. Kryst. **44**, 74 (1907).
4. Durchsichtige, farblose Spaltblättchen aus den Diamantsanden von Bandeiro do Mello bei San Isabel de Paraguassú (Brasilien); anal. E. Hussak, Tsch. min. Mit. **18**, 350 (1899).
5. Von Trumbull in Connecticut; anal. U. Shepard, Am. Journ. **12**, 215 (1851).

	6.	7.	8.	9.	10.
Al_2O_3	84,83	83,97	85,61	85,44	82,66
H_2O	15,81	15,43	14,39	14,56	17,44
	100,64	99,40	100,00	100,00	100,10

6. Von Kossobrod bei Katharinenburg; anal. A. Damour, Ann. chim. phys. 1846 und C. F. Rammelsberg, Mineralchem. 1875, 182.
7. Klares, frisches Material aus zersetztem Material ausgelöst, in Hohlräumen des Quarz-Diasporgesteines vom Mt. Robinson, Rosita Hills (Colorado); anal. L. G. Eakins bei W. Cross, Am. Journ. **41**, 466 (1891).
8. u. 9. Aus dem Ural; anal. Fr. L. Hess, Pogg. Ann. **18**, 256 (1830).
10. Wasserhelle blätterige Partien aus dem Serpentin von Gleinitz bei Jordansmühl (Schlesien); anal. Br. Schubert, Inaug.-Diss. 1880. Ref. Z. Kryst. **6**, 639 (1882).

¹⁾ N. Kokscharow, Mat. Min. Rußl. **3**, 169 (1858).

²⁾ P. Krusch, Z. prakt. Geol. **15**, 138 (1907).

	11.	12.	13.	14.	15.
δ	3,34-3,36	3,464	3,45	—	—
CaO	—	—	Spur	0,41	0,35
Al ₂ O ₃	84,38	84,02	83,12	82,20	82,94
Fe ₂ O ₃	—	0,68	0,66	1,20	1,06
SiO ₂	0,21	0,43	0,82	0,67	0,26
H ₂ O	15,70	14,59	14,28	14,52	14,21
	<u>100,29</u>	<u>99,72</u>	<u>98,88</u>	<u>99,00</u>	<u>98,82</u>

11. Von Ober-Arö im Langesundfjord; anal. R. Mauzelius bei Hj. Sjögren; Bull. of the geol. Inst. Upsala **4**, 227 (1899). Ref. Z. Kryst. **34**, 694 (1901). Das Material dieser Analyse war bei 120° getrocknet worden; das Wasser war als Glühverlust bestimmt worden.

12. Von Bahia (Brasilien); anal. A. Damour, l'Institut **21**, 78 (1853).

13. Von Gumuch-Dagh (Kleinasien); kristallisiertes Material; anal. L. Smith, Am. Journ. **11**, 58 (1851) und Ann. min. **18**, 290 (1850).

14. Vom gleichen Fundort, blätterige Massen; anal. wie oben.

15. Von der Insel Naxos, blätterige Aggregate; anal. wie oben.

	16.	17.	18.	19.	20.
MgO	—	—	—	} 1,64	—
CaO	—	—	1,98		—
Al ₂ O ₃	82,56	82,10	78,93	74,66	83,0
Fe ₂ O ₃	1,52	Spuren	0,52	4,51	3,0
SiO ₂	0,82	2,42	1,39	2,90	—
H ₂ O	15,00	14,51	15,13	14,58	14,8
Fällung mit H ₂ S	—	0,19	—	—	—
	<u>99,90</u>	<u>99,22</u>	<u>97,95</u>	<u>98,29</u>	<u>100,8</u>

16. Von Südnorwegen; anal. Th. Scheerer, Pogg. Ann. **108**, 431 (1859).

17. Von Horrsjöberg im Wermland; anal. A. E. Nordenskiöld, Geol. För. Förh. **9**, 26 (1887). Ref. Z. Kryst. **15**, 98 (1889).

18. u. 19. Vom Ural; anal. P. A. Dufrénoy, Ann. min. **10**, 577 (1836).

20. Von Chester (Massachusetts); anal. Jackson, Am. Journ. **42**, 108 (1866).

	21.	22.	23.	24.
Al ₂ O ₃	80,95	82,26	76,75	79,91
Fe ₂ O ₃	3,12	Spuren	6,77	—
SiO ₂	1,53	4,07	1,58	—
H ₂ O	14,84	14,00	14,70	14,90
Glühverlust	—	—	—	5,80
	<u>100,44</u>	<u>100,33</u>	<u>99,80</u>	<u>100,61</u>

21. Von Newlin (Pennsylv.); anal. Sharpless, Am. Journ. **47**, 319 (1869).

22. Von Horrsjöberg im Wermland; anal. A. E. Nordenskiöld; Geol. För. Förh. **9**, 26 (1887). Ref. Z. Kryst. **15**, 98 (1889).

23. Von Südnorwegen; anal. Th. Scheerer, Pogg. Ann. **108**, 431 (1859).

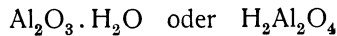
24. Aus dem Ural; anal. A. Damour, C. R. **21**, 322 (1845).

	25.	26.	27.
δ	3,40	3,23	3,35
Al ₂ O ₃	77,95	77,90	67,15
Fe ₂ O ₃	6,60	6,50	5,00
H ₂ O	15,00	14,00	15,00
P ₂ O ₅	0,45	1,60	12,85
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

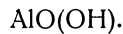
25. Braungelb blätterig von Mramorskoi bei Katharinenburg im Ural; anal. R. Hermann, Journ. prakt. Chem. **106**, 70 (1869).
 26. Weiß, parallelfaserig vom gleichen Fundorte; anal. wie oben.
 27. Grau, großblättrig von ebenda; anal. Derselbe.

Formel und chemische Eigenschaften.

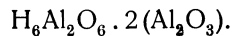
Der Diaspor ist Aluminiumhydroxyd mit einem Molekül Wasser:



oder in der Grothschen Schreibweise:



C. F. Rammelsberg schreibt sie:



Die Mehrzahl der Analysen stimmt mit dieser Formel gut überein; die häufigsten Fremdbestandteile sind Eisenoxyd und Kieselsäure.

Der Eisengehalt kann von isomorph beigemengtem Goethit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) herrühren, es kann sich aber auch um Verunreinigung durch Eisenhydroxyd nicht in der Form des Goethits handeln. P. Groth betont, daß man keine Mischkristalle der drei kristallisierten Hydrate $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kenne und betont, daß die in manchen Kristallen der drei Hydrate enthaltenen geringen Mengen der anderen Metalle ebensogut mechanische Beimengungen sein könnten. Diese Einschätzung der fremden Beimengungen trifft wohl in bezug auf den Tonerdegehalt des Manganites und Goethites zu, aber nicht für den Eisengehalt des Diaspors. Eine Entscheidung könnte vielleicht dadurch getroffen werden, daß man einerseits die Brechungsquotienten von eisenfreiem und eisenreichem Diaspor untersucht; da Goethit einen weit höheren, noch nicht genau bestimmten Brechungsquotienten besitzt, so müßte Goethitbeimischung schon bei wenigen Fe_2O_3 sich durch Beeinflussung des Brechungsquotienten bemerkbar machen. Andererseits ließe sich vielleicht synthetisch die Natur von Mischkristallen der beiden Komponenten untersuchen.

Was die Beimengung von Kieselsäure betrifft, so handelt es sich um mechanische Beimengung. A. E. Nordenskiöld hat dies für den Diaspor seiner beiden Analysen auch nachgewiesen; er fand durch mikroskopische Prüfung im Analysenmaterial etwas Cyanit und Pyrophyllit (An. Nr. 17 u. 22, S. 465). Die beiden auf SiO_2 -freie Substanz umgerechneten Analysen lauten:

	17a.	22a.
Al_2O_3	83,91	83,91
H_2O	16,09	16,09
	100,00	100,00

Sie können in dieser Form den Analysen reiner Diaspore zugezählt werden. Ebenso dürfte der Kalkgehalt auf fremde Beimengung zurückzuführen sein.

Bezüglich des Gehaltes der Analysen 25—27 an Phosphorsäure gibt der Analytiker R. Hermann, der sein Analysenmaterial weiter nicht untersucht hatte, nichts Näheres an. Da an der Fundstelle dieses Diaspors auch keine Tonerdephosphate als gefunden angegeben worden sind, so läßt sich der Phosphorsäuregehalt, der namentlich in der An. 27 ein sehr beträchtlicher ist, nicht ohne weiteres als mechanische Beimengung erklären, wenn dies auch

sehr wahrscheinlich ist. Möglicherweise ist der begleitende Limonit phosphorsäurehaltig und hat im Diaspor eine Anreicherung an Tonerdephosphat stattgefunden, das bei der Zersetzung von Alumophosphaten, die den Limonit begleiteten, entstanden ist. U. Shepard¹⁾ hat auch im Diaspor von Chester in Massachusetts (Hampden Co.) einen geringen Phosphorsäuregehalt von 0,32% nachgewiesen; über die näheren Verhältnisse ist auch hier nichts bekannt.

Verhalten beim Erhitzen. Beim Erhitzen dekrepitiert Diaspor stark und zerfällt in eine blättrige Masse von glänzend weißer Farbe. A. Mitscherlich²⁾ hat die Art der Wasserabgabe untersucht: Reiner Diaspor, fein gepulvert, verlor unter der Temperatur des kochenden Schwefels kein Wasser, das erst bei Rotglut entweicht; etwas mehr als $\frac{1}{2}\%$ ging erst bei Weißglut fort.

Nach A. Kenngott³⁾ reagiert das geglühte, dann mit destilliertem Wasser befeuchtete, auf dem Platinbleche längere Zeit in der Reduktionsflamme erhitzte Pulver kräftig alkalisch; das einfach geglühte Pulver reagiert in keiner Weise. A. Kenngott erklärt die alkalische Reaktion durch Bildung von Aluminiumoxydul.

Vor dem Lötrohr ist der Diaspor unerschmelzbar. G. Spezia⁴⁾ untersuchte die Schmelzbarkeit des Diaspors mit dem Fletcherschen Lötrohr und fand, daß dieser mit warmer Luft zu farblosem, schaumigem Glase, mit Sauerstoff aber leicht zu fast farbloser Masse mit kristalliner Oberfläche schmilzt.

Mit Kobaltsolution geglüht tritt natürlich sehr intensiv die Blaufärbung ein.

Löslichkeit. Diaspor ist in keiner Säure, auch in Flußsäure nicht löslich; ebenso wirkungslos bleibt Kalilauge. Nach Untersuchungen A. Damours⁵⁾ ist aber der stärker geglühte Diaspor in Schwefelsäure löslich.

Physikalische Eigenschaften.

Der Diaspor tritt in blättrigen Kristallen, in schaligen und schuppigen Aggregaten auf. Die Farbe ist weiß, aber häufig ist er gelblich, grau, bläulich oder grünlich, veilchenblau gefärbt. Der Glanz ist lebhaft, auf Spaltflächen perlmuttartig. Meist wird der Glanz (nicht auf Spaltflächen) als Glasglanz angegeben, doch finden sich auch Angaben über Diamantglanz. Auf frischen Bruchflächen erscheint er manchmal rot.

Die Härte liegt zwischen 6 und 7, aber näher bei 7.

Die Dichte ist im Mittel 3,3—3,5. Außer den Werten, die bei den Analysen angegeben, bestimmte U. Shepard⁶⁾ am Phosphorsäure enthaltenden Diaspor von Massachusetts $d = 3,343$.

¹⁾ U. Shepard, Am. Journ. **50**, 96 (1870).

²⁾ A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **83**, 469 (1861).

³⁾ A. Kenngott, N. JB. Min. etc. 1867, 438.

⁴⁾ G. Spezia, Atti d. R. Ac. Science Torino **22** (1887). Ref. Z. Kryst. **14**, 503 (1888).

⁵⁾ A. Damour, Ann. chim. phys. **16**, 324 (1846).

⁶⁾ U. Shepard, l. c.

Optische Eigenschaften. Brechungsquotienten nach A. Des Cloizeaux.¹⁾

N_{β}		$2V$
1,719	Rot	84° 8'
1,722	Gelb	84° 20'
1,729	Blau	85° 8'.

Nach A. Michel-Lévy und A. Lacroix²⁾ sind für Na-Licht (Diaspor von Schemnitz):

$$N_{\alpha} = 1,702, \quad N_{\beta} = 1,722, \quad N_{\gamma} = 1,750$$

und der Achsenwinkel:

$$2V = 84-85^{\circ}.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Pleochroismus nur in dickeren Plättchen sichtbar.

Der Diaspor ist Nichtleiter der Elektrizität.

Synthese.

H. de Sénarmont³⁾ erhielt bei der Korundsynthese, als er im geschlossenen Rohr eine Aluminiumchloridlösung bei 250° behandelte, lamellenartige Gebilde, die nach ihm Diaspor waren; sie werden nach dem Glühen von Schwefelsäure angegriffen (Reaktion nach A. Damour).

Dann hat E. Becquerel⁴⁾ dadurch Diaspor erhalten, daß er durch ein Blatt Pergamentpapier Lösungen von Kaliumaluminat und Chromsesquichlorür diffundieren ließ; das so erhaltene Produkt bestand aus kleinen kristallinen Würzchen und Lamellen von bedeutender Härte, ohne aber Glas zu ritzen. Die analytische Untersuchung führte auf $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Auch die anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften stimmten mit dem Minerale Diaspor überein, so daß man diese Synthese als die erste sichere künstliche Darstellung des Diaspors bezeichnen kann.

E. Weinschenk⁵⁾ hat ein Produkt erhalten, das vielleicht Diaspor war. Eine Lösung von Aluminiumsulfat wurde mit Harnstoff in eine Röhre eingeschlossen und auf 160—180° erhitzt. In den meisten Fällen erhielt er dabei ein faseriges Hydrat, das vielleicht Diaspor war; es löste sich bei wochenlangem Digerieren in konzentrierter Schwefelsäure. Bei diesen Versuchen hatte sich auch Korund gebildet.

G. Friedel⁶⁾ experimentierte in einer dicken Stahlröhre, innen mit Kupfer ausgekleidet, die in einem Stahlblock erhitzt wurde. Darin wurde ein Gemisch von amorpher Tonerde und Natronlauge bei 450—500° ca. 16—18 Stunden lang erhitzt; es bildete sich Diaspor mit Korund zusammen; bei niedrigen Temperaturen indessen bildete sich nur der Diaspor, während bei Temperaturen von 530—535° nur Korund entstand (s. S. 451). Die Diasporkristalle waren nicht meßbar, da sie zu schlechte Reflexe lieferten, auch konnte kein reines Material

¹⁾ A. Des Cloizeaux, *Nouv. rech.* 1867, 565.

²⁾ A. Michel-Lévy u. A. Lacroix, *C. R.* **106**, 777 (1888) und *Min. roches* 1888, 178.

³⁾ H. de Sénarmont, *C. R.* **32**, 762 (1851) (auch F. Fouqué u. A. Michel-Lévy: *Synthèses des roches et des minéraux*, S. 224.

⁴⁾ E. Becquerel, *C. R.* **67**, 1081 (1868).

⁵⁾ E. Weinschenk, *Z. Kryst.* **17**, 503.

⁶⁾ G. Friedel, *Bull. Soc. min.* **14**, 7 (1891).

für eine quantitative Analyse gewonnen werden, doch ließ die Form der Kristalle und optische Bestimmungen mit Sicherheit die Diaspornatur dieser Gebilde erkennen.

Nach diesen Versuchen G. Friedels ist somit unter Druck 500° die Stabilitätsgrenze zwischen Hydrat und wasserfreiem Oxyd; der Temperaturbereich von 500° bis etwa 550° ist beiden gemeinsam. Ähnliche Verhältnisse treffen wir auch bei Quarz und Opal (siehe die Versuche von J. Königsberger und W. Müller, Bd. II/1. Hälfte, S. 262) mit dem Unterschiede, daß der Diaspor ein wohldefiniertes, kristallisiertes Hydrat ist, der Opal aber ein Gel ist.

A. Mitscherlich¹⁾ untersuchte die Wasseraufnahme erhitzter Tonerde und fand, daß nicht höher, als bis zu schwacher Rotglut erhitzte Tonerde die Eigenschaft hat, wieder unter Wärmeentwicklung Wasser aufzunehmen; die Wassermenge ist von der Stärke des Erhitzens abhängig. So enthielt gefällte, bis nahe an Rotglut erhitzte Tonerde 5,83 H₂O; sie nahm bei Zusatz von Wasser

16,65 Teile auf. Bei zwei anderen Versuchen waren 2,56 und 2,19% H₂O enthalten geblieben und wurden 14,45 und 7,76 Teile H₂O wieder aufgenommen. Es entstand also bei der Wasseraufnahme kein bestimmtes Hydrat. Als A. Mitscherlich gefällte Tonerde mit Wasser in ein Glasrohr einschloß, bis 305° erhitzte, zerrieb, trocknete, erhielt er einen Wassergehalt von 17,99%. Bei Versuchen mit Erhitzen bis 260 und 290° erhielt er 17,78 und 17,97% H₂O, also recht konstante Werte. Hydrargillit mit Wasser eingeschlossen und bis 300° erhitzt, enthielt 16,20% H₂O. Gefällte Tonerde, die bis zur Rotglut erhitzt war, dann mit Wasser eingeschlossen wurde, auf 240° erhitzt, ergab 16,15% H₂O. Die erhaltene Wassermenge ist also bei den letzten beiden Versuchen sehr nahe 1 Molekül, so daß sich vielleicht Diaspor gebildet hat.

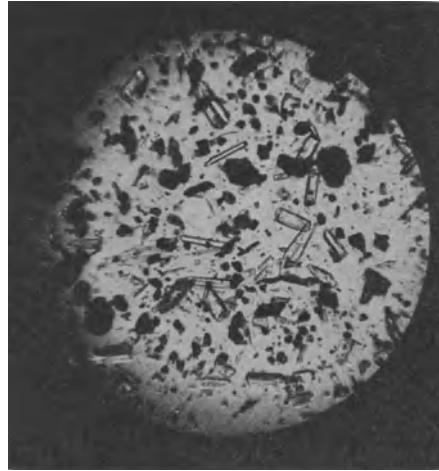


Fig. 42. Diaspor, dargestellt nach G. Friedel. Abbildung nach G. Tschirwinsky. Vergr. 50 × || Nicol.

Vorkommen und Entstehung.

Der Diaspor kommt in Bauxitlagerstätten vor. (Siehe darüber unten bei Bauxit. Auch mit Korund tritt er zusammen auf und wird auf diesen Lagerstätten für ein Umwandlungsprodukt des Korunds gehalten, wenngleich keine sicheren Pseudomorphosen von Diaspor nach Korund bekannt wurden, wie dies bei Hydrargillit der Fall ist.

Auch im Marmor findet sich nach B. Lindemann²⁾ Diaspor als Über-

¹⁾ A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **83**, 469 (1861).

²⁾ B. Lindemann, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **19**, 197 (1904).

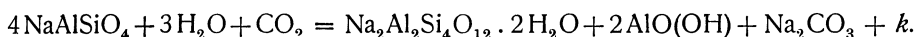
gemengteil. P. Krusch¹⁾ erwähnt ihn als Umwandlungsprodukt der Kontaktmetamorphose von Kalkstein und gebraucht den Namen Diasporit. Im Kaolin ist der Diaspor nach H. Rösler²⁾ als seltene Neubildung dadurch entstanden, daß Kieselsäure aus dem Feldspat in noch stärkerem Maße weggeführt wurde, als bei der Kaolinbildung.

Bei der Zersetzung verschiedener Silicate kann sich Diaspor bilden, so namentlich bei der Zersetzung von Nephelin:

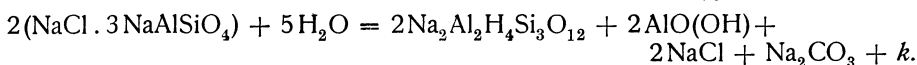
Diese Bildung³⁾ geht nach der Gleichung vor sich ($k = 15\%$) unter Bildung von Natrolith:



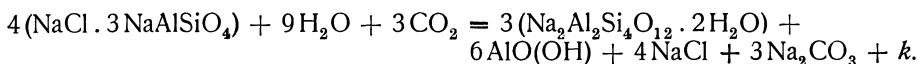
Bildet sich Analcim an Stelle von Natrolith ($k = 5,49$):



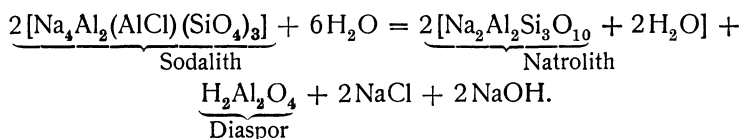
Aus Sodalith unter Bildung von Natrolith ($k = 13,62\%$):



Unter Bildung von Analcim ($k = 20,77$):



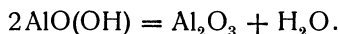
In den Spreusteinen der südnorwegischen Augitsyenite wurde der Diaspor zuerst von Th. Scheerer⁴⁾ und dann von Saeman und F. Pisani⁵⁾ nachgewiesen, seine Menge aber nach W. C. Bröggers⁶⁾ Untersuchungen überschätzt. Er befindet sich nach ihm in den wesentlich aus Natrolith bestehenden echten Spreusteinen, die aus Sodalith entstanden sind, in sehr feinem Zustande. Etwas größer, sogar ab und zu makroskopisch, sind die Diasporokriställchen in den Hydronephelith-Spreusteinen, die aus Eläolith hervorgegangen sind. In den aus Sodalith entstandenen Spreusteinen ist nach W. C. Brögger die Bildung des Diaspors gleichzeitig mit der Natrolithbildung aus dem Sodalith entstanden nach dem Reaktionsschema:



Umwandlung.

Ch. R. van Hise⁷⁾ berechnete folgende Umwandlungen:

Aus Diaspor wird Korund mit Volumabnahme um $28,18\%$:



¹⁾ P. Krusch, l. c.

²⁾ H. Rösler, ebenda Beil.-Bd. 15, 231 (1902).

³⁾ Ch. R. van Hise, Treatise on Metamorphism; Washington 1904, 293 ff.; Bull. geol. Surv.; Monograph. Nr. 47.

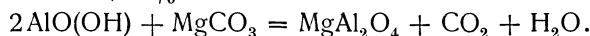
⁴⁾ Th. Scheerer, Pogg. Ann. 108, 431.

⁵⁾ Saeman u. F. Pisani, Ann. chim. phys. 67, 350.

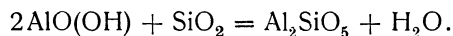
⁶⁾ W. C. Brögger, Z. Kryst. 15, II, 50 (1890).

⁷⁾ Ch. R. van Hise, l. c. S. 381.

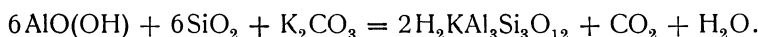
Aus Diaspor und Magnesiumcarbonat (Magnesit) bildet sich Spinell mit Volumabnahme um 40,39%:



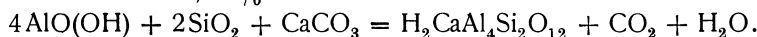
Aus Diaspor und Quarz unter Volumabnahme um 13,52% oder 22,61% entsteht Sillimanit oder Disthen:



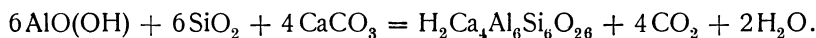
Aus Diaspor, Quarz und Kaliumcarbonat mit Volumabnahme um 54,21% bildet sich Muscovit:



Aus Diaspor, Quarz und Calciumcarbonat (Calcit) entsteht Margarit bei Volumabnahme um 14,08%:



Aus den gleichen Komponenten kann Zoisit entstehen unter 29,44% Volumabnahme:



Hydrargillit (Gibbsit).

Kristallisiert monoklin. $a:b:c = 1,70890:1:1,91843$; $\beta = 85^\circ 29\frac{1}{2}$ nach W. C. Brögger.¹⁾

Synonyma. Der älteste Name für dieses Tonerdehydrat ist der Name Hydrargillit. Später wurden Hydrargillite unter dem Namen Wavellit beschrieben, deren Identität mit dem Hydrargillit dann durch Analysen festgestellt wurde. Gibbsit wurde lange Zeit für das gleiche Hydrat als Bezeichnung gebraucht und wird ab und zu heute noch an Stelle des Hydrargillits verwendet. Auch der Name Devonit wurde gebraucht.

Analysenzusammenstellung.

Die Anordnung der Analysen erfolgt nach dem Grade der Reinheit. Zuerst sind die Hydrargillite aufgeführt, die außer Al_2O_3 und H_2O keine anderen Bestandteile enthalten, oder bei denen wenigstens keine anderen angegeben sind. Darauf folgen die durch Eisen, Kieselsäure und Kalk verunreinigten Hydrargillite, und den Beschluß bilden solche, die einen nennenswerten Gehalt an Phosphorsäure besitzen.

Hydrargillite ohne Verunreinigungen.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ	2,34	—	—	2,3	2,33
Al_2O_3 . . .	65,6	64,35	(64,88) ²⁾	65,2	64,1
H_2O . . .	34,4	35,65	35,12	34,8	36,0
P_2O_5 . . .	—	Spur	—	—	—
	100,0	100,00	100,00	100,0	100,1

1. Von Ouro Preto in Brasilien (als Hydrargillit gedeutet); anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **41**, 152 (1847).

¹⁾ W. C. Brögger, Z. Kryst. **16**, 18.
²⁾ Als aus der Differenz best. angegeben.

2. Von ebenda; anal. C. v. Hauer, J. k. k. geol. R.A. **4**, 397 (1853).
 3. Vom gleichen Fundorte; anal. A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **83**, 468 (1861).
 4. Weiße zerreibliche Kristallkrusten vom gleichen Fundorte; anal. H. Gorceix, Bull. Soc. min. **6**, 29 (1883).
 5. Von Morro do Cruzeiro bei Ouro Preto (Brasilien); anal. J. da Costa Sena, Bull. Soc. min. **7**, 221 (1884).

	6.	7.	8.	9.
δ	—	—	2,5	—
MgO	—	—	Spuren	—
CaO	—	—	Spuren	—
Al ₂ O ₃	67,26	64,8	65,09	(66,02) ¹⁾
Fe ₂ O ₃	—	—	—	Spuren
H ₂ O	32,29	34,7	34,38	33,98
	99,65	99,5	99,47	100,00

6. Wahrscheinlich vom gleichen Fundorte, wie Analyse 1, ohne nähere Fundortbezeichnung als Brasilien; anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **50**, 493 (1850).
 7. Von Richmond (Massachusetts); anal. Torrey, Edinb. Phil. Journ. **7**, 38 (1822). Dies ist der Original-Gibbsit.
 8. Kristallisierter „Gibbsit“ von den Schischimer Bergen, westlich von Slatoust im Ural; anal. Jevreinow, Russisch. Berg. Journ. **2**, 169 (1843). Zitiert nach N. Kokscharow, Mat. Mineral. Rußland **4**, 94 (1862).
 9. Von der Ostseite der Insel Ste. Marie (Madagascar); anal. M. Bauer, N. JB. Min. etc. 1907, 60 (Festband).

Hydrargillite, verunreinigt durch Eisen, Kieselsäure und Erdalkalien.

	10.	11.	12.	13.	14.
δ	—	—	—	2,4	—
MgO	—	—	0,05	0,03	—
CaO	—	—	—	0,30	—
Al ₂ O ₃	64,20	65,90	63,48	63,81	64,32
Fe ₂ O ₃	—	—	—	0,49	1,20
SiO ₂	0,39	0,43	1,09	0,20	—
P ₂ O ₅	—	—	Spur	—	—
H ₂ O	35,13	33,57 ²⁾	34,68	35,85	34,48
	99,72	99,90	99,30	100,68	100,00

10. Amorpher, halloisitähnlicher Gibbsit aus dem Laterit von Bhekowli (Fundortsbezeichnung nicht ganz sicher) auf der Makabaleshwar-Hochebene, Distrikt Sātāra (Indien); anal. J. C. Brown bei L. L. Fermor, Rec. geol. surv. India **34**, 167 (1906); Z. Kryst. **45**, 309 (1908).

11. Gut ausgebildete Kristalle aus der Gegend von Langesund (Norwegen); anal. A. E. Nordenskiöld, Geol. För. Förh. **9**, 26 (1887); Z. Kryst. **15**, 97 (1889). Die Kieselsäure wird auf beigemengten Natrolith zurückgeführt.

12. Von Richmond (Massachusetts); anal. G. Smith u. J. Brush, Am. Journ. **16**, 51 (1853).

13. Gibbsit, faserige Krusten auf Talkschiefer bildend, von Mariana in Minas Gerães (Brasilien); anal. W. C. Eustis bei J. W. Mallet, Ch. N. **48**, 98 (1883) nach Z. Kryst. **2**, 630 (1884).

14. Kriställchen aus den Hohlräumen eines Bauxites vom roten Hang am Vogelsberge bei Grabenteich; anal. A. Liebrich, Dissertation: Beitrag zur Kenntnis des Bauxites vom Vogelsberge (Gießen 1891). Ref. Z. Kryst. **23**, 296 (1894).

¹⁾ Es wurde nur der Glühverlust bestimmt.

²⁾ Eine zweite Analyse ergab 33,33% H₂O.

	15.	16.	17.	18.	19.
δ	2,37	—	2,39	2,40	—
MgO	Spur	—	—	—	1,00
CaO	0,17	—	—	—	Spur
Al ₂ O ₃	64,92	64,10	63,6	63,59	64,40
Fe ₂ O ₃	Spur	1,70	2,0	—	1,50
SiO ₂	1,03	—	—	2,01	—
H ₂ O	34,12	34,20	34,4	34,75	33,50
	100,24	100,00	100,0	100,35	100,40

15. Kugelförmige, innen radialblättrige Aggregate aus Klein-Tresny (Mähren); anal. J. Kovář, Abhandl. böhm. Akad. Prag 1899; Z. Kryst. **34**, 705 (1901).

16. Aus dem Bauxit des roten Hanges, wie Analyse Nr. 14.

17. Bräunlichgraue, mit Limonit verkittete, haselnußgroße Kugeln von Ouro Preto (Brasilien); anal. R. Hermann, Journ. prakt. Chem. **83**, 468 (1861).

18. Graulichweiß, radialfaserig in eisenreichem Laterit, bei Talevadi im Distrikt Belgaum (Bombay); anal. S. S. Rama Rau bei L. L. Fermor, Rec. geol. surv. India **34**, 167 (1906); Z. Kryst. **45**, 108 (1908).

19. Pisolithische Masse in den Alluvionen der Crique Boulanger, einer Bucht des Comté-Flusses bei Cayenne in französisch Guyana; anal. Ed. Jannettaz, Bull. Soc. min. **1**, 70 (1878).

	20.	21.	22.
δ	2,42	—	(1,99)
MgO	0,03	Spur	—
CaO	0,20	3,70	(siehe CaCO ₃)
Al ₂ O ₃	62,80	63,50	60,50
Fe ₂ O ₃	0,44	—	—
SiO ₂	2,78	—	3,40
TiO ₂	0,04	—	—
H ₂ O	33,74	33,20	35,50
CaCO ₃	—	—	0,60
	100,03	100,40	100,00

20. Amorphe Massen vom Kodikanal auf den Palmbergen im Madura-Distrikt der Präsidentschaft Madras (im Süden Indiens); anal. H. Warth, ZB. Min. etc. 1902, 176.

21. Von der Insel Juan Fernandez (Chile), kleine weiße Konkretionen; anal. Llona bei F. Domeyko, Mineral. 1879.

22. Mit Kollyrit gemengt, erdig aus Klüften von Feuerstein von Hove bei Brighton (England); anal. Gladstone; Phil. Mag. **23**, 461 (1862).

Phosphorsäure enthaltende Hydrargillite.

	23.	24.	25.	26.
δ	—	2,389	2,35	2,380–2,395
MgO	0,10	0,30	Spur	—
Al ₂ O ₃	64,24	64,19	63,84	64,03
Fe ₂ O ₃	Spur	—	Spur	—
SiO ₂	1,33	—	1,50	—
H ₂ O	33,76	34,23	33,45	34,54
P ₂ O ₅	0,57	0,59	0,91	1,43
Unlöslich	—	1,16	—	—
	100,00	100,47	99,70	100,00

23. Von Richmond (Massachusetts); anal. J. Brush u. G. Smith, Am. Journ. **16**, 51 (1853).
 24. Von ebenda; anal. E. Silliman, Am. Journ. **7**, 411 (1849).
 25. Perlgraue Überzüge, stalaktitisch, auf Brauneisen von White Horse Station in Chester Co. (Pennsylvanien); anal. Hermann, Journ. prakt. Chem. **106**, 68 (1869).
 26. Kristalle aus Höhlungen eines Gemenges von Chlorospinell und Magnetit aus den Schischimer Bergen, westlich von Slatoust im Ural; anal. Hermann, Journ. prakt. Chem. **40**, 11 (1847).

Formel und chemische Eigenschaften.

Der Hydrargillit besitzt die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, der 65,4 Al_2O_3 und 34,6 H_2O entspricht; über die anderen Bestandteile gilt das S. 466 (siehe P. Groth) Gesagte. Es wird sich in den meisten Fällen um mechanische Beimengung handeln. Der Hydrargillit der Analyse 22 von Hove ist mit Kollyrit gemengt.

Lötrohrverhalten. Vor dem Lötrohre und am Platindraht unerschmelzbar; keine Flammenfärbung. Wird vor dem Lötrohre weiß, leuchtet, und wird sehr hart (Korundbildung). Blaue Aluminiumreaktion beim Glühen nach Befechten mit verdünnter Lösung von Kobaltnitrat. In den Aufschlußmitteln Borax und Phosphorsalz ist der Hydrargillit in ziemlicher Menge zu wasserhellem Glas löslich; mit Soda bildet er keine Schmelze.

Löslichkeit. In heißer Salzsäure und besonders in Schwefelsäure ist der Hydrargillit vollständig, aber nur recht langsam löslich. In heißer Kalilauge erfolgt die völlige Lösung dagegen sehr rasch. Um die Wirksamkeit der Lösungsmittel zahlenmäßig zu bestimmen, behandelte H. Warth¹⁾ je 1 g pulverisiert mit verschiedenen Flüssigkeiten und fand:

Lösungsmittel	Zeit	Unzersetzt; auf frisches Material berechnet
H_2SO_4 von $\delta = 1,35$	5 Minuten kochend	3,8%
H_2SO_4 von $\delta = 1,35$	2 Stunden kalt	57,7
HCl von $\delta = 1,10$	5 Minuten kochend	20,7
HCl von $\delta = 1,10$	3 Stunden kalt	83,7
NaOH, starke Lösung	5 Minuten kochend	2,1
NaOH, starke Lösung	2 Stunden kalt	86,9

Physikalische Eigenschaften.

Der Hydrargillit kommt in tafeligen Kristallen, strahligen oder blätterigen Aggregaten in nierigen, traubigen, warzenartigen, oft stalaktitischen Massen vor, die deutlich faserig gebaut sind; oft aber ist er derb und erdig.

Die Kristalle sind glasglänzend bis perlmutterglänzend auf der Basis. Die Kristalle meist durchscheinend, seltener durchsichtig. Rein ist der Hydrargillit farblos, weiß, aber häufiger ist er grau, gelblich, auch lichtgrün. Die eisenreicheren Vorkommen sind öfter gelbrot gefärbt.

Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Basis (001). Die Härte an

¹⁾ H. Warth, ZB. Min. etc. 1902, 177.

Kristallen liegt zwischen 2 und 3. Es finden sich Angaben einer Härte auch über 3. Die Dichte liegt zwischen 2,35 und 2,5 an analysiertem Material (vgl. b. d. Analysen).

Optische Eigenschaften. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark und von positivem Charakter. Die Brechungsquotienten an norwegischem Material, das optisch einachsigt erschien, sind nach W. C. Brögger¹⁾:

$$N_{\omega} = 1,53471; \quad N_{\epsilon} = 1,60365. \quad N_{\epsilon} - N_{\omega} = 0,06094.$$

N_{ϵ} ist auf Grund des Gladstoneschen Gesetzes der Durchschnittsbrechungsquotienten berechnet.

Nach A. Des Cloizeaux²⁾ ist die Ebene der optischen Achsen bald \perp zur Symmetrieebene, bald dazu \parallel . Bei $26,5^{\circ}$ war $\rho > v$; bei höherer Temperatur bis $170,8^{\circ}$ untersucht, war $\rho < v$.

Nach A. Michel-Lévy und A. Lacroix³⁾ ist $N_{\beta} = 1,59$ an brasilianischem Hydrargillit.

Der Achsenwinkel $2V = 0 - 40^{\circ}$.

Hydrargillit ist nach J. Beijerinck⁴⁾ Nichtleiter der Elektrizität.

Kristalline künstliche Tonerdehydrate der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Ein kristallisiertes Hydrat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hat v. Bonsdorff⁵⁾ erhalten, indem er Tonerde in KOH-Lösung in geschlossenem Gefäße aufbewahrte oder auch offen stehen ließ. Dieses Hydrat war nach längerem Auswaschen frei von Kalium; es bestand aus kristallinen Körnern, die warzen- oder knollenförmige Überzüge bildeten. Die Analyse ergab $34,65\%$ H_2O . Dieses Hydrat ist praktisch unlöslich in kalter Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, sehr langsam löslich in kochender Salzsäure, schneller löslich in heißer Schwefelsäure.

J. M. van Bemmelen⁶⁾ erhielt das gleiche, beständige Hydrat aus der alkalischen Lösung der S. 480 unter 1—4 beschriebenen unbeständigen oder doch wenigstens unbeständigeren Hydrate, dargestellt aus Ammoniak und Chloraluminiumlösung. Es bildete sich freiwillig aus dieser Lösung oder durch schwache Einwirkung von Kohlensäure.⁷⁾ Durch Auswaschen läßt es sich leicht reinigen; es ist beständig bis 170° ; bei 180° beginnt es sich zu zersetzen und es entsteht, wenn man 20 Stunden bei 200° erwärmt $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; bei längerem Erhitzen zwischen 200 und 225° bildet sich $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dessen Zusammensetzung aber genau erst bei 300° erhalten werden konnte. Bei 320° und darüber dissoziiert sich auch dieses Hydrat. Das so erhaltene $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ adsorbiert keine gelösten kristallinen Substanzen. Man kann es nicht direkt aus den Kolloiden (1—4) darstellen (S. 480), z. B. auch nicht aus dem Kolloid 4, das nach 6 monatlichem Liegen in einem trockenen

¹⁾ W. C. Brögger, Z. Kryst. **16**, 44 (1890), II. Teil.

²⁾ A. Des Cloizeaux, Nouvelles recherches 1867, 648 u. 715.

³⁾ A. Michel-Lévy u. A. Lacroix, C. R. **106**, 777 (1888); Min. roches 1888, 226.

⁴⁾ J. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 455 (1897).

⁵⁾ v. Bonsdorff, Pogg. Ann. **27**, 275 (1833).

⁶⁾ J. M. van Bemmelen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **7**, 75. Nach: Jahresberichte ü. d. Fortschritte d. Chem. etc. 1888, I, 280.

⁷⁾ Auf diese Art wird auch das technische reine gefällte Aluminiumoxyd dargestellt aus Bauxit.

Raume die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$ annimmt; denn dieses Hydrat ist weder kristallinisch, noch bei 170° beständig, sondern zersetzt sich bei über 100° ; bei 170° entsprach es bereits der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Über dieses Hydrat siehe auch bei Bayer.¹⁾

Ein mit diesem Hydrat vielleicht identisches erhielt E. Becquerel,²⁾ indem er in der S. 468 besprochenen Hydratdarstellungsart das Chromchlorür durch verdünnte Salzsäure ersetzte. Dieses Hydrat bestand aus Blättchen, die 33,5% Wasser, also angenähert 3 Moleküle enthielt.

A. Mitscherlich³⁾ hat den Wassergehalt gefällter und getrockneter Tonerde untersucht. Durch NH_3 gefällte Tonerde wurde nach dem Auswaschen 12 Stunden bei 60° erwärmt, dann zerrieben und auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde getrocknet. Die Wasserabgabe begann lebhaft bei 130° . Die Bestimmung des Wassergehaltes hatte bei einem Versuche nicht ganz 3 Moleküle H_2O , bei einem zweiten etwas über 2 Mol. ergeben.

Nach Weltzien⁴⁾ wandelt sich das Al_2O_3 in verdünntem Wasserstoff-superoxyd unter Entwicklung von Gasblasen in ein Hydrat der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ um.

Bei allen diesen bisher angeführten Hydraten war niemals die Identität mit Hydrargillit nachgewiesen oder ein Nachweis überhaupt nicht unternommen worden, so daß es durchaus möglich ist, daß einer der angeführten Experimentatoren Hydrargillit erhalten hat, ohne aber davon Kenntnis zu nehmen. Die Synthese des Hydrargillits zum Zwecke hatten die Untersuchungen A. de Schultens,⁵⁾ die auch zu dem gewünschten Erfolg führten. Er erhielt kleine Kriställchen in der Gestalt sechsseitiger Täfelchen dadurch, daß er eine gesättigte Lösung von Aluminiumhydroxyd in Ammoniak auf dem Wasserbade so erhitzte, daß das Ammoniak nur sehr langsam entweichen konnte. Größere Kristalle erhielt er, indem er ähnlich wie v. Bonsdorff u. J. M. van Bemelen vorging. 25 g (käufliches) Aluminium wurden in einer Lösung von 75 g Ätznatron in 400 g Wasser aufgelöst, die Lösung in einem Ballon sieden gelassen und darüber ein langsamer Kohlensäurestrom geleitet. Es bildeten sich an den Wänden des Gefäßes sechsseitige Säulen [(001), (100), (110)]. Die Analyse ergab:

δ	2,423
Al_2O_3	64,47
SiO_2	0,53
H_2O	34,76
		99,76

Genesis und Vorkommen.

Der Hydrargillit ist ein Hauptbestandteil des Bauxites und Laterites (siehe unten). In manchen dieser Bildungen, wie dem Laterit von den Seychellen und im indischen Laterit überwiegt der Hydrargillitgehalt. Namentlich der Laterit von Kodikanal an den Palni Hills im Meduradistrikt, Provinz Madras

¹⁾ Bayer, Chem.-Ztg. **12**, 1209 (1888).

²⁾ E. Becquerel, C. R. **67**, 1081.

³⁾ A. Mitscherlich, Journ. prakt. Chem. **83**, 468 (1861).

⁴⁾ Weltzien, Ann. d. Chem. u. Pharm. **138**, 120.

⁵⁾ A. de Schulten, Bull. Soc. min. **11**, 157 (1896); C. R. **122**, 1427 (1896).

(vgl. An. 20, S. 473) ist fast ganz reiner Hydrargillit. H. Warth¹⁾ dachte sich die Entstehung so, daß Alkalialuminat aus dem zersetzten Gestein gelaugt wurde und aus der verdünnten Lösung des Tonerdehydrats durch die im Sickerwasser enthaltene Kohlensäure gefällt wurde (vgl. bei Synthese, S. 476).

M. Bauer²⁾ beschäftigte sich eingehend mit der Entstehung des Hydrargillits im Zusammenhang mit dem Laterit. Er ging aus von Laterit an der Ostseite der Insel Ste. Marie in Madagascar an der Küste 20—25 m über dem Meere. Diese Bildungen sind nach M. Bauer kein Umwandlungsprodukt eines Gesteins oder Minerals, sondern sinterartige Ausscheidungen aus tonerdehaltigen Lösungen. Auch andere Hydrargillitvorkommen sind nach ihm aus Lösungen entstanden. Diese Tonerde enthaltenden Lösungen dürften sich bei der Lateritisierung der in der Nähe entstandenen Gesteine gleichzeitig gebildet haben.

Das Mineral von Klein-Tresny in Mähren, An. 15, S. 473, ist nach J. Kovář³⁾ durch die Zersetzung des aus den Graphitgruben geförderten Steinmarkes entstanden.

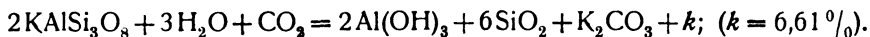
L. L. Fermor⁴⁾ denkt beim Hydrargillit von Talevadi, An. Nr. 18, S. 473, der auf Manganerzen vorkommt, an eine Entstehung durch metasomatische Einwirkung auf diese Erze.

An anderen Stellen kommt der Hydrargillit zusammen mit Korund vor, z. B. in Gumuch-Dagh, wo er sechsseitige Säulen bildet, die nach F. A. Genth⁵⁾ Pseudomorphosen nach Korund sind.

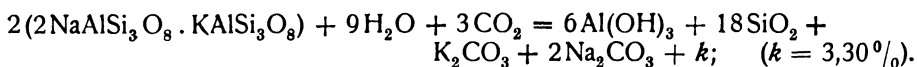
Im Ural kommt der Hydrargillit im magnetitreichen Talkschiefer, in Norwegen im Eläolithsyenit in Natrolithdrusen vor. Er bildet sich auch als Zersetzungsprodukt von Feldspaten, z. B. nach A. Lacroix⁶⁾ am Mont Kokoulima in Guinea.

Nach den Überlegungen von Ch. R. van Hise⁷⁾ kann sich auf die verschiedenste Weise Hydrargillit bilden (k = Volumänderung):

Aus Orthoklas:



Aus Anorthoklas:

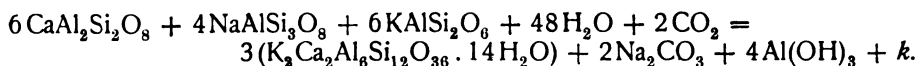


Aus Albit, indem man K durch Na in der ersten der angeführten Gleichungen ersetzt. (k = 1,58%).

Aus Anorthit unter Bildung von Laumontit. (k = 33,65%):



Aus Plagioklas unter Bildung von Philipsit. (k = 31,98%):



¹⁾ H. Warth, ZB. Min. etc. 1902, 173.

²⁾ M. Bauer, N. JB. Min. etc. 1907, Festband 60.

³⁾ J. Kovář, l. c.

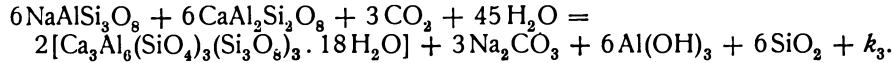
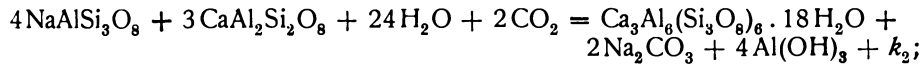
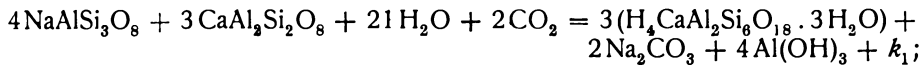
⁴⁾ L. L. Fermor, l. c.

⁵⁾ F. A. Genth, Ann. Phil. Soc. 13, 373 (1873).

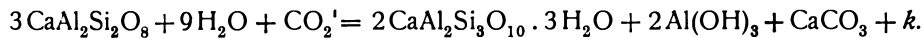
⁶⁾ A. Lacroix, Min. de France 3, 365 (1901).

⁷⁾ Ch. R. van Hise, Treatise on metamorphism, Washington 1904, 235 ff.; Bull. geol. Surv. U.S. Monographie Nr. 47.

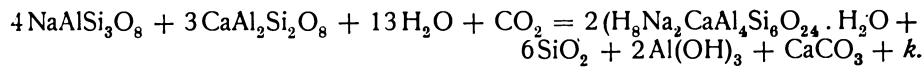
Aus Plagioklasen unter Bildung von Heulandit ($k_1 = 37,14\%$; $k_2 = 43,50\%$; $k_3 = 46,76\%$):



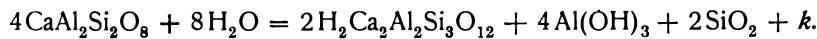
Aus Anorthit unter Bildung von Skolezit ($k = 35,23\%$):



Aus Plagioklas unter Bildung von Mesolith ($k = 24,96\%$):



Aus Anorthit mit Bildung von Prehnit ($k = 14,85\%$):



Aus Anorthit unter Bildung von Zoisit ($k = 4,58\%$):



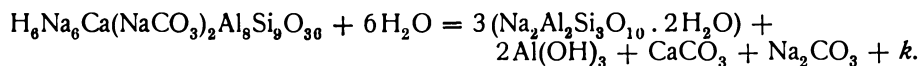
Aus Nephelin unter Bildung von Natrolith ($k = 24,46\%$):



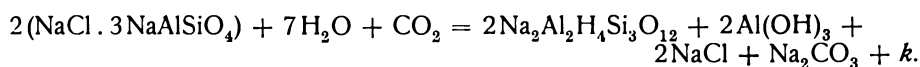
Unter Bildung von Analcim lautet die Formel ($k = 19,68\%$):



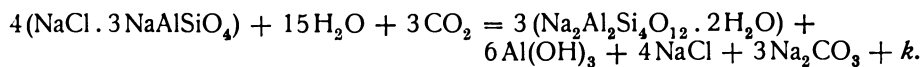
Aus Cancrinit unter Natrolithbildung ($k = 8,64\%$):



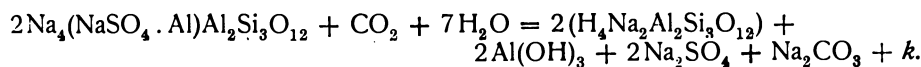
Aus Sodalith unter Bildung von Natrolith ($k = 6,52\%$):



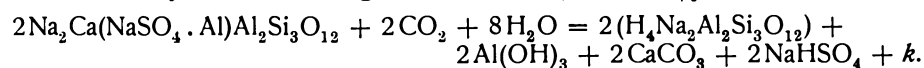
Unter Bildung von Analcim ($k = 10,11\%$):



Aus Nosean unter Bildung von Natrolith ($k = 16,44\%$):

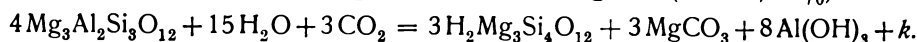


Aus Hauyn unter Bildung von Natrolith ($k = 4,99\%$):

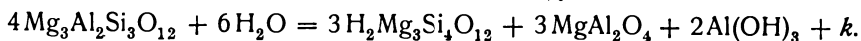


Ähnlich verlaufen die Gleichungen für Hydrargillitbildung aus Nosean und Hauyn unter Bildung von Stilbit und Cholasit.

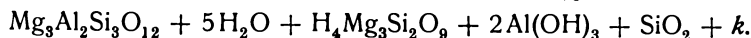
Aus Pyrop unter Bildung von Talk und Magnesit ($k = 75,91\%$):



Spinell an Stelle von Magnesit ($k = 36,84\%$):

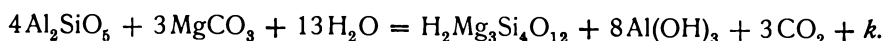


Aus Pyrop unter Bildung von Serpentin ($k = 81,61\%$):



Ähnliche Gleichungen ergeben sich aus Skapolith (Meionit) unter Bildung von Epidot.

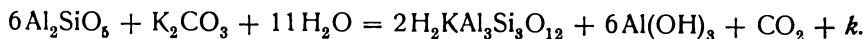
Aus Andalusit (Disthen, Sillimanit) unter Bildung von Talk ($k = 32,37\%$ für Andalusit):



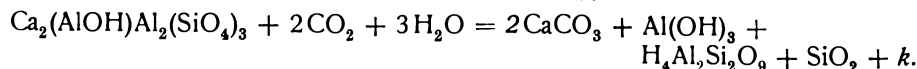
Unter Kaolinbildung ($k = 3,15\%$ für Andalusit):



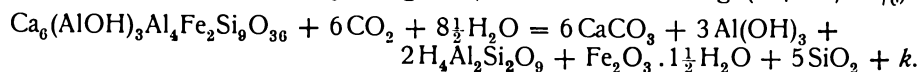
Unter Muscovitbildung ($k = 9,55\%$ für Andalusit):



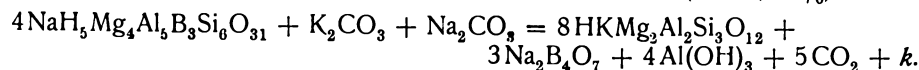
Aus Zoisit unter Kaolinbildung ($k = 66,22\%$):



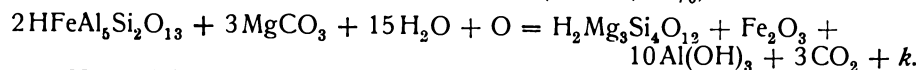
An Stelle von Zoisit Epidot gesetzt, lautet die Gleichung ($k = 69,08\%$):



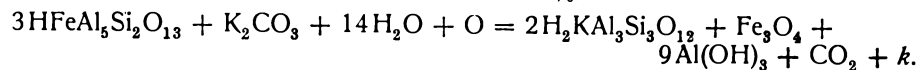
Aus Turmalin unter Bildung von Biotit und Borax ($k = 3,96\%$):



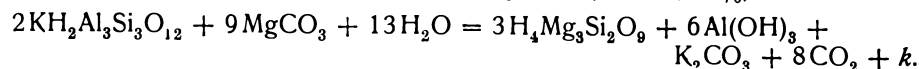
Aus Staurolith unter Bildung von Talk ($k = 44,02\%$):



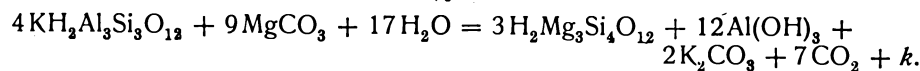
Unter Bildung von Muscovit ($k = 68,08\%$):



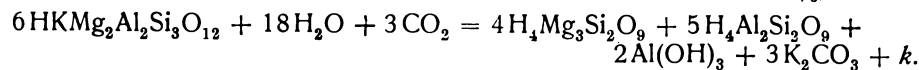
Aus Muscovit unter Bildung von Serpentin ($k = 16,56\%$):



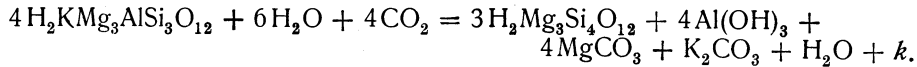
Unter Talkbildung ($k = 25,23\%$):



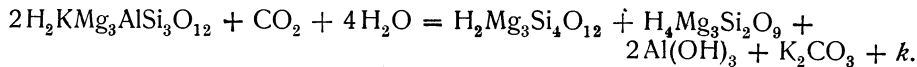
Aus Biotit unter Bildung von Serpentin und Talk ($k = 14,26\%$):



Aus Phlogopit unter Bildung von Talk ($k = 7,79\%$); Diaspor an Stelle von Hydrargillit ($k = 18,27\%$):



Unter Bildung von Talk und Serpentin ($k = 5,23\%$):



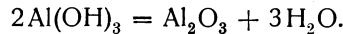
Umwandlung.

Für die Umwandlung des Hydrargillits gab Ch. R. van Hise¹⁾ folgende Übersicht über mögliche Fälle:

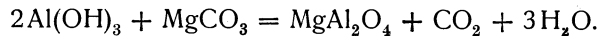
Aus Hydrargillit wird Diaspor mit Volumabnahme von 46,82%:



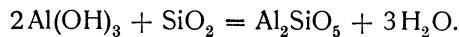
Aus Hydrargillit wird Korund unter 61,81% Volumabnahme:



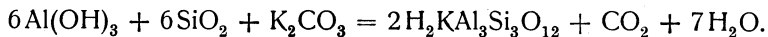
Aus Hydrargillit und Magnesit wird unter 60,12% Volumabnahme Spinell:



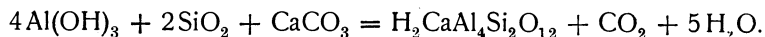
Aus Hydrargillit und Quarz wird Sillimanit oder Disthen unter Volumabnahme von 43,68 und 49,61%:



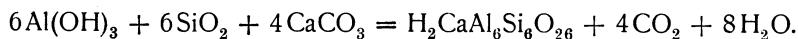
Aus Hydrargillit, Kieselsäure (Quarz) und Kaliumcarbonat wird Muscovit, wobei sich eine Volumabnahme von 64,99% ergibt:



Aus Hydrargillit, Kieselsäure (Quarz) und Calciumcarbonat (Calcit) wird unter einer Volumabnahme von 38,92% Margarit:



Aus den gleichen Komponenten und unter Volumabnahme von 43,06% wird Zoisit:



Kolloide Tonerde.

Den durch Ammoniak gefällten Niederschlag untersuchten u. a. Krämer und J. M. van Bemmelen. Es bildet sich bei der Fällung mit Ammoniak kolloide, in Wasser nur sehr schwer lösliche Tonerde. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium erhielt Krämer²⁾ 34,47% H₂O, also genau die Al(OH)₃ entsprechende (34,39%) Menge H₂O. Sehr eingehend hat J. M. van Bemmelen³⁾ diese Niederschläge untersucht. 1. Gallerte, aus Aluminiumchloridlösung durch NH₃ gefällt, durch längeres Waschen gereinigt und an der Luft

¹⁾ Ch. R. van Hise, l. c. S. 383.

²⁾ Krämer, Archiv f. Pharmazie 79, 268.

³⁾ J. M. van Bemmelen, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 7, 75; Jahresberichte ü. d. Fortschritte d. Chem. etc. für 1888 1, I, 279 (1891).

getrocknet. 2. Aus sehr verdünnter Lösung (1 g Al_2O_3 auf 1000 g H_2O) in gleicher Weiser gefällt, rasch gewaschen an der Luft getrocknet. Nach oberflächlichem Trocknen entsprach diese Tonerde $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$. 3. Durch Kochen von 1 während 24 Stunden in viel Wasser. 4. Durch Liegen von 1 unter Wasser in der Zeit von 6 Monaten und dann Trocknen an der Luft. Die Zusammensetzung aller 4 Präparate, die vollständig an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet worden waren, ergab:

für 1 = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,45\text{H}_2\text{O}$, für 2 = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$, für 3 u. 4 = $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}$.

Die Zusammensetzung war also gleich. Sie haben aber über Schwefelsäure bei 15° und zwischen 140 und 300° verschiedene Wasserabgabe und verschiedene Wasseraufnahme in mit Wasserdampf gesättigtem Raume. Zwischen 250 und 300° tritt aber ein ziemlich gleichmäßiger Wasserverlust ein, nach welchem alle Präparate übereinstimmend der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprachen. Der Verlust stieg im Intervall von 15 — 300° vollständig gleichmäßig an, ohne daß die Dehydrationskurve für das Vorhandensein eines bestimmten intermediären Hydrates sprach. Nur die Gallerte 4 entsprach, nachdem sie ein halbes Jahr unter Wasser gelegen war, der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und zeigte ziemliche Beständigkeit. Für ein Hydrat mit $2\text{H}_2\text{O}$ wurde nicht das mindeste Anzeichen gefunden. Das aus 4 erhaltene Hydrat mit $3\text{H}_2\text{O}$ war nicht mehr in HNO_3 und HCl löslich. Über dieses Kolloid siehe auch bei W: Russ.¹⁾

Wasserlösliches Tonerdegel von der chemischen Zusammensetzung des Hydrargillits hat u. a. H. W. Fischer²⁾ untersucht. Er fand, daß eine AlCl_3 -Lösung ausgefälltes $\text{Al}(\text{OH})_3$, wenn man es bei $61,3^\circ$ in Wasser aufschlämmt, in großen Mengen auflöst. Auch nach längerem Stehen bildet sich kein Niederschlag aus dieser Lösung, erst Schütteln mit sehr fein verteiltem Bariumsulfat bewirkt allmähliches Ausfallen, doch bleibt stets ein Überschuß an $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Lösung; das $\text{Al}(\text{OH})_3$ befindet sich in diesen Lösungen zum weitaus größeren Teil nicht chemisch gebunden, sondern in kolloidem Zustand.

Über Aluminiumhydroxydgel der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$, gefällt durch Ammoniumchlorid, siehe bei C. Renz.³⁾

Bauxit und Laterit.

Von E. Dittler (Wien).

Synonyma: Beauzit, Bauxit, Wocheinit, Cliachit, Bauxitit, Laterit von later (Ziegel), Sporogelit.

Der Name Bauxit (Beauzit) stammt von Pierre Berthier, von P. A. Dufrénoy früher mit Hydrargillit zusammen genannt und erst von St. Claire H. Deville richtig angewendet auf Gemenge von Tonerdehydrat mit Eisenoxyd, wie sie im Jahre 1821 zum erstenmal in Les Beaux in Südfrankreich gefunden wurden.

¹⁾ W. Russ, Z. anorg. Chem. **41**, 216 (1904).

²⁾ H. W. Fischer, Z. anorg. Chem. **40**, 46 (1904).

³⁾ C. Renz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2751 (1903).

Der Name Wocheinit wurde zum erstenmal 1866 für einen Bauxit aus der Umgebung des Wocheiner Sees angewendet.

Der Name Kljakit wurde Bauxiten des dalmatinischen Karstes gegeben.

Analysenzusammenstellung und Formel.

Sämtliche im folgenden angeführte Analysen beziehen sich auf Gemenge verschiedener Tonerdehydrate mit Eisenoxyhydraten, Limonit und Kaolin; sie beziehen sich also auf Bauxit im weiteren Sinne. Als Grundlage und zur Beurteilung des Reinheitsgrades sei die theoretische Zusammensetzung der drei Tonerdehydrate vorerst angeführt:

	I.	II.
Theor.	Al_2O_3 . . . 85,01	Al_2O_3 . . . 73,93
	$1\text{H}_2\text{O}$. . . 14,99	$2\text{H}_2\text{O}$. . . 26,07
	III.	
	Al_2O_3 . . . 65,41	
	$3\text{H}_2\text{O}$. . . 34,59	

Neben Diaspor und Hydrargillit, die beide kristallinisch sind, kommen im Bauxit unzweifelhaft kolloide Tonerdehydrate mit unbestimmtem Wassergehalt vor, oft stark gemischt mit kolloidem Eisenoxyhydrat, Ton, Kaolin, Sand und Brauneisenerz.

Die früher für den Bauxit aufgestellte Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kommt heute nicht mehr in Betracht. Die Auffassung des Bauxites als selbständiges Mineral¹⁾ ist insbesondere durch G. Tschermak, F. Klockmann, M. Bauer und C. Doelter gebrochen worden.²⁾ A. Lacroix³⁾ erkannte an französischen Bauxiten, daß sie zum Teil vollständig isotrop und kolloidal sind und Gemenge darstellen zwischen Diaspor, Hydrargillit (Gibbsit) und kolloiden Substanzen, welche C. Doelter und E. Dittler⁴⁾ mit Hilfe kolloidchemischer Methoden (Anfärbbarkeit, Säurelöslichkeit) zu isolieren trachteten. Letztere bezeichnen mit dem Namen Bauxitit nur die isotropen und kolloiden Ton- und Eisenoxyhydrate, wie sie in jedem Bauxitgestein unter dem Mikroskop mehr oder weniger scharf zu beobachten sind. Dieser Name wird daher speziell auf gewisse Bauxite anzuwenden sein, wie etwa auf den von Pierre Berthier analysierten kieselsäurefreien Bauxit in Analyse Nr. 67. In diesem Sinne ist Bauxitit ein Mineral von ausgesprochen kolloidem Charakter, während der weitere Begriff Bauxit die oben erwähnten Gemenge umfassen soll.

Gewöhnlich bemerkt man unter dem Mikroskop ein sehr feinerdiges wie dichter Ton erscheinendes Gemenge der reinen Kolloids substanz mit Stoffen verschiedener Art, namentlich mit anderen Gelen (Limonit, Polianit, Opal), winzigen Schüppchen von Hydrargillit, Kaolin, Quarzsand usw. Inwieweit man es hierbei mit Gelen oder wirklichen Hydraten zu tun hat, hängt von verschiedenen physikalischen und chemischen Umständen ab.

¹⁾ K. Hausmann, Min. 350, 1847. — E. S. Dana, Min. 251, 1892; Z. Kryst. Tab. Übers. 48, 1898. — Naumann-Zirkel, Min. 501, 1907.

²⁾ G. Tschermak, Min. 436, 1905; 472, 1915. — F. Klockmann, Min. 368, 1903 und M. Bauer, Min. 569, 1904.

³⁾ A. Lacroix, Min. France 3, 342 (1901).

⁴⁾ C. Doelter u. E. Dittler, Zur Nomenklatur der Tonerdehydrate, ZB. Min. etc. 1912, 104.

J. M. van Bemmelen¹⁾ fand, daß der Wassergehalt der kolloiden Hydrate des Aluminium- und Eisenoxyds abhängig ist von der Tension des Wasserdampfes der Umgebung; es ist sehr wahrscheinlich, daß die kolloiden Hydrate unter bestimmten Bedingungen in wirkliche Hydrate übergehen.

Je nach dem Alter der ursprünglich gelartig abgeschiedenen Körper wird man es mit Kolloiden verschiedenen Wassergehaltes zu tun haben, die sich Farbstoffen gegenüber verschieden verhalten. Das kolloide Tonerdehydrat kann sich im Laufe der Zeit in kristalline Modifikationen, wie etwa Diaspor und Hydrargillit umwandeln. Dem Bauxit nahe verwandt und von diesem Gestein nicht scharf zu trennen ist der Laterit.²⁾

Bei der Durchsicht der Analysen erkennt man kontinuierliche Übergänge von fast eisenfreiem rein weißem Bauxit bis zu dunkelrotem, sehr eisenreichem Laterit.

Die Analysen sind nicht wie gewöhnlich nach geographischen Gesichtspunkten, sondern nach dem Grade der Reinheit, also nach aufsteigendem Aluminiumoxyd Gehalt geordnet, damit der allmähliche Übergang von Laterit zu Bauxit deutlicher erkennbar wird.

Die Bauxit- und Lateritanalysen schwanken in ihrem Aluminiumoxyd- und Eisenoxyd Gehalt in den weitesten Grenzen; der Aluminiumoxyd Gehalt wechselt zwischen 9—78%, der Eisenoxyd Gehalt zwischen 0,1—58%; außer Tonerde, Eisenoxyd und Wasser finden sich noch Kieselsäure von 0,05 bis durchschnittlich 10%, doch gibt es, allerdings selten, auch vollständig kieselsäurefreie Bauxite; geht der Kieselsäure Gehalt über 20% hinaus, so ist meist Quarz mechanisch beigemischt. In größerer Menge und regelmäßig findet sich ferner Titansäure bis 12%, während Kalk, Magnesia und Alkalien zurücktreten.

V₂O₅, Cr₂O₃, MnO, P₂O₅, SO₃ und CO₂ sind selten. Organische Stoffe finden sich häufiger.

Ein neues Element im Bauxit vermutete R. S. Bayer.³⁾ Doch ist darüber nichts Näheres bekannt geworden.

Der Kieselsäure Gehalt rührt meist von mechanisch beigemengtem Quarz und vielleicht auch anderen Formen der Kieselsäure (Diatomeenerde, gelartige Kieselsäure) her. P₂O₅, CaO und SO₃ stammen wohl aus Apatit, Kalzit, Gips und Anhydrit, welche Minerale im unlöslichen Rückstandes besonders der Terra rossa angetroffen werden.⁴⁾

Ebenso stammt Vd von Vanadinmineralien, Ti von Titanmineralien.

Am Anfang der Reihe stehen Laterit-, am Ende der Reihe Bauxitanalysen. In vielen Analysen, besonders nichttropischer Fundorte, ist der hohe Eisenoxyd Gehalt auf beigemengte Brauneisenerze oder Toneisensteine zurückzuführen.

Wo Analysenzahlen für CaO und die Alkalioxyde fehlen, sind die Analysen meist nicht vollständig; gewöhnlich beschränken sich die Analytiker auf die Bestimmung von Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ und H₂O, was natürlich einen Übelstand bedeutet.⁵⁾

¹⁾ J. M. van Bemmelen, Ref. in Z. Kryst. 24, 426 (1895); Journ. prakt. Chem. 154, 497 (1892).

²⁾ M. Bauer, N. JB. Min. etc. Festband 33, 1907 und 1898, II, 165. — Auch F. Cornu betonte den Gelcharakter der isotropen Bauxitsubstanz. — F. Cornu u. M. Lazarevič, Koll.-Z. 4, 295 (1909).

³⁾ R. S. Bayer, Ch. N. 71, 128 (1895).

⁴⁾ F. Tučan, Zur Bauxitfrage, ZB. Min. etc. 1913, 65.

⁵⁾ Die neuesten Analysen französischer Bauxite konnten nicht aufgenommen werden, weil A. Lacroix ein diesbezügliches Schreiben unbeantwortet ließ.

	1.	2.	3.	4.	5.	6
MgO . . .	0,65	—	—	—	Spur	—
CaO . . .	0,77	—	—	—	Spur	—
Al ₂ O ₃ . . .	9,05	11,40	12,40	16,95	17,97	22,73
Fe ₂ O ₃ . . .	50,06	42,90	58,02	12,46	55,94	8,98
SiO ₂ . . .	17,45	6,60	10,40	61,30	14,89	57,68
TiO ₂ . . .	—	—	—	Spur	—	—
P ₂ O ₅ . . .	2,47	—	—	—	—	—
H ₂ O . . .	19,22	12,90	15,40	6,40	11,03	10,60
	99,67	99,80	101,64	99,75	99,83	99,29

1. Wochein (Krain); anal. W. Henatsch, Z. Kryst. **4**, 642 (1880).
2. 26,00 Unlös. Surinam; anal. J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. **42**, 310 (1904).
3. 5,42 Ton. Gabun; anal. O. Lenz u. C. v. John, Verh. geol. R.A. **16**, 351 (1878).
4. 6,40 als Glühverlust, Spuren MnO und ZrO₂. Bistrica, Wochein (Krain); anal. F. Tučan, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **34**, 401 (1912).
5. Surinam; anal. Du Bois, Tsch. min. Mit. N. F. **22**, 37 ff. (1903).
6. 57,68 als Quarz. Surinam; anal. Du Bois, Tsch. min. Mit. N. F. **22**, 37 (1903).

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
K ₂ O . . .	—	—	—	—	0,30	—
MgO . . .	Spur	—	1,10	—	0,29	—
CaO . . .	0,59	6,40	1,04	0,18	—	0,30
Al ₂ O ₃ . . .	24,04	24,54	25,33	25,69	25,78	26,00
Fe ₂ O ₃ . . .	8,19	20,09	37,99	38,23	27,48	3,80
SiO ₂ . . .	58,03	27,32	19,39	23,53	27,28	56,10
TiO ₂ . . .	—	Spur	—	—	4,61	—
P ₂ O ₅ . . .	—	—	—	—	0,09	—
H ₂ O . . .	9,45	18,77	14,65	12,30	14,06	13,90
	100,26	99,83	99,50	99,93	99,89	100,10

7. SiO₂ als Quarz. Surinam; anal. Du Bois, Tsch. min. Mit. N. F. **22**, 37 (1903).
8. MnO Spur. Kljake (Dalmatien); anal. F. Tučan, loc. cit. bei Anal. 4.
9. Wochein (Krain); anal. W. Henatsch, V. v. Zepharovich, Lex. **52**, 364 (1873).
10. H₂O als Glühverlust. Grgin brieg (Kroatien); anal. F. Tučan, ZB. Min. etc. **65**, 1913.
11. SiO₂ als Quarz. Yap (Karolinen); anal. E. Kaiser, J. preuß. geol. L.A. **24**, 91 (1903).
12. 58,8% Quarz. Seyschellen; anal. J. M. van Bemmelen, loc. cit. bei Anal. 2.

	13.	14.	15.	16.	17.	18.
MgO . . .	0,20	0,50	0,40	Spur	—	0,50
CaO . . .	0,64	0,50	0,80	6,79	Spur	1,03
Al ₂ O ₃ . . .	26,27	26,50	27,90	29,05	29,49	29,84
Fe ₂ O ₃ . . .	56,01	11,60	17,80	16,24	4,64	34,23
SiO ₂ . . .	0,90	17,40	26,80	30,47	52,06	19,13
TiO ₂ . . .	1,59	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅ . . .	—	—	—	—	—	0,78
H ₂ O . . .	14,39	14,60	15,60	17,14	14,40	14,08
	100,00	99,50	99,70	99,69	100,59	99,59

13. Satara (Ostindien); anal. H. u. F. J. Warth, Geol. Mag. **10**, 154 (1903).
 14. 28,90 Unlös. Sillimanit, Cyanit, Zirkon, Titaneisen, Feldspat, Quarz. Surinam; anal. J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. **42**, 310 (1904).
 15. 10,40 Unlös. Wie Analyse 14.
 16. MnO Spur. Hvar (Milna) Dalmatien; anal. M. Krmpotič, loc. cit. bei Analyse 4.
 17. 52,06 nur Quarz. Seyschellen; anal. K. Busz, N. JB. Min. etc. 1898, II, 200, 201, 207.
 18. Wochein (Krain); anal. W. Henatsch, V. v. Zepharovich, Lex. **52**, 364 (1873)

	19.	20.	21.	22.	23.	24.
MgO . . .	0,20	Spur	Spur	0,50	—	Spur
CaO . . .	0,50	—	0,16	—	—	0,52
Al ₂ O ₃ . . .	30,40	30,86	31,14	31,20	31,37	32,65
Fe ₂ O ₃ . . .	35,70	51,25	35,54	34,60	40,18	47,27
SiO ₂ . . .	8,50	5,97	13,74	7,60	2,16	3,56
TiO ₂ . . .	—	0,10	4,33	—	2,01	0,13
H ₂ O . . .	19,00	11,82	15,40	19,20	24,18	15,87
	100,40	100,00	100,31	100,10	99,90	100,00

19. 6,10 Unlös. Surinam; anal. J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. **42**, 310 (1904).
 20. Incl. 1,77 Quarz, pisolithische Struktur. Darling Ranges, Westaustralien; anal. F. J. Warth, N. JB. Min. etc. Festschr. **82** (1907).
 21. Darling Ranges (Westaustralien), limonitisch; anal. M. Bauer, N. JB. Min. etc. 1898, II, 200, 201, 207.
 22. 7,00 Unlös. Surinam; anal. J. M. van Bemmelen, wie Anal. 19.
 23. Golf Pavilion (Ostindien); anal. T. H. Holland, N. JB. Min. etc. 1906, II, 332.
 24. Puha (Ostindien); anal. H. Warth u. F. J. Warth, N. JB. Min. etc. **2**, 332 (1906).

	25.	26.	27.	28.	29.	30.
Na ₂ O . . .	—	—	0,69	—	—	—
K ₂ O . . .	—	—	0,06	—	—	—
MgO . . .	0,37	—	—	—	—	—
CaO . . .	0,19	0,40	0,89	0,89	—	0,77
Al ₂ O ₃ . . .	35,25	35,38	37,60	38,24	38,28	38,37
Fe ₂ O ₃ . . .	29,34	34,37	3,00	0,51	37,88	19,85
SiO ₂ . . .	6,36	10,75	45,20	44,48	3,14	33,00
TiO ₂ . . .	—	0,10	—	1,20	—	Spur
CO ₂ . . .	—	—	—	0,75	—	—
H ₂ O . . .	24,31	19,00	13,54	0,75	20,77	8,11
	100,07	100,00	100,98	100,05	100,00	100,10

25. 4,25% Titaneisen, Augit, Feldspatkörnchen. Madagaskar; anal. M. Bauer; N. JB. Min. etc. Festschr. 44 u. ff. (1907).
 26. Nilgiris (Ostindien); anal. H. u. F. J. Warth, Geol. Mag. **10**, 154 (1903).
 27. Arkansas, Little Rock, aus Syenit entstanden; anal. C. W. Hayes, Z. Kryst. **31**, 298 (1908).
 28. Skočaj (Kroatien); anal. F. Tučan, ZB. Min. etc. 1913, 67.
 29. Nilgiris (Ostindien), wie Analyse 26.
 30. 8,11 als Glühverlust. Mazin (Kroatien); anal. M. Krmpotič u. M. Kišpatič, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **34**, 513 (1912).

	31.	32.	33.	34.	35.	36.
MgO	0,63	—	Spur	Spur	0,60	—
CaO	1,46	—	8,24	0,03	—	—
Al ₂ O ₃	40,99	41,00	41,13	42,37	42,60	43,20
Fe ₂ O ₃	10,13	25,25	24,81	13,04	27,00	7,25
SiO ₂	24,04	10,25	6,28	6,98	4,50	34,40
TiO ₂	—	2,53	2,70	—	—	—
P ₂ O ₅	1,50	Spur	—	—	—	—
H ₂ O	20,82	21,08	17,31	21,78	25,10	15,15
	99,57	100,11	100,47	99,99	99,80	100,00

31. Mühlbach (Gr. Hessen); anal. W. Henatsch, Z. Kryst. 4, 642 (1880).

32. Jacksonville (Alabama), rot; anal. W. F. Hillebrand, Z. Kryst. 24, 284 (1902).

33. Lecce dei Marsi (Italien); anal. G. d'Achiardi, Z. Kryst. 41, 261 (1906).

34. Madagaskar; anal. M. Bauer, N. JB. Min. etc. Festschr. 44 u. ff., 1907.

35. 3,30% Quarz. Seyschellen; anal. J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. 42, 311 (1904).

36. Moitessier (Frankreich); anal. A. Lacroix, Min. de France (1901).

	37.	38.	39.	40.	41.	42.
δ	—	—	—	—	2,56	—
MgO	0,09	Spur	Spur	—	Spur	—
CaO	0,25	0,70	0,25	0,86	Spur	—
Al ₂ O ₃	43,38	43,41	43,42	43,83	44,66	44,81
Fe ₂ O ₃	16,64	35,53	33,02	26,61	19,08	1,37
SiO ₂	4,70	5,98	9,81	0,37	5,96	33,94
TiO ₂	—	1,39	1,86	0,45	3,10	2,00
SO ₃	—	0,14	—	—	0,18	—
H ₂ O	21,48	12,70	12,44	23,88	27,02	17,88
	99,91	99,85	100,80	100,00	100,00	100,00

37. 13,37 Unlös. Madagaskar; anal. M. Bauer, N. JB. Min. etc. Festschrift 44 ff., 1907.

38. Lecce dei Marsi (Italien); anal. G. d'Achiardi, Z. Kryst. 41, 261 (1906).

39. Pescina (Italien); wie Analyse 38.

40. Satara (Ostindien); anal. H. u. F. J. Warth, Geol. Mag. 10, 154 (1903).

41. Wogan Hills (Westaustralien), rötlich; anal. M. Bauer, wie Analyse 37.

42. U. S. A. Arkansas; anal. C. W. Hayes, Z. Kryst. 31, 298 (1899).

	43.	44.	45.	46.	47.	48.
δ	—	—	—	—	—	2,44
MgO	—	0,13	1,32	Spur	—	Spur
CaO	—	0,18	—	0,16	—	Spur
Al ₂ O ₃	44,81	44,87	45,77	45,86	46,44	46,70
Fe ₂ O ₃	1,37	17,33	9,30	35,36	22,15	10,02
SiO ₂	33,94	14,17	14,58	3,98	4,89	17,17
TiO ₂	2,00	—	0,52	2,06	—	0,59
H ₂ O	17,88	20,06	28,30	12,78	26,68	25,37
	100,00	100,52	99,79	100,20	100,16	99,85

43. 3,78 Unlös. Madagaskar; anal. M. Bauer, N. JB. Min. etc. Festschr. 44 ff., 1907.

44. Ein Teil von SiO₂ als Quarz. Kodaikanal (Ostindien); anal. T. H. Holland, N. JB. Min. etc. 1906, II, 332.

45. Lecce dei Marsi (Italien); anal. G. d'Achiardi, Z. Kryst. 41, 261 (1906).

46. U. S. A. Arkansas, Little Rock; anal. C. W. Hayes, Z. Kryst. 31, 298 (1899).

47. SiO₂ fast nur als Quarz. Darling Ranges (Westaustralien); anal. M. Bauer, wie Analyse 43.

48. Mazin (Kroatien); anal. Njegovan u. M. Kišpatič, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 34, 513 (1912).

	49.	50.	51.	52.	53.	54.
Na ₂ O . . .	—	—	—	—	—	0,20
K ₂ O . . .	—	—	—	—	—	0,11
MgO . . .	0,41	—	—	—	—	Spur
CaO . . .	0,38	—	1,00	—	—	0,62
Al ₂ O ₃ . . .	47,44	48,13	48,50	48,92	49,00	49,02
Fe ₂ O ₃ . . .	36,37	16,28	21,60	2,14	22,12	12,90
SiO ₂ . . .	2,33	27,36	14,50	21,08	10,68	10,27
TiO ₂ . . .	2,86	Spur	—	2,52	—	—
CO ₂ . . .	—	—	—	—	—	0,26
P ₂ O ₅ . . .	0,02	—	—	Spur	—	0,58
H ₂ O . . .	11,01	8,68	14,00	23,86	18,20	26,81
	100,82	100,45	99,60	98,52	100,00	100,57

49. Lecce dei Marsi (Italien); anal. E. Mattiolo, Z. pr. Geol. 300 (1903).

50. MnO Spur, 8,68 als Glühverlust. Mazin (Kroatien); anal. F. Tučan, loc. cit. Analyse 4.

51. SiO₂ als Chalcedon. Surinam; anal. Du Bois, Tsch. min. Mit. N. F. 22, 1 (1903).

52. Alabama; anal. W. F. Hillebrand, Z. Kryst. 25, 284 (1896).

53. SiO₂ als Quarz (Frankreich); anal. Saintonge, A. Lacroix, Min. de France (1901).

54. Langsdorf (Gr. Hessen); anal. J. Lang, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, 2894 (1884).

	55.	56.	57.	58.	59.	60.
Na ₂ O . . .	—	—	—	—	—	0,17
K ₂ O . . .	—	—	—	—	—	0,09
MgO . . .	—	Spur	—	Spur	—	0,11
CaO . . .	—	0,58	—	1,66	Spur	0,41
Al ₂ O ₃ . . .	49,89	49,97	50,46	50,52	50,61	50,85
Fe ₂ O ₃ . . .	20,11	19,87	23,41	13,09	26,89	14,71
SiO ₂ . . .	3,88	4,61	0,72	2,78	10,29	5,14
TiO ₂ . . .	—	—	0,42	3,08	—	—
CO ₂ . . .	—	—	—	—	—	Spur
P ₂ O ₅ . . .	—	—	—	—	—	0,48
SiO ₂ . . .	25,98	24,54	24,99	27,12	11,29 ¹⁾	28,38
	99,86	99,57	100,00	99,25	99,08	100,34

55. Seyschellen; anal. K. Bucz, M. Bauer, N. JB. Min. etc. 1898, II, 200.

56. Vogelsberg (Gr. Hessen); anal. Will, Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde 22, 314 (1883).

57. Marwara (Ostindien); anal. H. u. F. J. Warth, Geol. Mag. 10, 154 (1903).

58. Vogelsberg (Gr. Hessen); anal. A. Liebrich, Z. Kryst. 23, 296 (1894).

59. MnO Spuren. Grgin brieg (Kroatien); anal. M. Krmpotić u. M. Kišpatič, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 34, 513 (1912).

60. Langsdorf (Gr. Hessen); anal. J. Lang, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, 2894 (1884).

¹⁾ Als Quarz.

	61.	62.	63.	64.	65.	66.
MgO . . .	0,16	—	Spur	0,75	—	—
CaO . . .	0,80	—	Spur	0,80	5,25	—
Al ₂ O ₃ . . .	50,92	51,85	51,02	51,13	51,62	51,90
Fe ₂ O ₃ . . .	15,70	26,82	9,28	27,19	5,51	3,16
SiO ₂ . . .	1,10	0,89	1,98	4,97	0,05	16,76
TiO ₂ . . .	3,20	—	—	2,14	7,51	3,50
H ₂ O . . .	28,60	19,97 ¹⁾	37,72	11,38	30,72	24,86
	100,48	100,74	100,00	100,74	100,66	100,18
	61. Vogelsberg (Gr. Hessen); anal. A. Liebrich, Z. Kryst. 23 , 296 (1894).					
	62. 19,97 Glühverlust, 1,21 MnO. Druš (Dalmatien); anal. F. Tučan u. M. Kišpatič, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 34 , 513 (1912).					
	63. Madagaskar; anal. M. Bauer, N. JB. Min. etc. Festschr. 44 ff., (1907).					
	64. Inkl. 2,38 Korund, Lecce dei Marsi (Italien); anal. C. Formenti, Gazz. chim. It. 32 , I, 453 (1902).					
	65. Rupjhar, Balaghat (Ostindien); anal. T. R. Blyth, T. H. Holland, N. JB. Min. etc. 2 , 332 (1906).					
	66. Arkansas, Little Rock; anal. C. W. Hayes, Z. Kryst. 31 , 298 (1899).					
	67.	68.	69.	70.	71.	72.
MgO . . .	—	—	—	Spur	Spur	—
CaO . . .	—	—	—	1,50	1,75	—
Al ₂ O ₃ . . .	52,00	52,36	52,40	52,50	52,67	52,94
Fe ₂ O ₃ . . .	27,60	0,76	10,44	14,40	7,04	12,29
SiO ₂ . . .	—	3,74	4,21	3,10 ¹⁾	1,26	2,83
TiO ₂ . . .	—	9,70	8,79	—	7,51	3,78
H ₂ O . . .	20,40	33,37	24,45	27,60	29,83	28,40
	100,00	99,93	100,29	99,10	100,06	100,24
	67. Spur Cr ₂ O ₃ . Les Beaux (Frankreich); anal. P. Berthier, Ann. mines 6 , 531 (1821).					
	68. U. S. A., Georgia; anal. T. L. Watson, Z. Kryst. 37 , 79 (1902).					
	69. Wie Analyse 68.					
	70. SiO ₂ als Chalcodon. Surinam; anal. Du Bois, Tsch. min. Mit. N. F. 22 , 1 (1903).					
	71. Katni (Ostindien); anal. T. R. Blyth, N. JB. Min. etc. 1906, II, 332.					
	72. U. S. A., Georgia; anal. E. A. Saylor, Z. Kryst. 37 , 79 (1903).					
	73.	74.	75.	76.	77.	78.
MgO . . .	—	Spur	0,39	—	0,46	0,48
CaO . . .	—	0,62	0,59	—	0,60	0,61
Al ₂ O ₃ . . .	53,09	53,10	53,26	53,40	54,00	54,06
Fe ₂ O ₃ . . .	9,25	10,62	26,74	30,80	26,00	27,70
SiO ₂ . . .	25,15	4,92	3,86	1,40	3,14	3,22
TiO ₂ . . .	—	2,80	2,24	2,70	3,19	2,80
SO ₃ . . .	—	—	0,02	—	0,02	0,02
H ₂ O . . .	13,23	27,80	11,37	11,40	11,36	10,29
	100,72	99,86	100,63	99,70	100,47	100,91
	73. Rudopolje (Kroatien); anal. F. Tučan u. M. Kišpatič, loc. cit. Analyse 4.					
	74. Vogelsberg (Gr. Hessen); anal. A. Liebrich, Z. Kryst. 23 , 296 (1894).					
	75. Inkl. 2,16 Korund. Lecce dei Marsi (Italien); anal. C. Formenti, Gazz. chim. It. 32 , I, 453 (1902).					
	76. Varsonkolyos, Bihargebirge (Ungarn); anal. R. Lachmann, Z. prakt. Geol. 1908, 353.					
	77. Inkl. 1,70 Korund. Lecce dei Marsi (Italien); anal. C. Formenti, Gazz. chim. It. 32 , I, 453 (1902).					
	78. Inkl. 1,73 Korund, wie Analyse 77.					

¹⁾ Als Quarz.

	79.	80.	81.	82.	83.	84.
Na ₂ O	—	—	1,36	—	—	—
K ₂ O	—	—	0,78	—	—	—
MgO	Spur	—	Spur	—	—	—
CaO	0,56	—	Spur	—	0,35	—
Al ₂ O ₃	54,06	54,20	54,24	54,46	54,80	54,82
Fe ₂ O ₃	3,12	4,02	4,26	30,63	13,75	21,38
SiO ₂	25,80 ¹⁾	1,55	10,62	2,48	3,90	12,17
TiO ₂	—	12,21	—	1,17	0,38	—
P ₂ O ₅	—	—	0,04	—	—	—
H ₂ O	16,42	27,93	27,94	11,28	26,82	12,14 ¹⁾
	99,96	99,91	99,24	100,02	100,00	100,51

79. Fast nur Quarz. Seyschellen; anal. K. Busz, M. Bauer, N. JB. Min. etc. 2, 200, 201, 207 (1898).

80. Samnapur (Ostindien); anal. H. H. Hayden u. T. R. Blyth; T. H. Holland, N. JB. Min. etc. 2, 332 (1906).

81. Usambara (Madagaskar); anal. M. Bauer, N. JB. Min. etc. Festschr. 90, 1907.

82. Lecce dei Marsi (Italien); anal. C. Formenti wie Analyse 77.

83. Marwara (Ostindien); anal. H. u. F. J. Warth, Geol. Mag. 10, 154 (1903).

84. 12,14 als Glühverlust. Vratce (Kroatien); anal. F. Tučan u. M. Kišpatič, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 34, 513 (1912).

	85.	86.	87.	88.	89.	90.
MgO	0,25	—	—	—	—	—
CaO	0,58	—	0,20	—	—	—
Al ₂ O ₃	55,01	55,37	55,40	55,59	55,64	55,89
Fe ₂ O ₃	24,29	21,76	24,80	6,08	1,95	19,45
SiO ₂	3,05	0,37	4,80	10,13	10,38	5,11
TiO ₂	2,44	8,51	3,20	—	3,50	—
SO ₃	0,02	—	—	—	—	—
H ₂ O	12,72	13,45	11,60	28,99	27,62	17,39
	100,90	99,91	100,00	100,79	99,09	97,84

85. Inkl. 2,54 Korund. Lecce dei Marsi (Italien); anal. C. Formenti wie Analyse 82.

86. 0,45 ZrO₂. Studeno Vrelo, Županjac (Bosnien); anal. F. Tučan u. M. Kišpatič, loc. cit. Analyse 84.

87. CaCO₃. Bouches du Rhône (Frankreich); anal. St. Claire Deville, Ann. chim. phys. 61, 309 (1861).

88. U.S.A. Arkansas, Little Rock; anal. W. C. Hayes, Z. Kryst. 31, 298 (1899).

89. Wie Analyse 88.

90. Wie Analyse 88 und 89.

	91.	92.	93.	94.	95.	96.
MgO	—	—	—	—	Spur	—
CaO	—	—	0,79	—	0,25	Spur
Al ₂ O ₃	55,89	56,09	56,30	56,44	56,53	56,63
Fe ₂ O ₃	25,69	21,36	13,51	15,29	24,88	28,89
SiO ₂	5,76 } 12,22	— } 14,72	0,86 } 15,83	— } 6,87	— } 3,53	— } —
TiO ₂						
H ₂ O	12,48	11,29	13,05	12,18	11,08	10,42
	99,82	100,96	99,64	100,46	99,61	99,47

91. Pescosolido (Italien); anal. E. Mattiolo, Rass. Min. 18, II, 163 (1903).

92. Glühverlust. Vratce (Kroatien); anal. F. Tučan, M. Kišpatič, loc. cit.

¹⁾ Als Quarz.

93. MnO Spuren, 0,41 ZrO₂, Glühverlust. Skočaj (Kroatien); wie Analyse 92.
 94. 0,79 MnO, Glühverlust. Skočaj (Kroatien); wie Analyse 92 u. 93.
 95. Rocca di Mezzo (Italien); anal. Novarese, Z. prakt. Geol. 300, (1903).
 96. Bihargebirge (Ungarn); anal. J. v. Szádeczky, Z. Kryst. 44, 72 (1907).

	97.	98.	99.	100.	101.	102.
MgO	?	?	—	—	—	—
CaO	?	?	1,80	—	—	0,15
Al ₂ O ₃	56,79	56,89	57,25	57,26	57,33	57,50
Fe ₂ O ₃	26,20	25,98	0,97	1,89	24,68	6,53
SiO ₂	2,98	4,06	13,60	0,99	4,68	} 2,35
TiO ₂	2,21	1,28	—	7,63		
P ₂ O ₅	—	—	1,40	—	—	—
H ₂ O	11,95	12,17	24,38	32,08	12,93	26,94
	100,13	100,38	99,40	99,85	99,62	100,08

97. Lecce dei Marsi (Italien); anal. C. Formenti wie Analyse 75.
 98. Wie Analyse 97.
 99. Wochein (Krain); anal. W. Henatsch, Z. Kryst. 4, 642 (1880).
 100. U.S.A. Georgia mit Pisolith; anal. T. L. Watson, Z. Kryst. 37, 79 (1902).
 101. Lirital (Italien); anal. E. Mattiolo bei B. Lotti, Z. Kryst. 41, 279 (1906).
 102. Rewah (Ostindien); H. u. F. J. Warth, Geol. Mag. 10, 154 (1903).

	103.	104.	105.	106.	107.	108.
δ	—	3,19	—	—	—	—
MgO	0,39	—	—	?	—	0,20
CaO	0,20	—	0,40	?	—	0,65
Al ₂ O ₃	57,52	57,56	57,60	57,60	57,62	58,02
Fe ₂ O ₃	21,68	25,00	25,30	26,55	1,83	8,80
SiO ₂	2,85	—	2,80	2,79	11,48	6,30
TiO ₂	2,55	—	3,10	1,27	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0,25
SO ₃	—	—	—	—	—	0,49
H ₂ O	13,30	16,77	10,80	11,71	28,63	25,20
	99,95	99,33	100,00	99,92	99,56	99,91

103. Inkl. 1,46 Korund. Lecce dei Marsi (Italien); anal. C. Formenti wie An. 97.
 104. Novigrad (Dalmatien), sog. Kliachit; anal. A. Breithaupt, Min. 3, 896 (1847).
 105. Spur V₂O₅. Provence, les Beaux (Frankreich); anal. St. Claire Deville, Ann. chim. phys. 61, 309 (1861).
 106. Lecce dei Marsi (Italien), oolithisch; anal. G. Aichino, Rassegna Mineraria 15, 15—18 (1902); Z. Kryst. 40, 296 (1904).
 107. U.S.A. Arkansas, Little Rock; anal. C. W. Hayes, Z. Kryst. 31, 298 (1899).
 108. Wochein (Krain); anal. W. Voss, Min. Krains 49 (1895).

	109.	110.	111.	112.	113.	114.
δ	2,59	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	0,37	—
CaO	0,45	—	—	—	0,30	—
Al ₂ O ₃	58,23	58,40	58,60	58,62	58,85	58,91
Fe ₂ O ₃	5,48	24,12	9,11	1,59	18,62	1,87
SiO ₂	2,01	2,52	3,34	4,29	7,91	} 3,34
TiO ₂	6,49	1,27	—	3,79		
H ₂ O	28,10	13,11	28,63	31,44	13,27	31,59
	100,76	100,13	99,68	99,73	99,32	99,89

109. Sirgenjah (Ostindien); anal. H. u. F. J. Warth, Geol. Mag. **10**, 154 (1903).
 110. Inkl. 0,71 FeO. Pescosolido (Italien); anal. E. Mattiolo, Rass. Min. **18**, 163 (1903).
 111. U.S.A. Arkansas, Little Rock; anal. W. C. Hayes, Z. Kryst. **31**, 298 (1899).
 112. U.S.A. Georgia; anal. J. R. Gibbons, Z. Kryst. **37**, 79 (1903).
 113. Pietraraja (Italien); wie Analyse 110, Z. prakt. Geol. **300**, 1903.
 114. U.S.A. Georgia; anal. J. H. Hawkins, Z. Kryst. **37**, 79 (1903).

	115.	116.	117.	118.	119.	120.
CaO . . .	—	—	0,53	0,30	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	59,27	59,66	60,36	60,53	60,86	60,99
Fe ₂ O ₃ . . .	24,36	23,66	16,73	16,87	1,00	17,62
SiO ₂ . . .	0,87	1,49	9,98	10,14	4,61	8,04
TiO ₂ . . .	—	3,12	Spur	Spur	—	—
H ₂ O . . .	15,93	11,81	12,56	12,56	33,42	11,78
	100,43	99,74	100,16	100,40	99,89	99,50

115. Moseč (Dalmatien); anal. F. Tučan, M. Kišpatič, loc. cit.
 116. Varsonkolyos, Bihargebirge (Ungarn); anal. R. Lachmann, Z. prakt. Geol. **353** (1908).
 117. MnO Spur. Rudopolje (Kroatien); anal. F. Tučan, M. Kišpatič, loc. cit.
 118. Wie Analyse 117, MnO Spur.
 119. 3,32% Quarz. Madagaskar; anal. K. Busz, M. Bauer, N. JB. Min. etc. Festschr. **44** uff. (1907).
 120. MnO 1,07. Vratce (Kroatien); anal. F. Tučan, M. Kišpatič, loc. cit.

	121.	122.	123.	124.	125.	126.
K ₂ O . . .	—	—	—	—	—	0,22
MgO . . .	0,50	—	—	—	—	—
CaO . . .	0,99	—	Spur	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	61,29	61,67	61,79	61,92	62,05	62,79
Fe ₂ O ₃ . . .	2,12	0,38	25,29	0,82	1,66	1,80
SiO ₂ . . .	9,04	4,77	3,76	2,68	2,00	20,97
TiO ₂ . . .	—	2,95	0,61	3,54	3,50	—
P ₂ O ₅ . . .	1,30	—	—	—	—	—
H ₂ O . . .	24,29	29,85	8,39	30,61	30,31	14,17
	99,53	99,62	99,84	99,57	99,52	99,95

121. Wochein (Krain); anal. W. Henatsch, Z. Kryst. **4**, 642 (1880).
 122. U.S.A. Georgia; anal. E. A. Saylor, Z. Kryst. **37**, 79 (1903).
 123. Bihargebirge (Ungarn); anal. J. v. Szádeczky, Z. Kryst. **44**, 72 (1907).
 124. U.S.A. Georgia; anal. T. L. Watson, Z. Kryst. **37**, 79 (1903).
 125. U.S.A. Arkansas; anal. C. W. Hayes, Z. Kryst. **31**, 298 (1899).
 126. Rudopolje (Kroatien); anal. F. Tučan u. M. Kišpatič, loc. cit.

	127.	128.	129.	130.	131.	132.
δ	—	—	—	—	2,55	—
MgO . . .	—	—	—	—	0,38	—
CaO . . .	—	1,00	—	—	0,85	—
Al ₂ O ₃ . . .	63,14	63,27	63,30	63,60	64,24	64,34
Fe ₂ O ₃ . . .		20,34	10,50	0,28	2,40	
SiO ₂ . . .	19,32	1,54	7,00	6,43	6,29	4,68
TiO ₂ . . .	—	3,07	—	1,95	—	0,95
P ₂ O ₅ . . .	—	—	—	—	0,46	—
SO ₃ . . .	—	—	—	—	0,20	—
H ₂ O . . .	16,81	11,62	17,60	27,71	25,74	31,58
	99,27	99,84	99,40	99,97	100,56	101,55

127. Giriliguma (Ostindien); anal. T. H. Holland, N. JB. Min. etc. 1906, II, 332.
 128. Varsonkolyos (Ungarn); anal. R. Lachmann, Z. prakt. Geol. 357 (1908).
 129. Alles Chalcedon. Surinam; anal. Du Bois, Tsch. min. Mit. 22, 1 (1903).
 130. U.S.A. Georgia; anal. T. L. Watson, Z. Kryst. 37, 79 (1903).
 131. Wochein (Krain); anal. V. v. Zepharovich, Lex. 52, 364 (1873).
 132. Fe₂O₃ sehr wenig. Fort Hamilton (Ostindien); anal. T. H. Holland, M. Bauer, N. JB. Min. etc. 1906, II, 32.

	133.	134.	135.	136.	137.	138.
δ	2,39	—	—	—	—	—
MgO	0,02	—	—	Spur	—	—
CaO	0,04	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	64,64	64,91	65,00	65,48	66,02	66,50
Fe ₂ O ₃	6,21	0,28	17,60	3,77	14,82	2,10
SiO ₂	1,79	0,62	1,90	0,38	6,30	15,80
TiO ₂	3,30	1,05	1,50	11,61	—	1,20
H ₂ O	24,00	33,53	14,00	19,38	12,70	15,20
	100,00	100,39	100,00	100,62	99,84	100,80

133. Palamow (Ostindien); anal. H. u. F. J. Warth, Geol. Mag. 10, 154 (1903).
 134. U.S.A. Georgia, pisolithisch; anal. T. L. Watson, Z. Kryst. 37, 79 (1903).
 135. Hérault (Frankreich); anal. A. Lacroix, Min. France 3, 343 (1901).
 136. Katni Jubulporedistrikt (Ostindien), pisolithisch; anal. T. R. Blyth, N. JB. Min. etc. 2, 332 (1906).
 137. 12,70 Glühverlust. Rudopolje (Kroatien); anal. F. Tučan, M. Kišpatič, loc. cit. Analyse 30.
 138. Wie Analyse 135.

	139.	140.	141.	142.	143.	144.
CaO	—	0,36	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	66,68	67,88	69,30	76,01	76,90	78,10
Fe ₂ O ₃	15,01	4,09	12,90	13,90	0,10	1,02
SiO ₂	6,33	0,93	0,30	—	2,20	5,78
TiO ₂	—	1,04	3,40	—	4,00	—
H ₂ O	12,71	26,47	14,10	10,44	15,80	15,10
	100,73	100,77	100,00	100,35	99,00	100,00

139. 12,71 Glühverlust. Rudopolje (Kroatien); anal. F. Tučan, M. Kišpatič, loc. cit.
 140. Kolohandi (Ostindien); anal. H. u. F. J. Warth, Geol. Mag. 10, 154 (1903).
 141. Provence, les Beaux (Frankreich); anal. St. Claire Deville, Ann. chim. phys. 61, 309 (1861).
 142. Bihargebirge (Ungarn); anal. J. v. Szádezky, Z. Kryst. 44, 72 (1907).
 143. Hérault (Frankreich); anal. A. Lacroix, Min. France 3, 343 (1901).
 144. Moitessier (Frankreich); anal. A. Lacroix, Min. France 3, 343 (1901).

Chemische Eigenschaften des Bauxites sind die gleichen wie bei Diaspor und Hydrargillit.

Physikalische Eigenschaften.

Der Bauxit tritt entweder in körnigen bis oolithischen Massen, zum Teil in runden, knotigen und nierigen Knollen, oft auch tonig oder mergelig mit poikilitischer oder pisolithischer Struktur auf. Bauxit findet sich ferner meist in formlosen, zusammenhaltend oder bröckelig zerfallenden Massen und vielfach erkennt man noch die ursprüngliche Struktur des Gesteins, aus dem er

durch Zersetzung hervorgegangen ist; öfter findet sich Bauxit aber auch in festen, auf dem flachmuscheligen Bruch homogen aussehenden Blöcken.

Die Farbe ist, wenn eisenarm, weiß bis grau, sonst rötlich, violettrot bis dunkelrotbraun. Bisweilen zeigt der Bauxit Fettglanz; oft ist er stark abfärbend, besonders bei den zerreiblichen Varietäten. Die Härte wird um so größer, je mehr Diaspor das Gestein enthält. Sie schwankt zwischen 1—3. Die Dichte liegt zwischen 2,5—3,5. Merkwürdig ist der Magnetismus gewisser Bauxite bzw. Laterite. Nach M. Bauer ist dieser Magnetismus wahrscheinlich auf unzerstört gebliebene Eisenerze zurückzuführen.

Auch Laterit zeigt oft pisolithische Struktur und ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Bauxit sehr ähnlich.

Genesis des Bauxit und Laterit.

Bauxit ist ein in großer Ausdehnung auftretendes Gestein von eigenartiger, an Klimazonen und an bestimmte geologische Verhältnisse geknüpfter Verbreitung. Er entsteht im allgemeinen aus der Verwitterung tonerdehaltiger Gesteine wie Granit, Gneis, Diabas, Diorit und Basalt und bildet einen wesentlichen Bestandteil des für die Tropen charakteristischen Laterites, sowie der Terra rossa, beides Verwitterungsprodukte, die bei der Auflösung tonhaltiger Gesteine zurückbleiben. In reinerer nutzbarer Form bildet er sich namentlich bei der Verwitterung mancher Basalte (Vogelsgebirge, Westerwald, Irland usw.) oder er kommt als selbständige Sedimentbildung in unregelmäßigen Flözen und Lagern vor, in Höhlungen und zwischen Kalksteinen, Dolomiten, Tonen (z. B. südliches Frankreich im Gebiete der unteren Rhone, in Krain als sog. Wocheinit zwischen Jura- und Triasschichten, in den Karpathen, im zentralen Apennin, Alabama und Georgia, in den Vereinigten Staaten).

Nach A. W. Stelzner und A. Bergeat¹⁾ ist der Bauxit das Endprodukt eines andauernden und jetzt schon erloschenen Verwitterungsprozesses; die chemischen Vorgänge, die sich hierbei abgespielt haben, sind bis jetzt noch wenig geklärt, so daß ihre Bildung noch ein weites Feld für chemisch-geologische Untersuchungen bietet.

Die einfachste Theorie, die sich aus dem Studium der verschiedenen Bauxitlagerstätten ergibt, ist wohl die einer einfachen atmosphärischen Gesteinszersetzung ohne Mitwirkung von Tiefenwässern, wie heiße Quellen oder Geysirs. Bauxit und Laterit sind Bildungen, welche auf eine metathetische Konzentration des Aluminiumoxyd- und Eisenoxydgehaltes verschiedener Gesteine durch Auslaugung von Kalk und Kieselsäure zurückzuführen sind.

Je nachdem, ob hierbei Eisenoxyd zurückbleibt oder weggeführt wird, bildet sich Laterit oder Bauxit.²⁾

Bauxit vermag sich durch intensive, aber ihrem Wesen nach meist unbekannte Auslaugungsprozesse aus den verschiedensten Gesteinen zu bilden, wobei die Struktur der ursprünglichen Gesteine entweder beibehalten wird oder eine Umlagerung zu Konkretionen, schaligen oder oolithischen Massen erfolgt; so ist der französische Bauxit mehr körnig als oolithisch, der Wocheinit

¹⁾ A. W. Stelzner u. A. Bergeat, Die Erzlagerstätten, Leipzig 2, 1242 (1906).

²⁾ M. Bauer, Beitrag zur Geologie der Seyschellen, insbesondere zur Kenntnis des Laterits; N. JB. Min. etc. 1898, II, 163—219.

mehr tonig. Viele Bauxite sind zweifellos aus Kalkstein hervorgegangen, wie die des südlichen Frankreich, ohne daß es dort gelungen ist, Reste des Ursprungsgesteins aufzufinden.

Offenbar ist aus dem Ton der Kalke die Kieselsäure weggeführt worden, wie dies auch an den Bauxiten aus dem Liriale unweit Sora in Italien zu beobachten ist.¹⁾ Auch die ca. 100 km lange Bauxitzone von Georgia und Alabama bei Jacksonville lagert auf untersilurischem Kalkstein und Dolomit und diese wieder auf kieselreichen Tonschiefern.²⁾ Die Lagerstätten sind dort an Verwerfungen gebunden und bilden große unregelmäßige ovale Massen, die sich von den umgebenden residuären Tönen scharf abheben.

In der Auvergne ist die Bauxit- bzw. Lateritbildung durch Zersetzung eines Gneises erfolgt, am Vogelsberg in Hessen konnte A. Liebrich³⁾ die Umwandlung von Plagioklasbasalt in Bauxit nachweisen, wobei die ursprüngliche Struktur stets deutlich noch vorhanden ist.

Während Eisenoxyd, Eisenhydroxyd und Carbonate des Kalkes überall und in reichlicher Menge auf der Erdoberfläche auftreten, ist die entsprechende Tonerdeverbindung sehr viel seltener anzutreffen trotz der Häufigkeit tonhaltiger Gesteine. Nach F. W. Clarke enthält die feste Erdrinde 7,8% Aluminium, trotzdem treffen wir Verbindungen des Aluminiums nur an verhältnismäßig wenigen Fundorten an und meist in sehr viel geringerer Menge; Aluminiumoxyd bleibt bei der gewöhnlichen Verwitterung meist mit der Kieselsäure vereinigt (Kaolin, Ton); es bedarf also ganz besonders starker chemischer Einflüsse, um das Aluminiumoxydhydrat von der Kieselsäure zu trennen.

Fundstellen von Bauxiten finden sich nun häufig in Gegenden früherer vulkanischer Tätigkeit (Vogelsberg, Südfrankreich, nahe der Schwefelquellen von Aix, Bihargebirge in Ungarn) und so war es daher naheliegend, daß A. Liebrich⁴⁾ die Hypothese aufstellte, daß bei der Entstehung des Bauxites Schwefelwasserstoff, der sich zu schwefeliger Säure und Schwefelsäure oxydierte, eine Rolle spiele. Wirkt Schwefelsäure auf Urgestein oder tonigen Kalk ein, so bilden sich Sulfate, welche weiter mit bicarbonathaltigen Lösungen reagierend Tonerdehydrate bilden, was schließlich zur Bildung von Alaunstein, Diaspor, Hydrargillit (Gibbsit) und Bauxit führt. Ein ähnlicher Prozeß kann auch technisch durch Behandeln von Tonerdesilicaten mit Schwefelsäure (siehe Technologie des Bauxites) nachgeahmt werden. Damit in Zusammenhang scheint mir eine Beobachtung zu stehen, welche neuerdings F. Beyschlag⁵⁾ am Bauxit des Bihargebirges in Ungarn machte: dort wird der Bauxit um so fester und härter und besteht um so mehr aus Diaspor, je näher man an die Grenze des Eruptivgesteins kommt; mit der Zunahme der Bauxitbildung nimmt dort auch die Marmorisierung des Kalksteins und die Menge der Kontaktmineralien zu.⁶⁾

Nach A. Liebrich und J. Petersen⁶⁾ war es M. Bauer, der die Erkenntnis der Bauxitbildung besonders durch seine Untersuchung über die

¹⁾ V. Novarese, Z. prakt. Geol. 299, 1903 und Lotti, Z. prakt. Geol. 501 (1908).

²⁾ C. W. Hayes, Referat Z. prakt. Geol. 256, (1894).

³⁾ A. Liebrich, Inaug.-Diss. Zürich-Gießen (1891).

⁴⁾ A. Liebrich, Z. prakt. Geol. 275 ff., 1895 und 212 ff. (1897).

⁵⁾ F. Beyschlag, Z. prakt. Geol. 26, 35 ff. (1918).

⁶⁾ J. Petersen, „Über Bauxitbildung“ Ber. 26. Vers. Oberrhein. Ver. Hohenheim Stuttgart (1893). Ref. Z. Kryst. 25, 620 (1893).

Laterite förderte. M. Bauer hat durch chemische und mikroskopische Untersuchungen nachgewiesen, daß die Lateritbildung unter Erhaltung der Struktur des ursprünglichen Gesteins und Erhaltung des Quarzes, durch Umwandlung der Silicate in ein feinschuppiges, hellgefärbtes bis weißes Aggregat winziger, farbloser, ziemlich stark doppelbrechender Plättchen und Täfelchen vor sich gegangen, und daß die eigentliche Lateritsubstanz aus einem Tonerdehydrat von der Zusammensetzung des Hydrargillits $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besteht. Diesem Tonerdehydrat ist eine mehr oder weniger große Menge Eisenhydroxyd mechanisch beigemischt.¹⁾ Die Laterite zeigen nach M. Bauer in der mikroskopischen Erscheinung allergrößte Übereinstimmung mit dem Bauxit vom Vogelsberge. Die verschiedenen Bauxite verhalten sich in chemischer Beziehung, besonders was den Wassergehalt betrifft, nicht vollständig gleich, z. B. ist der Wocheiner Bauxit und der Bauxit vom Vogelsberg wasserreicher als der des südlichen Frankreichs; die Laterite von Mahè (Ostindien) nähern sich in ihrem Wassergehalt mehr den Bauxiten von der Wochein und vom Vogelsberg. Und die Vogelsberger Bauxite sind ebenso wie die Laterite oft nichts anderes als unreine Hydrargillite, neben dem noch andere Tonerdehydrate (Diaspor) beigemischt sind, der sogar in den wasserärmeren Bauxiten eine überwiegende Rolle spielt.

Die französischen Bauxite sollen sich nach A. Lacroix mehr dem Diaspor nähern. Die von A. Lacroix vermuteten und C. Doelter und E. Dittler bestätigten kolloiden Aluminium- und Eisenoxydhydrate haben keine konstante Zusammensetzung, insbesondere ist der Wassergehalt wechselnd. M. Kišpatič hat für die in den kroatischen Bauxiten auftretende kolloide Form des Diaspor den Namen Sporogelit vorgeschlagen und danach unterscheiden M. Kišpatič und F. Tučan Sporogelitbauxite und Diasporbauxite. Im kroatischen Karst scheint also nach den Untersuchungen dieser beiden Forscher die kolloide Form des Diaspor die vorherrschende zu sein und Hydrargillit findet sich wenig²⁾; die Bauxite des kroatischen Karstes werden als angeschwemmte Rückstände von aufgelösten Kalken und Dolomiten zu betrachten sein und bestehen aus kolloidem Aluminium- und Eisenoxydhydrat. Inwieweit es berechtigt ist, aus den Analysen das Kolloid „ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ “ herauszurechnen, müssen weitere Untersuchungen zeigen.³⁾

O. Pauls stellte bezüglich der ungarischen Bauxite, deren Menge er auf ca. 20 Mill. Tonnen berechnet, fest, daß sie überall dort auftreten, wo der hellgraue Titankalk in größeren Massen zu finden ist. Es lassen sich die primären Erze, die noch die Struktur des eruptiven Muttergesteines wiedergeben, scharf von den sekundären oolithisch konkretionär ausgebildeten, die meist in Kalken auftreten, unterscheiden.⁴⁾

Vielfach sind die Bauxitablagerungen mit Bohnerzen vergesellschaftet, wie z. B. in der Wochein in Krain; mit Brauneisenerzkonglomerationen liegen Bauxitknollen, teilweise Übergänge bildend in mehr oder minder eisenschüssigem,

¹⁾ M. Kišpatič, Bauxite des kroatischen Karites und ihre Entstehung, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 34, 513 (1912).

²⁾ E. Dittler u. C. Doelter, Zur Charakteristik des Bauxits, ZB. Min. Geol. u. Petr. 10, 1912 und „Bauxit, ein natürliches Tonerdehydrogel“ Koll.-Z. 9, 282 (1911).

³⁾ F. Tučan, Zur Bauxitfrage, ZB. Min. etc. 1913, 65; „Bauxit in neuem Licht“, Zur Kenntnis des mehligten Siliciumdioxys usw. ebenda S. 387, 495 und 668.

⁴⁾ O. Pauls, Dissertation. Berlin Techn. Hochschule 1913.

oft sandigem oder kalkhaltigem Ton. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eluviale Gebilde, auf chemischem Wege erfolgte Zerstörungsprozesse während der Tertiärperiode, insbesondere zur Eozänzeit, als in Mitteleuropa ein tropisches Klima herrschte; bei solchen mit Bohnerzen gemengten Bauxiten haben wir es direkt mit Übergängen zu Laterit zu tun.¹⁾

Überschaut man die nach steigendem Al_2O_3 -Gehalt geordneten Analysen, so zeigt sich mit abnehmenden SiO_2 -Gehalt eine stete Zunahme von Al_2O_3 , die bis auf ca. 80% ansteigt. B. Fach²⁾ hat die Roterdenverwitterung des Kreidekalksteines von Voloska bei Abbazia chemisch verfolgt und gefunden, daß einer Abnahme von 15% SiO_2 eine durchschnittliche Zunahme von 10% Al_2O_3 entspricht. Der Fe_2O_3 -Gehalt nimmt ebenfalls zu, wenn auch nicht so konsequent wie Al_2O_3 und nicht so hoch wie dieses, nämlich von 7—8% bis weniger als 20%; der Überschuß wird in Form von Zementaten (Bohnerz) ausgeschieden. Die Alkalien und Erdalkalien verfallen der Auslaugung. Der Wassergehalt steigt proportional der Al- und Fe-Menge.

Laterit: Die Genesis des indischen und Seyschellen-Laterit behandelt eingehend M. Bauer.³⁾ Es sind dies tropische Verwitterungsprodukte verschiedener Urgesteine entweder auf primärer oder sekundärer Lagerstätte (sog. Detrituslaterite); auch hier kann ebenso wie beim Bauxit die Struktur des ursprünglichen Gesteins noch erhalten bleiben (sog. Eluviallaterite). M. Bauer fand an den Seyschellenlateriten, daß die eigentliche Lateritsubstanz nicht ein wasserhaltiges Tonerde- bzw. Eisenoxydsilicat etwa von der Zusammensetzung des Tones, sondern ebenso wie der Bauxit ein Tonerdehydrat mit einer mehr oder weniger großen, hauptsächlich mechanisch beigemengten Menge von Eisenhydroxyd ist, nach dessen Abzug das Tonerdehydrat ungefähr dem Hydrargillit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

M. Bauer hat verschiedene Laterite aus Madagaskar nach Abzug des unlöslichen Quarzes auf folgende Zahlen umgerechnet:

	I	II	III	IV
Al_2O_3	60,86	63,02	63,02	63,69
Fe_2O_3	1,00	1,03	—	—
SiO_2 (löslicher Teil) .	1,29	1,34	1,34	1,39
H_2O	33,42	34,61	34,44	33,72
$2\text{Fe}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. . .	—	—	1,20	1,20
	99,89	100,00	100,00	100,00

Daraus ergibt sich nahezu reiner, offenbar aus Feldspat entstandener Hydrargillit, der sich zu 94% berechnet. Der Limonitgehalt kann in diesen Lateriten bis zu 40% anwachsen, je nach dem Fe-Gehalt der ursprünglichen Gesteinsubstanz.

Folgende Analysen zeigen, daß der Laterit im wesentlichen nichts anderes ist als mit Eisenoxyd vermengter Bauxit, wenn man unter diesem Namen nach M. Bauer die Gemenge der verschiedenen Aluminiumhydroxyde versteht:

¹⁾ R. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten. Berlin 387, 1909.

²⁾ B. Fach, Diss. Freiburg 1908.

³⁾ M. Bauer, N. JB. Min. etc. 1898, II, 202 und N. JB. Min. etc. Festschrift Beil.-Bd. 33, 89 (1907).

1. Granitlaterit (Seyschellen):

CaO	Spur
Al ₂ O ₃	29,49
Fe ₂ O ₃	4,64
SiO ₂	52,06 ¹⁾
H ₂ O	14,40
	100,59

2. Dioritlaterit (Seyschellen):

Al ₂ O ₃	49,89
Fe ₂ O ₃	20,11
SiO ₂	3,88 ²⁾
H ₂ O	25,98
	99,86

Die Lateritverwitterung, wie sie von M. Bauer studiert wurde, zeigen ferner beispielsweise folgende Analysen:

Das lateritische Umwandlungsprodukt (2) eines biotitführenden granitischen Gesteins von Fianarantroa von Madagaskar zeigt im Vergleich zum Ausgangsmaterial (1) folgende Zahlen:

1.	2.
SiO ₂ 72,0	Unlöslich 3,32
Al ₂ O ₃ 16,0	Lösliche SiO ₂ 1,29
Fe ₂ O ₃ + FeO 1,5	" Al ₂ O ₃ 60,86
CaO 1,5	" Fe ₂ O ₃ 1,00
MgO 0,5	" H ₂ O 33,42
K ₂ O 6,5	
Na ₂ O 2,5	99,89
100,5	

Das lateritische Umwandlungsprodukt eines Diabases von St. Marie auf Madagaskar zeigt nach C. Busz folgende chemische Zusammensetzung:

Unlösliches	3,78
Lösliches SiO ₂	14,17
" Al ₂ O ₃	44,87
" Fe ₂ O ₃	17,33
" CaO	0,18
" MgO	0,13
" H ₂ O	20,06
	100,52

Die Analysen unter 2. beziehen sich auf den salzsäurelöslichen Auszug; ein Vergleich der Analysen zeigt, daß die Alkalien und Erdalkalien verschwunden

¹⁾ Davon der größte Teil Quarz; anal. C. Busz u. M. Bauer, N. JB. Min. etc. Festschrift 1907.

²⁾ Quarz; anal. M. Bauer u. J. M. van Bemmelen, loc. cit.; N. JB. Min. etc. Festschrift 1907.

Weitere Arbeiten über Bauxit- und Lateritbildung sind: F. Tucan, Terra Rossa und deren Entstehung. Verh. k. k. geol. R.A. (1875). — R. Lenz, Chemische Untersuchungen über Laterit, Diss. Freiberg (1908). — H. Anandaux, C. R. 148, 149, 150, (1909, 1910). — Van Bemmelen, Z. anorg. Chem. 42, 265 (1904).

sind und daß sich der Verwitterungsrest ausschließlich auf SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 beschränkt. Das Unlösliche dürfte aus unverwittertem Quarz bestehen. Man erkennt die starke Auslaugung der SiO_2 und die Anreicherung von Al_2O_3 und Fe_2O_3 . H_2O ist in außerordentlichen Mengen eingetreten, indem es mit Al_2O_3 den Hydrargillit bildet.

H. Warth¹⁾ zeigt die Lateritverwitterung am Trapp von Punah bei Bombay in folgender Weise:

	Trapp von Punah	Lateritisches Umwandlungs- produkt:
SiO_2 50,4	—
TiO_2 0,9	0,7
Al_2O_3 22,2	0,4
Fe_2O_3 9,9	50,5
FeO 3,6	23,4
MgO 1,5	—
CaO 8,4	—
Na_2O 0,9	—
K_2O 1,8	—
P_2O_5 —	—
H_2O 0,9	25,0
	100,5	100,0

Charakteristisch ist, wie von R. Lang²⁾ des Genauereren mitgeteilt wird, das Verhalten der Tonerde und des Eisenoxyds bei der Lateritbildung; das Eisen wandert viel leichter als die Tonerde und weist vielfach sekundäre Verschiebungen auf, indem es sich lagenförmig oder in bunten Nestern und Adern anreichert, während die Grundmasse aus Hydrargillit besteht; schließlich kann aus Laterit reiner Bauxit werden, wie folgende von H. Warth³⁾ mitgeteilte Analyse vom Kodikonal in den Palnibergen beweist:

SiO_2 2,78
TiO_2 0,04
Al_2O_3 62,80
Fe_2O_3 0,44
CaO 0,20
MgO 0,03
H_2O 33,74
	100,03

Wie allgemein aus den Analysen hervorgeht, deuten viele derselben nicht auf reinen Bauxit und Laterit, sondern auf Zwischenprodukte dieser Gesteine, sowie auf Gelberden und Roterden hin. R. Lang⁴⁾ faßt die Verwitterungsstufen wie folgt zusammen:

Bei allen drei Verwitterungsarten ist die Tonerde die stabilste Verbindung, das Eisenoxyd ist etwas beweglicher als die Tonerde, speziell bei der Laterit-

¹⁾ W. Meigen, Geol. Rundschau 197 (1911).

²⁾ R. Lang, Ver. vaterl. Naturkunde, Württemberg (1915) und Fortschr. Min. Kryst. u. Petr. 220 (1922).

³⁾ H. Warth, ZB. Min. etc. 176 (1902); Geol. Mag. [4] 10, 154 (1903); [5] 2, 21 (1905); Ch. N. 87, 256 (1903).

⁴⁾ R. Lang, loc. cit.

verwitterung, die Kieselsäure geht bei der Bauxit- und Lateritbildung herab bis auf 0%, während die Roterden 20—60% davon enthalten können. Bei einem Überschuß an Eisen bilden sich häufig Konkretionen. Das Humussol hat als Schutzkolloid die Eigenschaft, das Eisen, das in Form von Eisenoxydhydrat oder von Eisenoxyd mit geringerem Wassergehalt an das Kieselsäure- oder Alumokieselsäuregel mehr oder weniger fest adsorptiv gebunden ist und den gelben bis rot gefärbten Anteil der Laterite liefert, zu lösen und wegzuführen, weshalb der Mangel an Humusstoffen für die Lateritbildung von großer Bedeutung ist.

Lateritbildung ist die Umwandlung der tonerdehaltigen Gesteinsbestandteile in Hydrargillit unter gleichzeitiger Ausscheidung des Eisens als Eisenhydroxyd von schwankender Zusammensetzung. Als Zwischenglieder bei diesem Umwandlungsprozeß fand J. M. van Bemmelen¹⁾ von Salzsäure zersetzbare Verbindungen von Tonerde mit wechselnden, unbestimmten Mengen von Kieselsäure und Wasser.

Auch A. Lacroix²⁾ sah, wie M. Bauer, den Laterit als ein Umwandlungsprodukt verschiedener Gesteine an, faßte aber den Begriff etwas weiter als M. Bauer. H. Warth und F. J. Warth³⁾ verstehen unter Laterit Gemische von verschiedenen Aluminiumhydroxyden (Bauxite) mit Eisenoxydhydraten.

Im indischen Laterit findet sich besonders reichlich Hydrargillit (ähnlich dem Laterit der Seyschellen), daneben gibt es Wocheinit ähnliche Laterite mit Gehalt an Diaspor und endlich sehr eisenhydroxydreiche Laterite von pisolithischer Struktur aus basaltischen und doleritischen Gesteinen entstanden. Hydrargillit scheint im Laterit die überwiegende Rolle zu spielen.

Auch der Laterit stellt sonach nichts anderes dar als ein Gemenge von Hydrargillit, Diaspor mit oder ohne kolloidem Aluminiumoxydhydrat, aber immer stark gemengt mit Eisenoxydhydrat; besonders die Laterite von franz. Guyana zeigen nach A. Lacroix⁴⁾ ausgesprochen kolloiden Charakter.

Nach H. Stremme⁵⁾ ist die Bildung des Laterites das Produkt der Einwirkung des tropischen Waldes auf den Boden. Die Oberkrume verarmt an den Basen der Alkalien und alkalischen Erden und an Sesquioxiden, während Kieselsäure sich anreichert. Die Sesquioxyde finden sich in dem über dem unzersetzten Gestein liegenden Eluvialhorizont, welcher ebenfalls Zersetzungen aufweist. Das Überwiegen der roten Farbe der Eisenverbindungen ist auf die hohe Temperatur der Tropen zurückzuführen. Die Sesquioxyde lagern sich zu festen, ortsteinartigen Bänken um, wobei allmählich eine Verkümmern der Vegetation eintritt. Der Mangel an Humusstoffen ist wohl die Ursache, daß die Eisenoxydhydrate nicht weggeführt werden, wie dies in Mooren der Fall ist.

W. B. Holmes⁶⁾ stellte für den Laterit von portugiesisch Ostafrika fest, daß sich dieses Gestein heute noch dort bilden kann und keine fossile Bodenbildung vorliegt. Nur dort, wo das Gestein den Atmosphärien ausgesetzt ist, zeigt es die typische rote Farbe, sonst ist es gebleicht und stark

¹⁾ H. Stremme, Z. f. phys. Chem. **48**, 51 (1919).

²⁾ A. Lacroix, Min. 72, 1902.

³⁾ H. Warth u. F. J. Warth, Geol. Mag. Lond. **10**, 154 (1903).

⁴⁾ A. Lacroix, Min. France **3**, 348 (1901).

⁵⁾ H. Stremme, ZB. f. phys. Chem. **48**, 51 (1919).

⁶⁾ W. B. Holmes, Z. d. Ges. f. Erdkunde, Berlin **256** (1917).

mit Bauxit gemischt. Als Muttergestein konnte vielfach Gneis und Basalt festgestellt werden.

Nach I. Walther¹⁾ ist der Laterit als das Produkt einer regionalen Oberflächenbildung zu betrachten, die ausgesprochen rote Farbe sowie die häufige Verbindung mit einer harten eisenreichen Kruste sind Eigenschaften, welche für diese Bildung charakteristisch sind; außerdem ist sein Vorkommen im Gegensatz zu Bauxit auf den Raum zwischen den beiden Wendekreisen beschränkt.

Nach I. Walther ist der Laterit keine rezente Wirkung des Tropenklimas. Wo der Laterit noch nicht zum Boden geworden ist, ist er mehr oder weniger vollständig erhalten und kann von späteren Ablagerungen überdeckt erscheinen, welche ihm die Rolle einer geologisch älteren Schichte zuweisen. Wahrscheinlich fällt seine Bildung in das Diluvium. Eisenhaltige Gesteine der verschiedensten Art wurden unter dem Einflusse besonderer klimatischer Bedingungen von oben nach unten durchwässert, wobei Eisensalze in Lösung gingen und durch eine besonders intensive Verdunstung nach oben aszendierten. Der Eisengehalt konnte unter Umständen als gesonderte Eisenkruste abgeschieden werden. Für die Zeit der Lateritbildung nimmt I. Walther ein besonders kontrastreiches Klima an, um die von den gewöhnlichen Vorgängen der Verwitterung abweichenden chemischen Vorgänge zu erklären; und zwar einerseits bei hoher Temperatur innerhalb kurzer Zeit beträchtliche Regengängen als Ursache der Zerstörung im Untergrund, dann aber wieder eine länger andauernde Trockenheit für die Aufwärtsbewegung und Wiederausscheidung der gelösten Bestandteile, insbesondere der Eisensalze.

G. Wiegner²⁾ erklärt in einer kolloidchemischen Arbeit die Lateritbildung wie folgt: Bei der Verwitterung entstehen zunächst in Solform positive Zerteilungen von $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$ und negative wie Kieselhydrat; die Bodenlösung wird bei Mangel an Humus alkalisch. Die „OH“-Ionen flocken Eisen und Tonerde aus; die Kieselsäure wird im hochdispersen Zustand in den Untergrund gewaschen, und Tonerde und Eisenoxyd reichern sich an der Oberfläche an. Hier müßte das Experiment entscheiden können.

Für die auf Kalk und Dolomit lagernden Roterden des Mittelmeergebietes sucht E. Blanck³⁾ die Anreicherung des Eisens durch eine Art von Metasomatose zu erklären.

Es sind, wie insbesondere R. Lang gezeigt hat, vornehmlich Klima, Feuchtigkeit und Verdunstung, welche den Bauxit- und Lateritisierungsprozeß beherrschen.

Technologie des Bauxit.

Bauxit ist heute das wichtigste Rohmaterial für die Darstellung des wasserfreien Aluminiumoxyds und des Metalles Aluminium.

Die Nachfrage nach Aluminium ist in den letzten Jahren sehr gestiegen; die Weltproduktion erfordert jährlich über ca. 100 000 t reines Aluminiumoxyd zur Herstellung von ca. 50 000 t Aluminium. Neben Bauxit kommen auch Alunit, Kaolin und Kryolith als Rohmaterial in Frage, doch ist der Bauxit bei weitem das wichtigste Aluminiumerz.

¹⁾ I. Walther, Petermanns Mitt. **62** (1916).

²⁾ G. Wiegner, Bodenbildung **57**, 1918.

³⁾ E. Blanck, Landw. Vers. Stat. **87**, 251 (1917).

Vom technischen Standpunkte aus gelten als Bauxite solche Gesteine, welche aus 50—70% Al_2O_3 , 1—20% Fe_2O_3 , 2—20% SiO_2 und TiO_2 und 10—20% H_2O bestehen. Die technisch wertvollsten Bauxite sind die von Les Beaux in Südfrankreich (zuerst 1858 aufgefunden), dann die aus Irland und den Vereinigten Staaten (Arkansas).

Das bauxitreichste Land ist nach T. Shiras¹⁾ heute Arkansas.

In den südlichen Vereinigten Staaten stellt die Bauxitindustrie einen Hauptzweig der Bergwerksindustrie dar. Die Hauptquellen sind das mittlere Arkansas, der Nordwesten Zentral-Georgiens, Nordost-Alabama und Südost-Tennessee. Im Jahre 1917 wurden 568690 t Bauxit, davon 65% auf rein Aluminium, 13% auf Aluminiumsalze für Färberei- und Gerbereizwecke, 19% für die Schleifmittelindustrie und 3% für die Herstellung von feuerfestem Material verwendet.

Neue Bauxitlager wurden auf der Küstenebene (Coastal Plain) von Georgia entdeckt.²⁾

Die Gewinnung des Bauxits erfolgt durch Tagbau. Besonders die reichen nordamerikanischen Gruben enthalten sehr viel Bauxite nahe der Tagesoberfläche, so daß eine kostspielige Wasserhaltung meist nicht angelegt zu werden braucht. Wo der Bauxit, wie in Arkansas, reichlich mit Pisolith vermischt ist, wird das Erz durch Handscheidung von dem tauben getrennt. Auch Brauneisenerz wird durch Handscheidung vom Bauxit getrennt.

Das Rohmaterial wird getrocknet und in Drehrohröfen das Konstitutionswasser bis auf 6—8% vertrieben, wodurch Frachtkosten gespart werden. Der Calcinationsprozeß darf aber nicht zu weit getrieben werden, weil die Löslichkeit des Erzes leiden würde.

Für technische Zwecke kommt möglichst kieselsäure-, natron- und eisenarmes Material in Betracht.

Da jedes Prozent Kieselsäure, das der Bauxit enthält, die gleiche Menge Aluminiumoxyd bindet, so ist es begreiflich, daß die Nachfrage besonders nach kieselsäurearmen Bauxiten eine große ist. Da bei der Ausführung der Elektrolyse aus Aluminiumoxydhydrat alle Verunreinigungen in das sich an der Kathode abscheidende Aluminiummetall gehen, so muß schon das Aluminiumoxydhydrat sehr rein sein. Schon geringe Verunreinigungen an Silicium, Natrium und Eisen machen das Aluminium brüchig und minderwertig, und außerdem bedeutet jedes Prozent Kieselsäure aus den oben angeführten Gründen einen Verlust an Aluminium. Stärker eisenhaltige Bauxite, wie der rote französische und dalmatinische Bauxit, werden zur Herstellung verschiedener Tonerdesalze verwendet,³⁾ insbesondere werden Bauxite mit 56—75% Aluminiumoxyd und 1—3% Eisenoxyd auf schwefelsaure Tonerde verarbeitet. Aus Bauxiten mit 60—68% Aluminiumoxyd und 12—16% Eisenoxyd macht man Tonerdehydrat.

Auch für die Gewinnung von Alaun wird Bauxit verwendet, doch stellt man heute an Stelle von Alaun lieber $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ her; man geht von reinem weißen Bauxit aus, der wohl etwas Kieselsäure, aber wenig Eisenoxyd (bis höchstens 3%) enthalten darf. Will man Alaun aus Bauxit herstellen,

¹⁾ T. Shiras, Engin. Mining Journ. 107, 1074—75 (1919).

²⁾ H. K. Shearer, Bauxit des Coastal Plain von Georgia; Engin. Mining Journ. 105, 13—16 (5./1. 1918).

³⁾ Jurisch, Die Fabrikation von schwefelsaurer Tonerde (1894) in B. Dammer u. O. Tietze, Die nutzbaren Mineralien 1, 274 (1914).

so kann man von den Rückständen ausgehen, die beim Aufschluß des Bauxits mit Schwefelsäure unlöslich zurückbleiben. Diese Rückstände werden mit Wasser ausgewaschen, das Waschwasser wird dann konzentriert und aus dem Aluminiumsulfat durch Zusatz eines Kaliumsalzes der Alaun abgeschieden.

In der Papierfabrikation können Bauxite bis zu 7—8% Eisenoxyd und 11—13% Kieselsäure verarbeitet werden.

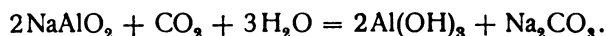
Um aus dem Bauxit reines, möglichst kieselsäurefreies und eisenarmes Aluminiumoxydhydrat herzustellen, kennt man verschiedene Methoden.¹⁾

1. Saure Aufschlußmethoden mit Hilfe von Schwefelsäure mit einem Gehalt von 45—50° Bé.
2. Alkalische Verfahren:
 - a) trockenes Verfahren durch Sintern mit Soda und das Verfahren von Peniakow.
 - b) nasse Verfahren nach Bayer.
3. Das Serpeksche Verfahren.

Das nasse Verfahren nach Bayer ist heute zumeist in die modernen Betriebe eingeführt; das saure Verfahren dient vornehmlich zur Herstellung von Tonerdesulfat mit 14—15% Aluminiumoxyd.

Die gerösteten, gemahlenden und mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Bauxite werden vom mitgelösten Eisenoxyd durch Bleisuperoxyd befreit; das Bleisuperoxyd fällt das Eisen als $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}_2$, nicht aber das Aluminium. Die Lösung wird in offenen Bleigefäßen eingekocht, bis der Rückstand zu einem kristallinen Kuchen erstarrt.

Beim älteren alkalischen Trockenverfahren nach H. Le Chatelier wird das Bauxitpulver, mit calcinierter Soda innig gemengt, im Flammofen auf Rotglut erhitzt, aber nicht zum Schmelzen gebracht, damit kein lösliches Silicat entsteht; es bildet sich Natriumaluminat, aus dem das Tonerdehydrat mittels Kohlensäure ausgefällt wird. Man verarbeitet möglichst wenig Kieselsäure enthaltende Bauxite, in der Regel „rote“, stark eisenhaltige, und verwendet so viel Soda, daß auf 1 Mol Al_2O_3 etwa 1—1,2 Mol Na_2O kommen. Mehr Soda darf nicht verwendet werden, da sonst beim Calcinieren zu viel unzersetztes Carbonat erhalten bliebe, welches aus der beim Lösen entstandenen Aluminatlauge sofort Tonerdehydrat ausfällen würde. Die Auslaugung der gemahlenden Schmelze muß schnell — in etwa zehn Minuten — vor sich gehen, weil das Aluminat sich rasch zu zersetzen beginnt. Man läßt die Lauge in Filterpressen eintreten, um vom Eisenoxyd zu trennen und gewinnt aus der geklärten Lauge durch Eindampfen zur Trockene das Natriumaluminat, oder die filtrierte und geklärten Laugen fließen in Zylinder von 3 m Höhe, die Carbonatoren, in denen das Aluminat durch eingeleitete Kohlensäure in Tonerdehydrat und Soda zerlegt wird:

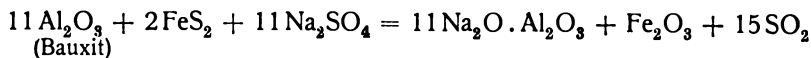


Die Lauge soll 35° Bé stark sein.

Peniakow verbindet die Gewinnung von Aluminiumoxyd mit wichtigen anorganischen Großbetrieben, wie der Darstellung von Glaubersalz, Soda, und Salzsäure; Ausgangsmaterialien sind Bauxit, Steinsalz und Pyrit.

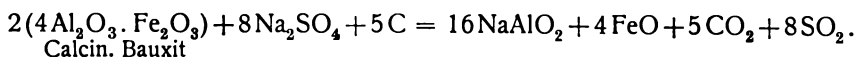
¹⁾ Siehe hierzu die betreffenden Kapitel in F. Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie 1, 306 (1914) und H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie, 9. Auflage (1919).

Auf Grund der Gleichung:



gewinnt man Natriumaluminat, Eisenoxyd und schwefelige Säure; die Aluminatlauge wird mit Kohlensäure (aus Kalk hergestellt) hydrolytisch gespalten und in $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Na_2CO_3 zerlegt.

Stellt man die Gleichung für den technischen Aufschluß des Bauxits auf, so ergibt sich ungefähr folgendes Formelbild:



Der Schwefel der Schmelze entweicht als Schwefeldioxyd, so daß kein Alkalieisensulfid in der geschmolzenen Masse entstehen kann. Diese Arbeitsweise bedeutet einen Fortschritt gegenüber älteren Verfahren, doch kommt man bezüglich der Ausbeute an Aluminiumoxyd auf nicht mehr als 75%.

Bei dem Verfahren nach Bayer wird im wesentlichen wie folgt gearbeitet:

Kieselsäurearmes und schwach geröstetes Bauxitpulver wird in Autoklaven bei einer Temperatur von 150—170° und 3—5 Atm. Druck mit konzentrierter Natronlauge aufgeschlossen. Die Autoklaven sind mit Rührwerk versehen. Die Konzentration der Natronlauge erfolgt so, daß auf je 1 Molekül Aluminiumoxyd 2 Moleküle Natriumoxyd kommen.

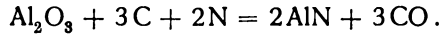
Nach 3 Stunden ist die meiste Tonerde als saures Aluminat gelöst; dieses saure Aluminat, dessen Zusammensetzung zwischen dem neutralen Aluminat Na_3AlO_3 und dem sauren Aluminat NaAlO_2 liegt, spaltet sich durch die Einwirkung der Luftkohlensäure leicht hydrolytisch, wodurch 70% der Tonerde in einer kristallinischen Modifikation als leicht filtrierbares Aluminiumhydrat $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ausgeschieden werden. Noch rascher erfolgt diese Ausscheidung, wenn mit dem Hydrat geimpft wird. Die Lauge wird auf 46 Bé eingedickt und kehrt in den Autoklaven zurück. Ist das Aluminat alkaliarm, so löst es sich schwerer im Druckkessel, aber um so leichter spaltet es Tonerde ab. Dieses so erzeugte Tonerdehydrat enthält nur Spuren Kieselsäure und Natriumoxyd und kein Eisen; nach dem Glühen erhält man zur Darstellung von Aluminiummetall geeignetes Aluminiumoxyd. Auch zur Herstellung von chemisch reinem Tonerdesulfat ist dieses Oxyd in hohem Maße geeignet.

Eisenoxyd zusammen mit der Titansäure bleibt unter Bildung von Na_2TiO_3 im Schlamm zurück. Beim Auswaschen mit Wasser bildet sich NaHTiO_3 ; es geht also ziemlich viel Natronlauge für den Aufschluß der Titansäure verloren. Auch die Kieselsäure braucht viel Ätznatron, es bildet sich $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, wodurch natürlich Verluste und Kosten entstehen. Für kieselsäurereichere Bauxite wird daher das Verfahren von Bayer nicht anzuwenden sein. Bessere Erfolge erzielt man durch Ausrühren der Aluminatlauge mittels suspendiertem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Der Kieselsäuregehalt läßt sich dann bis auf 0,02% herabsetzen (British Aluminium Co.), während beim Ausfällen mit Kohlensäure noch immer ca. 0,3% Kieselsäure im Aluminiumoxydhydrat verbleiben.

Beim nassen Verfahren nach Bayer kann man bis 96% der im Bauxit enthaltenen Tonerde in Lösung bringen, auch enthält das auf nassem Wege hergestellte Tonerdehydrat viel weniger Kieselsäure als das auf pyrogenem Wege gewonnene.

Jedenfalls ist zurzeit das Bayersche Verfahren das technisch vollkommenste. In neuester Zeit, insbesondere seit dem Kriege, gewinnt ein Verfahren von Serpek immer mehr an Bedeutung.

Bauxit wird durch Erhitzen im elektrischen Ofen im N-Strom in Aluminiumnitrid verwandelt, das bei der Zersetzung mit Natronlauge Ammoniak und Natriumaluminat liefert, welches nach dem Bayerschen Verfahren auf Aluminiumoxydhydrat weiter verarbeitet wird. Dabei gewinnt man Ammoniak als wertvolles Nebenprodukt. Die Reaktion ist folgende:



Die Temperatur muß wenigstens 1700° erreichen, damit die Umsetzung vor sich geht; etwas Eisen wirkt günstig katalytisch. Als Stickstoff dient sauerstoff-freies Generatorgas. Das Verfahren ist vom Vorhandensein billiger Wasserkraft abhängig.

In Amerika ist die Methode von A. v. Hall in Verwendung, die es gestattet, auch kieselsäurereichere Bauxite zur Verwendung zu bringen. Bauxit wird unter Zusatz von Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, wobei die Verunreinigungen eine spezifisch schwerere Schlacke bilden, die von dem darüber schwimmenden geschmolzenen Aluminiumoxyd getrennt werden kann; doch dürfte die so gewonnene Tonerde weniger rein sein, als es für die Herstellung von Aluminiummetall notwendig ist.

Die ganze Bauxitindustrie scheint heute jedenfalls auf einem Wendepunkte angelangt zu sein.

Neuerdings hat O. Nissen¹⁾ eine dankenswerte Zusammenstellung der brauchbaren Verfahren zur Darstellung von Aluminium aus Bauxit mitgeteilt.

Einige Worte seien noch hinzugefügt über die Verwendung des Bauxits zur Herstellung feuerfester Produkte, wie feuerfeste Steine und Schmelzriegel, oder als Zuschlag zu Hüttenprozessen zur Entfernung des Phosphors im Thomas- und Siemens-Martinprozeß. Auch zur Herstellung künstlichen eisenarmen Korunds als Schleifmittel (Corindit) wird insbesondere der Arkansas-Bauxit verarbeitet. Die Fabrikation feuerfester Steine erfordert Bauxite von ungefähr 49—50% Al_2O_3 , 28% SiO_2 und 18% H_2O , die mindestens über Segerkegel 38 schmelzen. Doch ist meist eine Mischung mit feuerfestem Ton und Kalk notwendig, um brauchbares Material zu erhalten; die bisher veröffentlichten Resultate sind sehr widersprechend.²⁾

A. Bigot fand, daß geschmolzener weißer Bauxit ein sehr feuerfestes Material darstellt; der Erweichungspunkt liegt bei 1950° , geschmolzener roter Bauxit soll an Wirksamkeit noch den Naxossmirgel übertreffen.³⁾

Einige technisch wichtige Bauxite.

(Entnommen der Encyclopädie F. Ullmanns.)

	1.	2.	3.	4.
Al_2O_3	75,70	71,22	63,7	73,0
Fe_2O_3	1,90	3,50	4,54	1,5
SiO_2	} 8,30	11,90	14,17	16,5
TiO_2				
H_2O	13,50	14,00	15,59	9,0
	99,40	100,62	98,00	100,0

1 bis 4 Französische Bauxite von Les Beaux.

¹⁾ O. Nissen, Chem. Metallurg. Engineering 105, 619 (1918).

²⁾ Ton-I.-Z. 1903, 2132ff. und Wernicke, Die Fabrikation der Bauxitsteine (1905).

³⁾ A. Bigot, Über Corindit, Engineering 105, 619 (1918).

	5.	6.	7.	8.
Al ₂ O ₃	63,81	61,89	53,8	60,0
Fe ₂ O ₃	0,49	1,96	1,6	3,0
SiO ₂	} 0,20	8,33	14,5	10,00
TiO ₂				
H ₂ O	35,85	27,82	29,3	25,50
	<u>100,35</u>	<u>100,00</u>	<u>99,2</u>	<u>98,50</u>

5 und 8 Amerikanische Bauxite; 5 sehr reines, aber sehr seltenes Material (nahezu reiner Hydrargillit).

	9.	10.
Al ₂ O ₃	56,37	55,59
Fe ₂ O ₃	3,60	6,08
SiO ₂	} 13,43	10,13
TiO ₂		
H ₂ O	26,40	28,99
	<u>99,80</u>	<u>100,79</u>

6, 7, 9, 10 Irische Bauxite.

Für feuerfestes Material eignen sich nach A. Bigot folgende südfranzösische Proben:

	weißer Bauxit	roter Bauxit
Al ₂ O ₃	59,20	59,10
Fe ₂ O ₃	4,70	20,55
SiO ₂	18,50	2,85
TiO ₂	3,5	3,30
H ₂ O	14,10	14,20
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Weißer und roter Bauxit wird nach dem Verfahren von Lecesne so erhitzt, daß sich Al-Carbid bildet, das unter der Einwirkung von Luft wieder in Al₂O₃ übergeht; dabei gerät die Masse ins Schmelzen und es bilden sich eine sehr große Menge kleiner Korundkristalle (Corindit).

Gesamtanalyse des Bauxit.

1. Bestimmung des H₂O.

Da Bauxit außer Wasser noch Kohlensäure und Schwefelsäure enthalten kann, so läßt sich der Wassergehalt nicht durch bloßes Glühen bestimmen. Enthält die Substanz außer Wasser nur Kohlendioxyd, so läßt sich ersteres sehr genau nach der Methode von Brush-Penfield¹⁾ ermitteln.

Ist außer CO₂ noch SO₃ anwesend und erleidet der Glührückstand eine Veränderung (FeO in Fe₂O₃), so verfährt man am sichersten nach P. Jannasch.²⁾

Je nachdem, ob Titan oder Phosphorsäure bestimmt werden sollen oder nicht, wägt man 0,5—3 g in einem geräumigen Platintiegel, mischt mit der 4—6 fachen Menge calcinierter Soda und erhitzt bei bedecktem Tiegel zuerst längere Zeit über kleiner Flamme, um den Tiegelinhalt zu entwässern, dann

¹⁾ Brush-Penfield, Am. Journ. [3] 48, 31 (1894). — F. P. Treadwell, Quant. Analyse 440 (1921).

²⁾ P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. Leipzig 1897, 243.

steigert man allmählich die Temperatur und erhitzt schließlich mit der vollen Flamme eines Teclu- oder Mekerbrenners oder in Ermangelung eines solchen vor dem Gebläse. Sobald die Masse ruhig schmilzt und jede CO_2 -Entwicklung aufgehört hat, ist die Aufschließung beendet. Die Schmelze entfernt man am besten dadurch aus dem Tiegel, daß man bis zur Rotglut der inneren Tiegelmasse abkühlen läßt, dann von neuem erhitzt, bis der Tiegelrand zu schmelzen beginnt und nun vollständig erkalten läßt; durch gelindes Drücken und Klopfen mit einem Holzhammer fällt die Schmelze von selbst heraus. Bei sehr viel Fe (eisenreiche Bauxite) ist es zweckmäßig, die feinst pulverisierte Masse vorher mit HCl 1:1 auszuziehen, den verbleibenden Rückstand aufzuschließen, die Filtrate zu vereinigen und die Kieselsäure gemeinsam abzuscheiden, wodurch der Platintiegel geschont wird. Die Abscheidung und das Unlöslichmachen der SiO_2 geschieht nach bekannter Methode.¹⁾ Man muß nur von Zeit zu Zeit mittels eines Glasstabes die Kieselsäurehaut zerstören, die die Schmelze vor weiterer Einwirkung der Säure schützt, und so lange mit Säure digerieren, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr auftritt und keine harten Klümpchen mehr fühlbar sind. Ist Mn anwesend, so war die Schmelze grün und die Lösung färbt sich rosa. Bei Mn-Gehalt ist es unbedingt notwendig, die Schmelze vor dem Lösen aus dem Tiegel zu entfernen, weil das sich entwickelnde Cl das Platin stark angreift.

Das Filtrat bzw. die vereinigten Filtrate füllt man auf ein bekanntes Volumen auf und bestimmt in aliquoten Teilen:

- a) Die Gesamtmenge der Oxyde von Al, Fe, Ti und H_3PO_4 ;
- b) Fe durch Titration nach Zimmermann-Reinhardt mittels SnCl_2 ;
- c) H_3PO_4 nach der Molybdatmethode²⁾;
- d) Ti durch Aufschluß der Oxyde mit KHSO_4 und Abscheidung nach F. A. Gooch oder kolorimetrisch, wenn der Ti-Gehalt unter 5% bleibt.

2. Trennung des Eisens, Aluminiums und Titans von den Erdalkalien und Magnesium.

Man versetzt die salmiakhaltige Lösung (10 cm³ $\frac{1}{2}$ n-Salmiaklösung) siedend mit von Ammoncarbonat freiem Ammoniak oder frisch bereitetem Schwefelammonium — beides ist zulässig —, läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser. Der erhaltene Niederschlag enthält das Eisen, Aluminium und Titan (auch das eventuell vorhandene Chrom und die Phosphorsäure) als Hydroxyde bzw. Phosphate. Calcium, Barium, Strontium und Magnesium finden sich im Filtrat.

Für die Trennung des Titans vom Aluminium und Eisen ist die Goochsche Methode empfehlenswert; sie besteht darin, daß durch Kochen einer alkaliacetathaltenden, stark essigsäuren Lösung der Metalle alles Titan als basisches Acetat abgeschieden wird, während Tonerde in Lösung bleibt. Da Bauxit große Mengen Tonerde enthält, so ist der Titanniederschlag stets durch geringe Mengen Aluminium verunreinigt, weshalb die Trennung wiederholt werden muß. Nie hat man aber eine unvollständige Fällung des Titans zu befürchten.³⁾

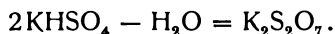
¹⁾ F. P. Treadwell, Quant. Analyse 414, 417 (1917).

²⁾ SiO_2 und TiO_2 wirken störend auf die Fällung des P. A. Ledebour, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien 1918, 14.

³⁾ Ch. N. 52, 68 (1885) und F. P. Treadwell, 2, 97 (1917).

Die gefällten Hydroxyde werden geglüht und durch Schmelzen mit der 12—15 fachen Menge $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen. Die Schmelze wird folgendermaßen vorgenommen:¹⁾

Man erhitzt zuerst das käufliche Kaliumhydrosulfat und zwar die 12 fache Menge des aufzuschließenden Oxydes in einem geräumigen Platintiegel über sehr kleiner Flamme. Das Salz schmilzt sehr leicht bei ca. $300^{\circ}C$ und geht unter Wasserabgabe (Schäumen) in Kaliumpyrosulfat über:



Sobald das Schäumen aufhört, ist die Umwandlung in Pyrosulfat vollendet. Nun fügt man die trockenen Oxyde hinzu und setzt das Erhitzen fort, bis die Schmelze anfängt zu erstarren,



ein Zeichen für die Bildung bedeutender Mengen von K_2SO_4 , das viel schwerer schmelzbar ist als das Pyrosulfat; dann steigert man die Temperatur wieder und setzt das Erhitzen so lange fort, bis das Oxyd sich in der Schmelze klar gelöst hat. Durch Erhitzen des Pyrosulfats entweicht SO_3 , das im naszierenden Zustande bei der hohen Temperatur außerordentlich reaktionsfähig ist. Die entstandene Schmelze enthält nach vollendeter Reaktion Sulfate, die sich leicht in Wasser lösen. In ca. 2—4 Stunden ist meist Aufschließung erfolgt.²⁾

Trennung des Al und Ti von Fe.

Man versetzt die Lösung der Kaliumpyrosulfatschmelze mit der dreifachen Gewichtsmenge der Oxyde an Weinsäure, leitet H_2S bis zur Sättigung ein und macht hierauf mit NH_3 ganz schwach alkalisch. Alles Fe fällt als Sulfid aus, während Al und Ti in Lösung bleiben. Das Schwefeleisen wird abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und vom Schwefel und Platindisulfid, das fast immer zugegen ist, abfiltriert. Das Filtrat befreit man durch Kochen von H_2S und fügt nach und nach zur Zerstörung der Weinsäure $2\frac{1}{2}$ mal so viel $KMnO_4$ als Weinsäure verwendet wurde, hinzu. Nun setzt man der heißen Lösung so viel schwefelige Säure zu, wie nötig ist, um das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat in Lösung zu bringen, und hierauf Ammoniak in geringem Überschuß, säuert nun mit Eisessig an (für je 100 cm^3 Lösung fügt man 7—10 cm^3 Eisessig hinzu), kocht 1 Minute und läßt den Niederschlag absetzen, dekantiert durch ein Schleicher- und Schüllsches Filter Nr. 589, bringt den Niederschlag auf das Filter, wäscht mit heißer 7% iger Essigsäure, dann mit heißem Wasser, trocknet, glüht über einem Bunsenbrenner 15—20 Minuten und wägt.

Nun hat man das Rohgewicht der Titansäure.

Den trockenen, noch aluminium- und manganhaltigen Niederschlag schmilzt man mit der dreifachen Menge Soda und laugt die grüne manganathaltige Schmelze mit kaltem Wasser aus, wobei Natriummetatitanat und etwas Tonerde ungelöst zurückbleiben. Man sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter, verbrennt im Platintiegel und schmilzt mit sehr wenig Natriumcarbonat. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand im Tiegel in $1,9\text{ cm}^3$ Schwefel-

¹⁾ F. P. Treadwell, Qual. Analyse, 8. Aufl. 1914, 95.

²⁾ Nach E. Deussen kann der Aufschluß zweckmäßig auch mit KF.HF vorgenommen werden.

säure (1 Vol. konz. H_2SO_4 : 1 Vol. Wasser), verdünnt mit Wasser auf ca. 150 bis 200 cm^3 , fügt 5 g Natriumacetat hinzu und dann $\frac{1}{10}$ des Volumens Eisessig, kocht eine Minute, filtriert, wäscht mit 7% iger Essigsäure, dann mit Wasser, trocknet, glüht und wägt. Da der Niederschlag immer noch etwas Aluminiumoxyd enthält, so wird er nochmals mit Soda geschmolzen und die Schmelze genau, wie früher geschildert, behandelt, und dieses Mal erhält man die Titansäure praktisch frei von Tonerde.

Dieser Prozeß erfordert nur kurze Zeit zur Ausführung, denn es handelt sich stets um sehr kleine Mengen, so daß die Niederschläge sich sehr rasch filtrieren und waschen lassen.

Qualitative Prüfung auf Titan nach J. H. Walton:¹⁾

1. Man schmilzt die zu prüfende Probe mit der 2—3 fachen Menge an Na_2O_2 im Fe- oder Ni-Tiegel, behandelt die Schmelze mit Wasser und säuert mit H_2SO_4 an, bei Anwesenheit von Titan fällt orangerotes $\text{Ti}(\text{OH})_6$ (Pertitansäure). Fe bleibt beim Behandeln der Schmelze mit H_2O im Rückstand.

2. Man kann dann weiter vom Fe_2O_3 abfiltrieren, noch so viel H_2SO_4 zusetzen, daß eine an H_2SO_4 5% ige Lösung entsteht: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ und wieder mit H_2O_2 versetzen, wobei eine je nach der Menge des Titans hellgelbe bis orangefarbene Färbung auftritt. Schon Spuren von Ti können dadurch erkannt werden. Vanadinsäure verhält sich ähnlich und ist dann eine Spezialreaktion auf diese auszuführen.

3. Colorimetrische Titanbestimmung.

Für Titanmengen unter 4% ist die Methode von A. Weller²⁾ allen gravimetrischen Bestimmungen vorzuziehen.³⁾

Man scheidet zunächst die Kieselsäure genau wie bei einer Silicatanalyse ab und trennt im Filtrat der Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Titan eventuell Vanadin vom Mangan, Magnesium und Calcium nach der Acetatmethode. Den so erhaltenen Niederschlag, der noch Spuren von Mangan enthalten kann, löst man in verdünnter Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Der nunmehr erhaltene Niederschlag, welcher alles Titan enthält, wird geglüht, gewogen, mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die ungelöst bleibenden Spuren von Kieselsäure abfiltriert und im Filtrat das Titan mit Wasserstoffsuperoxyd colorimetrisch bestimmt.

Von erheblichem Einfluß auf das colorimetrische Verfahren sind Fluoride, welche schon in ganz geringen Mengen bleichend wirken.

Bei der Gesamtanalyse vereinigt man zweckmäßig die Bestimmung der Titansäure mit der des Gesamteisens. Zu diesem Zwecke behandelt man die Lösung der Kaliumpyrosulfatschmelze zuerst mit Schwefelwasserstoff, um das Platin als Sulfid abzuscheiden und das Eisen zu reduzieren, und titriert dann nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffes das Eisen. Nach der Titration des Eisens konzentriert man die Flüssigkeit auf ca. 80 cm^3 und bestimmt das Titan, wie oben beschrieben.

¹⁾ J. H. Walton, Ch.-Ztg. Rep. 329 (1907).

²⁾ A. Weller, B. B. 15, 25, 92 (1882).

³⁾ Die genaue Beschreibung der Methode befindet sich in F. P. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie 86 und 431 (1921). — Siehe ferner V. Samter, Analyt. Schnellmethoden, Halle a. S. 204 (1911).

Handelt es sich nur um die Ermittlung des Titans im Bauxit, so zersetzt man 1 g desselben mit Fluß- und Schwefelsäure, raucht die Schwefelsäure größtenteils ab, um sicher zu sein, daß die Flußsäure völlig vertrieben ist, nimmt nach dem Erkalten mit Wasser auf und bestimmt das Titan nach A. Weller colorimetrisch.

4. Ausführung der Phosphorsäurebestimmung in titanhaltigen Bauxiten.

Beim Eindampfen einer salzsauren Lösung einer Ti-haltigen Bauxitsoda-schmelze bleibt ein Teil des Phosphors bei der unlöslichen Titansäure im Rückstande. Letzterer wird nach dem Auswaschen mit 1% HNO_3 mit Na_2CO_3 geschmolzen und die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgezogen. Der in den wäßrigen Auszug gelangte Teil der Phosphorsäure wird für sich bestimmt und zu der in der salzsauren Lösung gefundenen Menge hinzugerechnet.

Ausführung der Bestimmung:

Da die titanreicheren Bauxite in der Regel etwas weniger Phosphor aufweisen, so empfiehlt es sich, eine größere Einwage zu machen. Das Lösen, Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Salzsäure wird genau so ausgeführt, als wenn kein Titan vorhanden wäre.

Beim Auswaschen des unlöslichen Rückstandes vermeide man aber zuletzt die Anwendung von reinem Wasser, da sonst ein Teil der Titansäure trübe durch das Filter geht. Zweckmäßig benutzt man als Auswaschflüssigkeit eine 1%ige Salpetersäure. In dem klaren Filtrat wird der Phosphor nach der Methode von Finkener (Trocknen des Phosphormolybdänniederschlag bei 105°) oder nach Meinecke (Glühen des Niederschlag bei 500°) bestimmt. Der unlösliche Rückstand wird im Platintiegel verascht und mit Natriumcarbonat aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung zur Abscheidung der Kieselsäure mit Salzsäure zur Trockene verdampft; zu dem trockenen Rückstande fügt man 1—2 cm^3 Salpetersäure¹⁾, hierauf eine hinreichende Menge heißen Wassers, erwärmt und filtriert die Kieselsäure ab. In dem auf 100 cm^3 eingengten Filtrate wird dann die restliche Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt und dieser Anteil dem zuerst gefundenen Teile hinzugerechnet.

Bestimmung von Ca, Mg, K und Na.

Die Ermittlung dieser Elemente erfolgt nach bekannten Methoden.²⁾

Für die Bestimmung eventuell vorhandenen Schwefels ist Aufschluß mit SO_4 -freier Soda, ferner Entfernung der Kieselsäure und des Eisens notwendig.

5. Die Bestimmung des Vanadin.

Obleich Vanadin im Bauxit nur in ganz geringer Menge vorkommt, kann die sehr bequeme maßanalytische Bestimmungsmethode angewendet werden. Bei der Analyse von Bauxiten handelt es sich fast immer um die Abscheidung der Vanadinsäure aus der Lösung der Soda-Salpeterschmelze und ihre Trennung von der sie meist begleitenden Phosphorsäure. Zur Abscheidung der Vanadinsäure aus einer Alkalivanadatlösung werden nach der Methode von W. F. Hillebrand zunächst beide Säuren als Merkursalze gefällt und nun nach Ent-

¹⁾ Nicht Salzsäure, weil diese schädlich auf die Ausfällung der Phosphorsäure wirkt.

²⁾ F. P. Treadwell, Quant. Analyse. Siehe Orthoklasanalyse 1921, 421.

fernung der Phosphorsäure das Vanadin titrimetrisch bestimmt. Chrom, das störend wirkt, kommt bei Bauxit kaum in Betracht ¹⁾ (siehe dieses Handbuch III, 825).

Gewichtsanalytisch arbeitet man zweckmäßig nach der Methode von H. Rose.

Technische Analyse.

1. Glühverlust: 1 g wird sehr fein gepulvert und erst vorsichtig, zuletzt stark vor dem Gebläse geglüht.

2. Kieselsäure: Man mischt 0,5–1 g mit chemisch reiner Soda im Platintiegel und überdeckt diese Mischung noch mit einer Schicht Soda. Durch Schmelzen wird der Bauxit aufgeschlossen, hierauf in H₂O und HCl gelöst, zur Trockene auf dem Wasserbade eingedampft, nochmals mit HCl befeuchtet und abgedampft. Man löst in H₂O und HCl auf, filtriert von der SiO₂ ab, nach dem Auswaschen wird geglüht und gewogen. Hierauf verflüchtigt man mit HF und H₂SO₄. Der Rückstand wird gewogen. Die Differenz beider Wägungen gibt SiO₂ an.

3. Der Rückstand von 2 wird mit KHSO₄ geschmolzen und die Lösung mit dem Filtrat von 2 vereinigt. Nach Zusatz von NH₄Cl fällt man heiß mit NH₃. Es fällt Al₂O₃, Fe₂O₃ und TiO₂ aus; der Niederschlag wird geglüht und gewogen und dann abermals mit KHSO₄ geschmolzen. Die Lösung der Schmelze wird durch CO₂ heiß gefällt, wobei sich TiO₂ abscheidet. Zur vollständigen Fällung ist längeres Kochen unter starker Verdünnung nötig.

Da die Menge des TiO₂ gewöhnlich unter 4% beträgt, läßt sich dieser Bestandteil auch colorimetrisch gut bestimmen.

Die gefällte TiO₂ wird abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das obige Gewicht von Al₂O₃, Fe₂O₃ und TiO₂ weniger TiO₂ gibt Al₂O₃ und Fe₂O₃, welche nach bekannten Methoden getrennt werden.

4. Das Filtrat von Al₂O₃ und Fe₂O₃ mit TiO₂ wird durch oxalsaures Ammonium auf CaO untersucht, eventuell MgO mit Natriumphosphat gefällt.

Aluminate.

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

Die Tonerde ist eine amphotere Verbindung, sie kann sowohl als Basis, als auch als Säure in Verbindungen auftreten. In den Aluminaten tritt sie als Säure auf. Solche Aluminate sind der Chrysoberyll, das Beryllialuminat, der Spinell, das Magnesiumaluminat (mit Eisenoxydulaluminat), das Zinkaluminat Gahnit.

Die Reihenfolge ist: Chrysoberyll, Spinell, Pleonast, Gahnit.

Chrysoberyll.

Synonyma: Chrysoberyll, Cymophane.

Varietät: Alexandrit.

Rhombisch-bipyramidal oder rhombisch-holoedrisch.

$$a : b : c = 0,4707 : 1 : 0,5823.$$

¹⁾ W. F. Hillebrand, Am. Journ. Chem. Soc. [4] 6, 209 (1898). — Ferner F. P. Treadwell, loc. cit. 264 und 267 (1917).

W. C. Brögger¹⁾ wies kristallographische Beziehungen mit Columbit nach, auch mit Olivin.

Analysen.

Die Zahl der Analysen ist eine geringe, daher eine spezielle Anordnung sich erübrigt.

	1.	2.	3.	4.
δ	—	—	—	3,7337
BeO	17,02	16,87	17,79	17,94
Al ₂ O ₃	73,05	74,85	76,75	78,10
Fe ₂ O ₃	5,59	4,06	4,49	4,88
TiO ₂	2,84	2,97	—	—
Glühverl.	0,71	0,55	0,48	—
	99,21*)	99,30**)	99,51	100,92

*) Nach Abzug von 5% SiO₂.
 **) Nach Abzug von 5,13% SiO₂.

Sämtliche aus Alluvialablagerungen von Minas Geräes (Brasil).

1. Anal. A. Seyberth, Schweiggers Journ. **12**, 228.
2. Anal. Bergemann nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 129.
3. Anal. J. Thomson, Outlin. Miner. **1**, 400.
4. Gelb; anal. Awdejef, Pogg. Ann. **56**, 118.

	5.	6.	7.	8.	9.
δ	—	—	—	3,64	3,52
BeO	16,46	18,88	18,02	17,81	17,78
Al ₂ O ₃	76,67	76,99	78,92	79,77	76,76
Fe ₂ O ₃	3,85	4,13	3,48	4,55	6,07
TiO ₂	1,04	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	0,36	—	—
Glühverl.	0,42	—	0,29	—	—
	98,44*)	100,00	101,07**)	102,13	100,61

*) Nach Abzug von 4% SiO₂.
 **) Spuren von CuO und PbO.

5. Von Haddam (Connecticut) aus den Gneis durchbrechendem Granit; anal. A. Seyberth, wie oben Analyse Nr. 1.
6. Von ebenda; anal. A. Damour, Ann. chim. phys. **7**, 173 (1842). Mittel aus 3 Analysen.
7. Vom Ural, anal. Awdejef, bei G. Rose, nach C. F. Rammelsberg wie oben.
8. Von Helsingfors (Finnl.); anal. J. J. Wijk, N. JB. Min. etc. 1868, 184.
9. Vom Bezirk Maskinonge, Prov. Quebec (Canada); anal. N. N. Evans, Am. Journ. **19**, 316 (1905).

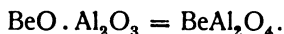
Neuere Analysen sind nicht veröffentlicht worden.

Formel. Aus den Analysen kann nicht geschlossen werden, in welcher Form Eisenoxyd und Titan gebunden sind. Auch ist nicht sicher, ob nicht das Eisen ursprünglich als Eisenoxydul vorhanden war. Durchsichtige Kristalle enthalten nur Spuren von Eisenoxyd. Bei der grünen Varietät Alexandrit vom Ural ist Eisenoxydul zu vermuten. C. F. Rammelsberg hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß bei den Analysen 4 und 7 nur Eisenoxydul

¹⁾ W. C. Brögger, Z. Kryst. **45**, 88 (1908).

vorhanden sein kann, was mir sehr begründet erscheint. Es ist daher zu vermuten, daß dieses Eisenoxydul als Aluminat beigemischt ist und daß wir es mit Mischungen, bzw. festen Lösungen von BeAl_2O_4 , FeAl_2O_4 zu tun haben. Sollte Eisenoxyd neben dem Oxydul vorhanden sein, so ist anzunehmen, daß dieses das Aluminiumsesquioxyd vertritt. Oxydul wäre als Vertreter des Berylliums anzusehen.

Der reine Chrysoberyll hat danach die Formel:



Eine weitere Frage ist, wie das Titan gebunden ist. Nimmt man an, was allerdings nicht sicher ist, daß es sich um Titandioxyd handelt, so könnte man annehmen, daß sich titansaures Eisenoxydul im Chrysoberyll, und etwa, wie im Titaneisen, das Aluminat mit diesem Titanat in fester Lösung befindet. Eine andere Möglichkeit wäre die, daß es sich um Titansesquioxyd als Vertreter des Aluminiumsesquioxyds, eventuell des Eisenssesquioxyds handelt.

Es ist daher heute noch unsicher, ob dem Berylliumaluminat beigemischt sind: FeAl_2O_4 , FeTiO_3 oder Fe_2O_3 und Ti_2O_3 . Manche Analysen weisen auch einen Gehalt an Kieselsäure auf, welcher damals als Verunreinigung gedeutet wurde.

Es zeigt sich, daß neue genaue Analysen mit Bestimmung der Oxydationsstufe des Eisens und Titans notwendig sind.

Eigenschaften. Spaltbarkeit nach dem Brachypinakoid, ziemlich deutlich, undeutlich nach dem Makropinakoid (100); Bruch muschelrig; Härte 8,5; Dichte 3,65—3,8.

Farbe grünlichweiß, oliven- und spargelgrün, grasgrün, smaragdgrün, grüngrau, auch schwefelgelb. Die Varietät Alexandrit, welche grüne Farbtöne zeigt, erscheint in durchfallendem künstlichen Lichte colombinrot.

Durchsichtig bis durchscheinend, Glasglanz, im Bruch fettartig. Manche Varietäten zeigen wogenden Schimmer und auch bisweilen Asterismus. Schöner Trichroismus.

Brechungsquotienten:¹⁾ $N_\alpha = 1,7470$; $N_\beta = 1,7484$; $N_\gamma = 1,756$; $2V = 54^\circ 20'$; $2E = 84^\circ 43'$.

Über kleine Veränderungen der optischen Eigenschaften beim Erhitzen siehe A. Mallard.²⁾

G. Melzer³⁾ fand an zwei Kristallen von Ceylon:

	N_γ	N_β^I	N_α	N_γ	N_β^{II}	N_α
Li-Licht . .	1,7487	1,7431	1,7406	1,7508	1,7449	1,7419
Na-Licht . .	1,7530	1,7470	1,7443	1,7550	1,7492	1,7462
Tl-Licht . .	1,7503	1,7503	1,7474	1,7586	1,7530	1,7501
Doppelbrechung	$N_\gamma - N_\beta = 0,006,$					
	$N_\beta - N_\alpha = 0,003.$					

C. Doelter⁴⁾ fand, daß Chrysoberyll gegen Röntgenstrahlen ziemlich durchlässig ist. Radiumstrahlen verändern die Farbe nach A. Miethe⁵⁾ nicht;

¹⁾ A. des Cloizeaux, Prop. optiques 59 (1857).

²⁾ A. Mallard, Bull. Soc. min. 5, 237 (1882).

³⁾ G. Melzer, Z. Kryst. 23, 251 (1900).

⁴⁾ C. Doelter, N. JB. Min. etc. 1896, II, 92.

⁵⁾ A. Miethe, Ann. d. Phys. 19, 663 (1906).

durch Erhitzen entfärbte Kristalle wurden durch ultraviolette Strahlen etwas verändert.¹⁾

Bei höherer Temperatur wird Chrysoberyll leitend für Elektrizität.²⁾

Vor dem Lötrohr unveränderlich. Mit Kobaltsolution geglüht, werden die nicht zu dunkel gefärbten blau. Säuren zersetzen ihn nicht. Dagegen wird er durch Kaliumbisulfat und auch durch Ätzkali zersetzt.

Nach G. Spezia³⁾ schmilzt Chrysoberyll im Sauerstoffgebläse leicht zu dunkelgrüner Perle, die aus Nadelchen und Blättchen besteht.

Über das färbende Pigment ist nichts Näheres bekannt. Bei Alexandrit wird eine Beimengung von Chromoxyd angenommen. C. Hlawatsch untersuchte das Absorptionsspektrum.⁴⁾

Synthese.

Bereits J. J. Ebelmen⁵⁾ hat den Chrysoberyll künstlich dargestellt. Er verwendete ein Gemenge von Beryllerde, Tonerde und Calciumcarbonat, welchem er einen Überschuß von Borsäure hinzusetzte. Dieses Gemenge wurde im Platintiegel durch mehrere Tage in einem Porzellanofen erhitzt; er erhielt 5—6 mm lange, durchsichtige grünliche Kristalle, welche eine größere Härte als Topas hatten und deren spez. Gewicht 3,758 war. Die Kristalle gehören dem rhombischen System an und hatten die Zusammensetzung des Chrysoberylls. Bei Zusatz von Chromoxyd in kleinen Mengen erhielt er grüne Kristalle.

H. St. Claire Deville und Caron⁶⁾ operierten auf folgende Weise: In einen Kohlentiegel wurde ein Gemenge von Berylliumfluorid und Aluminiumfluorid gebracht. Auf diesem Gemenge brachten sie eine Kohlenkapsel an, welche Borsäure enthielt. Das Ganze wurde zur hellen Rotglut erhitzt. Sie erhielten schöne Kristalle mit den natürlichen übereinstimmend, und Zwillinge, wie diese, sie ähneln der Alexandrit genannten Varietät.

A. Lacroix⁷⁾ erhitzte im Fourquignonofen ein Gemenge von Kryolith und eines Berylliumsalzes und erhielt kleine Krystalle von Chrysoberyll. Bei Zusatz von etwas Chromchlorür erhielt er grüne Alexandritkristalle, welche wie die natürlichen, die Eigenschaft besitzen, im durchfallenden künstlichen Lichte statt der grünen Farbe eine rote zu zeigen.

P. Hautefeuille und A. Perrey⁸⁾ schmolzen ein Gemenge von Tonerde und Berylliumoxyd mit einem Alkalisulfid und erhielten Chrysoberyll in perlmutterdiamantglänzenden Täfelchen, die dem rhombischen System angehören. Die Zusammensetzung war für das Gemenge, welche dazu am geeignetsten ist: 1000 Teile Tonerde, 40 Berylliumoxyd und 650 Teile NaKSO₄ und 150 Kohlenstoff, welche nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Schwefelsäure 80 Teile Chrysoberyll ergaben. Ein beliebiges Gemenge von Al₂O₃ und BeO liefert stets Chrysoberyll, dessen Menge man jedoch durch

¹⁾ C. Doelter, Die Farben der Mineralien 1915, 56.

²⁾ Derselbe, Sitzber. Wiener Ak. 109, 49 (1910).

³⁾ G. Spezia, Z. Kryst. 14, 503.

⁴⁾ C. Hlawatsch, Min. Mitt. 23, 500 (1903).

⁵⁾ J. J. Ebelmen, C. R. 25, 279 (1845); Journ. prakt. Chem. 43, 472.

⁶⁾ H. St. Claire Deville und Caron, C. R. 46, (1857).

⁷⁾ A. Lacroix, Bull. Soc. min. 10, 157 (1887).

⁸⁾ P. Hautefeuille und A. Perrey, C. R. 106, 487 (1888); siehe auch Bull. Soc. min. 13, 147 (1890).

Zusatz von Carbonat verringern kann, so zwar, daß beim Überwiegen des Carbonats über das Sulfid fast alles Berylliumoxyd für sich kristallisiert und man nur hemimorph-hexagonales Berylliumoxyd erhält.

Auch als sie Tonerde und Berylliumoxyd in geschmolzenem Nephelin lösten, erhielten sie beim Erkalten Chrysoberyll.

Vorkommen und Genesis.

Chrysoberyll tritt in Pegmatiten und in Glimmerschiefern auf, er findet sich auf Ceylon in den Edelsteinseifen, in Brasilien in Diamantseifen; sein Vorkommen in Pegmatiten weist auf eine Entstehung aus einem Schmelzfluß unter Mitwirkung von Schmelzpunkt herabsetzenden Kristallisatoren hin, vielleicht wie bei den Versuchen von H. St. Claire Deville und Caron und A. Lacroix mit Fluoriden. Jedenfalls kann die Bildungstemperatur keine sehr hohe gewesen sein.

Spinellgruppe.

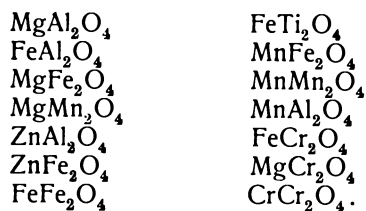
Unter Spinellgruppe begreift man eine Anzahl von regulär kristallisierenden Mineralien, deren allgemeine Formel RAI_2O_4 ist und bei welchen R durch die zweiwertigen Elemente Mg, Fe, Zn, Mn, Cr vertreten ist, während statt des Al die isomorphen dreiwertigen Elemente Fe, Mn, Cr eintreten können.

Ein Teil dieser isomorphen Verbindungen enthält als Säure die Tonerde, in anderen muß man Mn_2O_3 , Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 als Säure annehmen. Dies wären demnach Manganite, Ferrate oder Chromite. Wir behandeln hier zuerst die Aluminate, während die übrigen bei Mangan, Eisen oder Chrom behandelt werden sollen.

Die betreffenden Mineralien sind: Aluminate, Spinell, Pleonast, Hercynit, Magnochromit; Ferrate: Magneteisen, Jacobsit, Magnesioferrit, Franklinit, Disluit. Als Manganite haben wir: Manganospinell, Manganomagnetit, und als Chromsalze: Chromit, sowie Magnochromit (Picotit).

Der Titanomagnetit enthält Ferrat und Titanat.

Die hier zu betrachtenden isomorphen Verbindungen sind:



Nur wenige dieser Verbindungen kommen ohne isomorphe Beimengungen vor, nämlich: $MgAl_2O_4$, $FeFe_2O_4$, $ZnAl_2O_4$.

Bei Aluminium behandeln wir die Mineralien: Spinell, Pleonast, Gahnit Manganspinell, Hercynit.

Bei den Eisenerzen werden Magnetit, Titanomagnetit, Manganomagnetit, Magnesiomagnetit behandelt.

Das Chromeisen und der Magnochromit (Picotit) kommen zu den Chromverbindungen. Picotit ist eine isomorphe Verbindung von $MgAl_2O_4$, $FeCr_4O_4$, $FeAl_2O_4$.

Wir behandeln zunächst die genannten Aluminate.

Spinell.

Synonyma: Rubinspinell, Carbunculus, Lychnis, Spinella, Carb. ruber parvus, Ballas, Ballagius, gelblicher Rubin, Rubicell.

Ceylanit, Pleonast und Chlorospinell sind die eisenhaltigen (eisenoxydulhaltigen) Spinelle.

Varietäten: Balasrubin, Rubinspinell, Rubicell.

Analysen.

Analysen von eisenfreien oder eisenarmen Spinellen, eigentliche Spinelle. Neuere Analysen existieren nur wenige, es sind zum Teil sogar ganz alte Analysen.

Alte Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO . . .	8,25	8,78	26,21	14,63	25,72
CaO . . .	0,75	—	—	—	—
FeO . . .	1,50	—	0,71	4,26	3,49
Al ₂ O ₃ . . .	74,50	82,47	69,01	72,25	68,94
Cr ₂ O ₃ . . .	—	6,18	1,10	—	—
SiO ₂ . . .	15,50	—	2,02	5,48	2,25
	100,50	97,43	99,05	96,62	100,40

1. Edler Spinell von Ceylon; anal. M. H. Klaproth nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 161.

2. Von ebenda; anal. L. N. Vauquelin bei C. F. Rammelsberg, wie oben.

3. Von ebenda; anal. J. Abich, Pogg. Ann. 23, 305 (1831).

4. Blauer Spinell von Aker, Södermanland (Schweden); anal. J. Berzelius bei C. F. Rammelsberg, wie oben.

5. Blauer Spinell von ebenda; anal. J. Abich, wie Analyse Nr. 3. (Im Original falsche Summe.)

C. F. Rammelsberg hat die beiden Analysen J. Abichs folgendermaßen umgerechnet:

MgO	26,75	26,31
FeO	0,73	3,57
Al ₂ O ₃	70,43	70,53
Cr ₂ O ₃	1,12	—
	99,03	100,41

Formel und Eigenschaften siehe S. 520.

Neue Analysen von edlem Spinell.

	6.	7.
Na ₂ O	1,05	1,17
K ₂ O	0,55	0,74
MgO	26,53	26,47
FeO	0,60	0,78
Al ₂ O ₃	70,62	70,21
Cr ₂ O ₃	1,50	1,37
	100,85	100,74

6. u. 7. Beide von Ceylon, Kristalle (111). (011); anal. K. Pfeil, Inaug.-Diss. Heidelberg 1901; ZB. Min. etc. 1902, 146.

Pleonast.

Synonyma: Ceylonit, Ceylanit, Caudit.

Wir teilen die Analysen in eisenoxydhaltige und eisenoxydfreie bzw. -arme ein.

Alte Analysen.

	1.	2.	3.	4.
MgO	18,79	17,58	13,03	19,90
FeO	11,75	13,97	23,46	11,64
ZnO	1,38	—	—	—
Al ₂ O ₃	67,19	65,27	62,95	68,46
SiO ₂	0,63	2,50	—	—
	99,74	99,32	99,44	100,00

1. Von Harmala, Kirchspiel Lojo (Finnland); anal. Thorold nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 162.

2. Von Barsowskoi bei Kyschtimsk (Ural); anal. J. Abich, wie Analyse Nr. 3 S. 515.

3. Dunkelgrün von Tunaberg (Schweden); anal. A. Erdmann nach C. F. Rammelsberg, wie Analyse Nr. 1.

4. Von Ramos (Mexico); anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 135.

	5.	6.
δ	—	3,45
MgO	21,25	19,11
FeO	9,86	—
Al ₂ O ₃	70,05	80,60
SiO ₂	0,23	0,20
Cr ₂ O ₃	—	1,24
	101,39	101,15

5. Körner, von Kangerdluarsuk Fosternaasset (Grönland); anal. J. Lorenzen, Meddelelser om Grönland 7 (1884); Z. Kryst. 11, 317 (1886).

6. Aus Basalt, von Nordgrönland, Disco, mit Meteoreisen; anal. J. Lorenzen bei Japetus Steenstrup, Min. Mag. 6, 1 (1884); Z. Kryst. 10, 291 (1885).

Das Eisen wurde nicht von der Tonerde getrennt.

Pleonaste mit merklichem Gehalt an Eisenoxyd (Ferrat-Pleonaste).

Ältere Analysen.

In den nächstfolgenden Analysen wurde zwar von den betreffenden Analytikern kein Gehalt an Eisenoxyd nachgewiesen, es wurde jedoch von C. F. Rammelsberg mit Recht bemerkt, daß, da der Sauerstoff der Monoxyde mehr als ein Drittel von dem der Tonerde beträgt, Eisenoxyd vorhanden sein muß. Es folgen die Originalanalysen mit der Umrechnung von C. F. Rammelsberg. (Min.-Chem. 1860, 161.)

	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
MgO . . .	25,94	24,87	23,61	21,66	17,65	18,24	17,70
MnO . . .	—	—	—	—	2,71	—	—
FeO . . .	5,06	9,40	8,07	10,64	18,33	20,51	19,29
Al ₂ O ₃ . . .	67,46	62,84	66,89	66,09	55,17	57,20	59,66
SiO ₂ . . .	2,38	1,83	1,23	0,80	5,09	3,15	1,79
H ₂ O . . .	—	—	—	0,96	—	—	—
	100,84	98,94	99,80	100,15	98,95	99,10	98,44

	7a.	8a.	9a.	10a.	11a.	12a.	13a.
MgO . . .	26,26	25,33	23,90	21,97	18,59	18,60	18,19
FeO . . .	2,06	2,66	5,79	8,55	11,88	11,86	13,42
Al ₂ O ₃ . . .	68,31	64,01	67,68	67,01	58,12	59,00	61,30
Na ₂ O . . .	3,37	7,67	2,63	2,47	11,41	10,54	7,09
	100,00	99,67	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

- 7. Vom Vesuv, mit Sanidin und Nephelin; anal. J. Abich, Pogg. Ann. 23, 305.
- 8. Auswürfling vom Monte Somma, aus Dolomit; anal. wie oben.
- 9. Vom Monzoni (Fassatal); anal. wie oben.
- 10. Von Franklin, große grünschwärze Oktaeder, mit Rotzinkerz und Kalkspat; anal. Vogel bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 163.
- 11. Von der Stulgrube bei Arendal; anal. Th. Scheerer, Pogg. Ann. 65, 294.
- 12. Von Ceylon; anal. C. Gmelin, Berzelius Jahresber. 4, 156.
- 13. Von der Iserwiese im Riesengebirge; anal. J. Abich, wie oben.

	14.	15.	16.	17.
δ	—	3,58	—	3,77
MgO	17,20	12,84	24,63	21,95
FeO	13,60	21,82	4,61	4,49
Al ₂ O ₃	59,06	60,79	69,71	64,29
Cr ₂ O ₃	—	—	—	4,62
Fe ₂ O ₃	10,72	5,13	1,62	—
SiO ₂	—	—	—	2,75
	100,58	100,58	100,57	98,10

- 14. Schwarz, aus der Auvergne; anal. F. Pisani, C. R. 63, 49.
- 15. Grün, von Peckshill (N. York); anal. Wolle, Am. Journ. [2] 48, 350 (1868).
- 16. Schwarz von Amity (N. York); anal. Reuter nach C. F. Rammelsberg. Min.-Chem. 1875, 136.
- 17. Von Mudgee (N. S. Wales); anal. A. M. Thomson bei A. Liversidge, Miner. N. S. Wales 1888, 202; Z. Kryst. 8, 92 (1884).

	18.
MgO	14,75
MnO	1,05
FeO	18,1
Al ₂ O ₃	61,08
Fe ₂ O ₃	4,6
	99,58

- 18. Sonor in Skodje bei Söndmöre; anal. J. H. Vogt, Z. prakt. Geol. 8 (1901) und 9 (1901); Z. Kryst. 36, 414 (1902).

Bei den folgenden neuen Analysen ist eine Trennung der Oxyde des Eisens nicht durchgeführt:

	19.	20.	21.
Na ₂ O	1,86	1,99	—
K ₂ O	1,12	1,01	—
MgO	15,27	14,91	13,16
MnO	Spur	Spur	Spur
Al ₂ O ₃	68,41	68,32	65,02
Fe ₂ O ₃	14,95	14,72	22,02
CrO	—	—	0,10
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	101,61	100,95	100,30

19. u. 20. Beide vom Fassatal (Monzoni); anal. K. Pfeil, Inaug.-Diss. Heidelberg 1901; ZB. Min. etc. 1902, 146.

21. Tiefgrün, aus Saphirinschiefer von den Holls Tract, Distrikt Vizagapatam (Madras, Indien); anal. T. L. Walker u. W. H. Collins, Proc. geol. Surv. India **36**, 1 (1907); Z. Kryst. **48**, 680 (1911).

	22.
δ	3,683
Na ₂ O	1,38
K ₂ O	1,31
MgO	24,76
CaO	0,84
FeO	9,62
Al ₂ O ₃	57,80
Fe ₂ O ₃	3,04
SiO ₂	0,94
	<hr/>
	99,69

22. Schwarzgrün von Mansjö Mt, Hälsingland (Schweden); anal. G. Haglund bei H. von Eckermann, Geol. För. Förh. **44**, 757 (1922).

Der Autor berechnet die Analyse und kommt zu dem Resultat, daß zwei Formeln möglich sind:

Mg(Al, Fe) ₂ O ₃	84,7%	(Fe, Mg)O . (Al, Fe) ₂ O ₃	89,0%
CaSiO ₃	1,7	CaSiO ₃	1,7
(Fe, Mg)O	10,9	MgO	6,6
(Na, K) ₂ O	2,7	(Na, K) ₂ O	2,7
	<hr/>		<hr/>
	100,0		100,0

Chlorospinell.

Chlorospinell ist eine Varietät des Spinells.

Analysen.

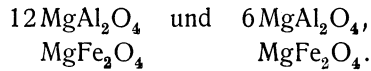
	1.	2.
MgO	26,77	27,49
CaO	0,27	—
CuO	0,27	0,62
Al ₂ O ₃	64,13	57,34
Fe ₂ O ₃	8,70	14,77
	<hr/>	<hr/>
	100,14	100,22

Beide Analysen von Slatoust im Ural; anal. H. Rose, Pogg. Ann. **56**, 652 (1840.)

C. F. Rammelsberg berechnete beide Analysen und erhielt:

Al ₂	34,12	30,50
Fe ₂	6,09	10,34
Mg	16,06	16,49

Der Chlorospinell enthält kein Eisenoxydul. Das approximative Verhältnis ist für Analyse I Fe:Al = :12, für die zweite Analyse: 1:6. Daraus folgt für die Formeln:



Eisenpicotit.

Der Eisenpicotit ist ein Eisenspinell.

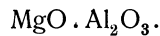
MgO	19,36
FeO	12,86
Al ₂ O ₃	62,40
Fe ₂ O ₃	5,72
Cr ₂ O ₃	Spur
H ₂ O	0,13

Aus dem Massiv von Ambre, südl. Ankaratra bei Antzirabí (Madagaskar); anal. Raoult bei A. Lacroix, Bull. soc. min. 41, 186 (1918).

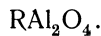
Die Bezeichnung Eisenpicotit ist wegen des Mangels an Chrom unrichtig.

Formel.

Die reinen Spinelle haben die Zusammensetzung:



Die Pleonaste zerfallen in zwei Gruppen. Die erste, welche kein Eisenoxyd (oder nur in minimalen Mengen) enthalten, gehorchen der Formel:



Das Verhältnis Mg:Fe ist schwankend. C. F. Rammelsberg¹⁾ berechnet für einige Analysen folgende Verhältnisse:

		Fe: Mg.
Ramos	anal. C. F. Rammelsberg	1:3
Harmala	Thorold	1:3
Barsowskoi	J. Abich	1:2,25
Tunaberg	A. Erdmann	1:1

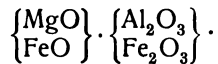
Die Formeln sind für 1 und 2:	3MgAl ₂ O ₄ · Fe ₂ O ₄ .
" " " " 3:	9FeAl ₂ O ₄ · 2MgAl ₂ O ₄ .
" " " " 4:	MgAl ₂ O ₄ · F ₂ Al ₂ O ₄ .)

Für die zweite Abteilung mit Ferrat ergibt sich nach C. F. Rammelsberg:

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875 135/7.

Fundort	Analytiker	Fe: Mg	Fe: Al
Vesuv mit Sanidin	J. Abich	1: 23,6	1: 34
Vesuv (mit Dolomit)	J. Abich	1: 17	1: 13
Amity	Reuter	1: 9,7	1: 68
Monzoni	J. Abich	1: 7,6	1: 37,3
Franklin, N. Jersey	Vogel	1: 4,6	1: 42,4
Stulgrube	Th. Scheerer	1: 4	1: 8,2
Ceylon	C. Gmelin	1: 2,8	1: 9
Iserwiese	J. Abich	1: 2,4	1: 13,2
Auvergne	F. Pisani	1: 2,6	1: 8,6
Peekshill	Wolle	1: 1,6	1: 18,5

Diese Ceylonite sind daher:



Ferner hat C. F. Rammelsberg noch zwei weitere Analysen berechnet:

Le Prese	G. Linck	Fe: Mg = 1,5: 1	FeAl = 1: 31
Mudgee	Thomson	Mg: R = 1: 1,26.	

Hercynit.

	1.	2.	3.
δ	—	4,011	—
MgO	2,92	9,38	9,63
FeO	35,67	25,30	25,98
Al ₂ O ₃	61,17	59,62	61,21
Fe ₂ O ₃	—	3,10	3,18
	99,76	100,00	100,00

1. Von Ronsberg, Klattauer Kreis (Böhmen); anal. Quadrat, Ann. Chem. u. Pharm. **55**, 367.

2. Aus Gabbro von Le Prese (Veltlin); anal. G. Linck, Mon.-Ber. Berl. Ak. 1893, 47; Z. Kryst. **25**, 615 (1896).

3. Dieselbe Analyse auf 100 berechnet.

C. F. Rammelsberg berechnet aus der Analyse von Quadrat Fe: Mg = 1: 1.

G. Linck berechnet aus seiner Analyse: Fe: Mg = 3: 2.

Nach C. F. Rammelsberg nimmt Hercynit beim Glühen 3,2% Sauerstoff auf.

Physikalische Eigenschaften.

Dichte je nach dem Eisengehalte verschieden. Bei edlem Spinell ist sie zirka 3,55—3,65. M. v. Schwarz¹⁾ fand die Werte von 3,62—3,63. Bei Pleonast steigt das Gewicht bis 4,1 (vgl. die Analysenangaben).

Härte 8. Keine merkliche Spaltbarkeit. Bezüglich Gleitflächen siehe A. Grünh.²⁾

Farbe je nach dem Eisengehalt. Bei edlem Spinell blutrot, violettrot, hyazinthrot, manchmal strohgelb. Manche Spinelle sind blau. Die Pleonaste

¹⁾ M. v. Schwarz, ZB. Min. etc. 1915, 105.

²⁾ A. Grünh, N. JB. Min. etc. 1918, 112.

sind flaschengrün bis grünlichschwarz. Bei letzteren rührt die Farbe von Eisenoxydul her. Die roten Spinelle enthalten oft Chrom und dürfte dieselbe Ursache, wie bei Rubin, vorliegen. Die Ursache der Blaufärbung ist nicht bekannt, vielleicht liegt derselbe Farbstoff, wie bei Saphir vor. Durchsichtig bis durchscheinend.

Brechungsquotienten. A. Des Cloizeaux¹⁾ fand:

Lithiumlicht 1,7121; Natriumlicht 1,7155,
Mittleres Rot 1,7130; Mittleres Blau 1,7261.

K. Zimanyi²⁾ bestimmte folgende Werte:

Roter Spinell von Ceylon: 1,7167 (Natriumlicht).

M. Bauer³⁾ fand bei blauem Spinell:

Natriumlicht 1,721; Rot 1,171; Blau 1,7272; Grün 1,724.

K. Busz⁴⁾ fand:

Gelb 1,7257; Rot 1,7206; Grün 1,7323.

G. Melczer⁵⁾ fand:

Lithiumlicht 1,7153; Natriumlicht 1,7188; Thalliumlicht 1,7227.

Über anomale Doppelbrechung siehe R. Brauns,⁶⁾ P. Gaubert.⁷⁾ Die Extinktionskoeffizienten bestimmte P. Ites.⁸⁾

Die Farbe des roten Spinells ändert sich nur wenig beim Erhitzen, bei der Erkaltung ist sie wieder dieselbe. Dasselbe gilt für blauen. Radiumstrahlen führten keine Änderung bei edlem Spinell herbei. Bei Erhitzen von rotem Spinell im Wasserstoff wurde Spinell zinnobergrau. Ultraviolette Strahlen hatten die Tendenz, die frühere Farbe wieder herzustellen.⁹⁾

Blauer Spinell¹⁰⁾ wurde durch Radiumstrahlen kaum verändert, der Farbenton war jedoch mehr gegen das Grün verändert (von 18 m zu 17 m). Bei der darauffolgenden Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen ergab sich dann eine hellere Farbe.

Was das wahrscheinliche Pigment anbelangt, so kann vermutet werden, daß roter Spinell eine isomorphe Beimengung enthält, welche jedoch nicht ausschließlich Chrom sein muß. Durch Behandlung von Spinell mit Natronlauge und Chlor konnte ich Spinell entfärben, was auf eine Eisenverbindung deutet; vielleicht liegen beide Metalle vor (vgl. K. Kraatz-Koschlau und L. Wöhler,¹¹⁾ welche Chrom annehmen). Siehe auch O. Weigel, N. J. Min. etc. Beil.-Bd. 48 (1923).

Kathodenlumineszenz. Diese dürfte bei künstlichem und natürlichem Spinell verschieden sein, wie ein Versuch mit blauem Spinell mir zeigte.

¹⁾ A. Des Cloizeaux, *Nouv. recherches* 1867, 203.

²⁾ K. Zimanyi, *Z. Kryst.* 22, 328 (1894).

³⁾ M. Bauer, *N. Journ. Min. etc.* 1896 I, 281.

⁴⁾ K. Busz, *N. J. Min. etc.* 1895, I, 282.

⁵⁾ G. Melczer, *Z. Kryst.* 33, 240 (1900) und 38, 260 (1904).

⁶⁾ R. Brauns, *N. J. Min. etc.* 1887, I, 142 und 1896, II, 219.

⁷⁾ P. Gaubert, *Bull. Soc. min.* 25, 154 (1902).

⁸⁾ P. Ites, *Z. Kryst.* 41, 303 (1906).

⁹⁾ C. Doelter, *Die Farben der Mineralien*, Braunschweig 1915, 67.

¹⁰⁾ Derselbe, *l. c.* 68.

¹¹⁾ K. v. Kraatz-Koschlau u. L. Wöhler, *Tsch. min. Mit.* 1903, 316.

Schmelzpunkt. Bei einem Ceylonit erhielt ich¹⁾ für den ersten Erweichungspunkt 1240—1260° und für den Schmelzpunkt 1275—1300°. Vera Schumoff-Deleano²⁾ bestimmte ihn bei Pleonast von Amity mit 1360°. A. Brun hatte 1900° gefunden.³⁾

Das Kristallisationsvermögen ist sehr groß. Nach Vera Schumoff-Deleano und E. Dittler²⁾ waren bei der Abkühlung der Schmelze auf 1225° etwa 10% kristallisiert, bei 1175° 94%. Das Maximum des Kristallisationsvermögens liegt bei 1175—1200°.

Über Ätzversuche siehe F. Becke.⁴⁾

Magnesiumspinell ist schlechter Leiter der Elektrizität.

Für Röntgenstrahlen ist Spinell wenig durchlässig.⁵⁾ Das Strukturbild siehe bei W. H. Bragg.⁶⁾

Chemische Eigenschaften.

Der edle Spinell reagiert mit Wasser alkalisch,⁷⁾ nach dem Glühen stärker. Säuren,⁸⁾ außer Flußsäure, greifen Spinell nicht an. Borax und Kaliumbisulfat zersetzen ihn beim Schmelzen. Der rote Spinell wird mit Borax grün. Unter dem Mikroskop beobachtete W. Florence⁹⁾ nach dem Schmelzen Kristalle von neugebildetem Spinell.

Vor dem Lötrohr unschmelzbar, G. Spezia¹⁰⁾ schmolz ihn im Sauerstoffgebläse.

Industrielle Darstellung von Spinell. A. Verneuil u. L. Paris¹¹⁾ erhielten wie bei Korund, bei Behandlung der Bestandteile mit Fluorbarium und Kalicarbonat Spinelle, welche sich blau durch Zusatz von Kobaltoxyd färbten.

A. Miethe wandte das Th. Goldschmidtsche Thermitverfahren an, auch Alexandrit und blaue Spinelle, welche zuerst für Saphir gehalten worden waren, wurden erzeugt und von A. Himmelbauer richtig gedeutet.¹²⁾

Synthese.

J. Ebelmen¹³⁾ hat verschiedene Spinellide künstlich dargestellt. Er erhielt auch solche, welche in der Natur nicht vorkommen. Im allgemeinen besteht sein Verfahren darin, daß er bei sehr hoher Temperatur ein Gemenge von Tonerde und der betreffenden Basis mit einem Überschuß von Borsäure (welche als Schmelzmittel diente) erhitzte.

Den gewöhnlichen Magnesiaspinell erhielt er bei Anwendung von Magnesia in Oktaedern. Das spezifische Gewicht war 3,545; die Kristalle werden von Säuren nicht angegriffen. Blauen Spinell erhielt er bei Anwendung von

¹⁾ C. Doelter, Tsch. min. Mit. 1903, 316.

²⁾ Vera Schumoff-Deleano u. E. Dittler, ZB. Min. etc. 1911, 756.

³⁾ A. Brun, Arch. sc. phys. et nat. Genève **13**, 207 (1902).

⁴⁾ F. Becke, Tsch. min. Mit. **7**, 224 (1886).

⁵⁾ C. Doelter, N. J. Min. etc. 1896, II, 93.

⁶⁾ W. H. Bragg, Phil. Mag. 1915, II, 305.

⁷⁾ A. Kenngott, N. JB. Min. etc. 1867, 313

⁸⁾ K. Vogelsang, Z. Dtsch. geol. Ges. 1890, 30. — W. Salomon, ebd. 525.

⁹⁾ W. Florence, N. JB. Min. etc. 1878, II, 142.

¹⁰⁾ G. Spezia, Atti Acc. Torino 1887, 22.

¹¹⁾ A. Verneuil u. L. Paris, C. R. **147**, 933 (1908); **150**, 185 (1910).

¹²⁾ A. Himmelbauer, Tsch. min. Mit. **29**, 522 (1910).

¹³⁾ J. Ebelmen, Ann. phys. et chim. **22**, 211 (1848).

zirka 3% Kobalt, welche er dem Gemenge zusetzte. Allerdings ist zu bemerken, daß die natürlichen Spinelle nicht durch Kobalt gefärbt sind. Rosa-spinell erhielt er bei Zusatz von 1,5% Chromoxyd. Farbloser Spinell wurde erhalten aus einem Gemenge von Tonerde, Magnesia, Calciumcarbonat und einem Überschuß von Borsäure. Wahrscheinlich erhielt dieser Spinell sowohl Magnesia, als auch Kalkerde.

St. Meunier¹⁾ brachte in der Mitte eines Porzellanrohres Magnesiumdraht oder Aluminiumdraht. Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Magnesium erhielt er, als er Wasserdampf durch das Rohr bei Rotglut streichen ließ, Spinelloktaeder. Diese zeigten die Härte des Spinells, sie sind in kochender Salpetersäure unlöslich. Daneben erhielt er Korund. Die Spinelle waren wasserhell, durchsichtig, isotrop.

J. W. Mallet²⁾ bemerkt, daß J. H. S. Aumann bei der Reduktion von Magnesia durch Aluminium bei hoher Temperatur Spinell erhielt.

F. Fouqué und A. Michel-Lévy³⁾ erhielten bei ihren Darstellungen künstlicher Gesteine in vielen Fällen Spinelle in Oktaedern neben Magneteisen. Die braune Färbung läßt auf Hercynit schließen.

C. Doelter⁴⁾ erhielt Spinell beim Umschmelzen von Vesuvian.

A. Medanich⁵⁾ erhielt bei Umschmelzungsversuchen eines Granits mit KWO_4 und CaF_2 Spinell, wohl Pleonast oder Hercynit.

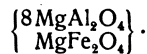
J. Morozewicz⁶⁾ hat eine Anzahl von Spinellsynthesen durchgeführt.

Diese Spinelle erhielt er aus künstlichen Schmelzen zusammen mit Korund, dann Magneteisen, Olivin, Anorthit, Labradorit. Die Trennung und Isolierung der Spinellkristalle erfolgte durch Salzsäure und Flußsäure.

Analysen von künstlichen Spinellen (J. Morozewicz).

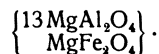
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
MgO . . .	26,56	26,9	26,89	27,4	14,63	14,3
FeO . . .	—	—	—	—	18,39	18,3
Al ₂ O ₃ . . .	62,00	61,1	65,83	64,8	67,03	67,4
Fe ₂ O ₃ . . .	12,00	12,0	8,16	7,8	—	—
	100,56	100,0	100,88	100,0	100,05	100,0

Die Zusammensetzung des ersten Produkts entspricht der Formel:



1. Ist die Analyse des Spinells.
2. Die auf 100 berechnete theoretische Zusammensetzung.
3. Gelblicher Spinell.
4. Auf 100 berechnete theoretische Zusammensetzung.

Die Formel ist:



5. Schwarzer Spinell.
6. Auf 100 berechnete theoretische Zusammensetzung.

¹⁾ St. Meunier, C. R. **90**, 349 (1880); Z. Kryst. **5**, 409 (1881).

²⁾ J. W. Mallet, Ch. N. **28**, 94 u. 107 (1878); Z. Kryst. **6**, 95 (1882).

³⁾ F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synthèse, Paris 1882, 231.

⁴⁾ C. Doelter, N. JB. Min. etc. 1884, I.

⁵⁾ A. Medanich, N. JB. Min. etc. 1903, II, 20.

⁶⁾ J. Morozewicz, Tsch. min. Mit. **18**, 36 u. 105, 240 (1888/9).

Die Formel ist: $\left\{ \begin{array}{l} 7\text{MgAl}_2\text{O}_4 \\ 2\text{FeAl}_2\text{O}_4 \end{array} \right\}$.

	7.	8.	9.	10.
MgO	16,23	16,4	4,50	4,8
MnO	1,22	—	—	—
FeO	20,02	16,6	34,62	34,4
Al ₂ O ₃	62,61	62,9	60,88	60,8
Fe ₂ O ₃	—	4,1	—	—
	100,08	100,0	100,0	100,0

7. Schwarzer Spinell.

8. Auf 100 berechnete theoretische Zusammensetzung. Hier ist die Tonerde aus der Differenz berechnet.

Die Formel ist: $\left\{ \begin{array}{l} 4\text{MgAl}_2\text{O}_4 \\ 2(\text{Fe, Mn})\text{Al}_2\text{O}_4 \\ 1\text{FeFe}_2\text{O}_4 \end{array} \right\}$

9. Schwarzer Spinell.

10. Die auf 100 berechnete theoretische Zusammensetzung.

Die Formel ist: $\frac{\text{MgAl}_2\text{O}_4}{4\text{FeAl}_2\text{O}_4}$.

Die zwei ersten Analysen entsprechen dem Chlorospinell, die zwei nächsten dem Pleonast (Ceylanit), die letzte dem Hercynit.

K. v. Chroustschoff¹⁾ erhielt bei der Darstellung von Magnesiaglimmer als Nebenprodukt Spinell. Er schmolz ein Glas, welches die Zusammensetzung eines Augitits hatte und setzte die Bestandteile eines Eisenmagnesiaglimmers dazu, ferner wurde diese Mischung mit amorpher Kieselsäure, Kieselfluornatrium, Fluornatrium und Fluoraluminium zusammengeschnitten. Der gebildete Spinell hatte folgende Zusammensetzung:

	11.
MgO	22,85
FeO	10,82
Al ₂ O ₃	63,15
Fe ₂ O ₃	4,19
	101,01

Siehe auch H. Schleimer.²⁾

Auch C. F. W. A. Oetling³⁾ erhielt bei seinen hier öfters erwähnten synthetischen Versuchen unter Druck bei hoher Temperatur Spinell.

Ich erhielt Spinell beim Zusammenschmelzen verschiedener basaltischen Gesteine mit Kalkstein.⁴⁾

Darstellung von Spinelliden, welche in der Natur nicht vorkommen.

Manganspinell. J. Ebelmen⁵⁾ erhielt nach seinen früher (vgl. S. 522) geschildertem Verfahren Manganspinell in großen, weiten, braunen Lamellen, welche dreieckige Umrandung zeigten. Die Kristalle hatten eine Härte größer wie die des Quarzes.

¹⁾ K. v. Chroustschoff, Tsch. min. Mit. **9**, 55 (1887).

²⁾ H. Schleimer, N. JB. Min. etc. 1908, II, 6.

³⁾ C. F. W. A. Oetling, Tsch. min. Mit. **17**, 331 (1898).

⁴⁾ C. Doelter, N. JB. Min. etc. 1886, I, 119.

⁵⁾ J. Ebelmen, l. c. vgl. S. 522.

Kobaltspinell. Auf dieselbe Weise erhielt J. Ebelmen schwarzblaue Oktaeder, welche aber schwer Quarz ritzen.

Calciumspinell. Es bildeten sich farblose Lamellen, ähnlich denen bei Hercynit. Sie sind härter als Quarz.

Bariumspinell. J. Ebelmen erhielt solchen Spinell, als er Bariumcarbonat und Tonerde mit einem Überschuß von Borsäure erhitzte. In dem glasigen Produkt waren kristalline Lamellen zu sehen, welche Topas ritzen. Jedoch sind diese von dem regulären Spinell insofern abweichend, als sie auf polarisiertes Licht einwirken.

Kadmiumspinell. Ein solches Aluminat stellte J. Ebelmen dar, jedoch sind die Kristalle prismatische.

Zufällige Bildungen.

In den Muffeln der Zinköfen bemerkt man häufig an den Wänden blaue Kristalle, welche nach F. C. Degenhardt¹⁾ einem Zinkspinell entsprechen. Siehe bei Gahnit.

In Hochofenschlacken beobachtete J. H. L. Vogt²⁾ sowohl reinen Magnesiumspinell, als auch Kobalt- und Zinkspinell.

Umwandlung des Spinells.

Der Pleonast vom Monzoni wandelt sich in ein wasserhaltiges Magnesia-silicat um.

	1.	2.
MgO	29,69	25,8
CaO	5,56	8,7
MnO	—	1,7
Al ₂ O ₃	17,50	15,7
Fe ₂ O ₃	2,76	4,6
SiO ₂	31,10	37,5
H ₂ O	13,67	6,0
	100,28	100,0

1. Zersetzter Pleonast vom Monzoni; anal. Ch. de Marignac, Arch. sc. phys. u. nat. 6, 302.

2. Derselbe; anal. G. Städeler, Berzelius Jahresber. 1847/8. 11, 97 nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 137. — H. Hlasiwetz bei A. Kenngott, Übers. min. Forsch. 1858, 147.

Ein anderes Umwandlungsprodukt von Pesmeda (Monzoni) wurde von P. v. Sutschinsky³⁾ untersucht:

MgO	8,49
CaO	8,26
MnO	Spur
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	40,74
SiO ₂	38,37

¹⁾ F. C. Degenhardt, Americ. Chimist 1858, Nr. 75, 355; Bg.- u. hütt. Z. 1875, 230.

²⁾ J. H. L. Vogt, Mitt. Högskala, Stockholm 1884.

³⁾ P. v. Sutschinsky, Z. Kryst. 37, 69 (1903).

Ein weiteres Umwandlungsprodukt stammt aus dem Banat:

MgO	36,75
Al ₂ O ₃	20,51
Fe ₂ O ₃	1,40
SiO ₂	30,49
H ₂ O	11,06

Die Analyse stammt von Vortmann nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft I, 222 (1886).

Andere Umwandlungen sind die in Talk und Serpentin.

Umwandlungsprodukte von Spinell sind der Houghit von Somerville, der Hydrotalkit von Snarum und der Völknerit aus dem Ural (siehe bei diesen Mineralien Bd. II, 3).

Über andere Pseudomorphosen in Muscovit siehe H. Rosenbusch.¹⁾ R. Blum²⁾ führt auch Umwandlung in Glimmer an.

Vorkommen und Genesis

Der edle Spinell kommt auf Ceylon auf sekundärer Lagerstätte vor, wie auch der Korund. Beide dürften aus Pegmatiten stammen, oder aber aus Kalken und Dolomiten des Grundgebirges.

B. Lindemann³⁾ erwähnt ihn aus Kalken. Dieser Spinell hat wohl eine andere Entstehungsart, als die Pleonaste, jedoch ist sie wohl eine ähnliche, wie die mancher kontaktmetamorphen Spinelle.

Pleonast kommt als Bestandteil mancher Eruptivgesteine vor, z. B. Lherzolith, Sanidinite, Glimmerandesite, Granite, Eläolithsyenite; er ist meistens mit Magneteisen vergesellschaftet und beide sind dann die ältesten Ausscheidungen. Hier sind die Synthesen aus Schmelzfluß, welche oben angeführt wurden, zur Entstehung als Erklärung heranzuziehen.

Eine andere Art des Vorkommens ist die in Gneisen und deren Amphiboliteinlagerungen oder in Kalksilicathornfelsen. Er findet sich auch als Einschluß in Granat und Cordierit. Hier dürfte er nicht aus einem Silicat-schmelzfluß entstanden sein, sondern aus einem Schmelzfluß mit Mineralisatoren. So erklärten wir ja die Entstehung des Granats, und für Spinell dürfte dieselbe Entstehungsart heranzuziehen sein.

Häufig kommt Spinell als Kontaktprodukt von Eruptivgesteinen mit Kalken oder Dolomiten vor. Hierher gehören die Vorkommnisse vom Vesuv und vom Monzoni. Etwas anders ist das Vorkommen in Schlieren, mit Andalusit, Sillimanit, Korund und Turmalin, z. B. bei Klausen.

Für Vesuv und Monzoni dürften meine Versuche der Nachbildung von Kontaktmineralien heranzuziehen sein (vgl. S. 524). Was dagegen die zweite Art des Kontaktvorkommens anbelangt, so ist ihre Entstehung nicht ganz aufgeklärt. Vielleicht handelt es sich um pneumatolithische Bildung oder aber um Entstehung aus überhitzten Lösungen.

Der Hercynit kommt oft in Granuliten vor, er ist mit Granat, Sillimanit

¹⁾ H. Rosenbusch, Mikr. Phys. I, 14 (1905).

²⁾ R. Blum, N. JB. Min. etc. 1865, 262.

³⁾ B. Lindemann, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 19, 197 (1904).

und Quarz vergesellschaftet und dürfte sich, wie eben erwähnt, wie der Granat gebildet haben.

Spinell entsteht auch durch Umwandlung von Korund, Hydrargillit¹⁾ und Sillimanit.²⁾

Gahnit.

Synonyma: Zinkspinell, Automolit, Kreittonit, Dysluit, Spinellus superior, Spinelle zincifère.

Regulär.

Analysen.

	1	2.	3.	4.	5.	6.
δ	—	4,241	—	4,89	4,52–4,56	—
MgO	5,46	3,96	2,25	3,40	2,64	—
ZnO	31,22	22,80	35,23	26,67	27,44	33,82
MnO	—	—	—	1,44	—	—
FeO	3,60	14,30	4,60	7,99	14,79	6,17
Al ₂ O ₃	57,34	58,60	57,80	49,62	48,40	59,41
Fe ₂ O ₃	2,08	1,31	—	9,60	7,45	—
Glühverl.	—	—	—	—	—	0,14
	99,70	100,97	99,88	98,72	100,72	99,54

1. Von Fahlun; anal. J. Abich, Pogg. Ann. **23**, 305.
2. Von Migiandone bei Ornavasso (Piemont); anal. F. Pisani, C. R. **55**, 924.
3. Von Franklin (N. Jersey); anal. J. Abich, wie oben.
4. Von Bodenmais (Bayern), Varietät Kreittonit; anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **44**, 99.
5. Von ebenda; anal. Krauss.
6. Aus diamantführenden Sanden von Minas Geraës (Brasil.); anal. A. Damour, Bull. Soc. min. **1**, 641 (1878); Z. Kryst. **3**, 641 (1879).

	7.	8.	9.	10.	11.
δ	—	4,587	—	—	—
MgO	0,13	0,26	2,01	1,86	1,93
ZnO	39,85	38,14	36,91	36,93	36,92
MnO	1,13	0,70	Spur	Spur	Spur
FeO	1,29	3,55	3,25	3,49	3,37
CuO	—	0,06	—	—	—
Al ₂ O ₃	50,07	57,22	54,61	55,04	54,83
Fe ₂ O ₃	7,14	—	3,22	2,79	3,00
SiO ₂ u. unlösl. Rückstand	—	—	0,57	0,48	0,53
	99,61	99,93	100,57	100,59	100,58

7. Vom Mine Hill bei Franklin Furnace (N. Jersey); anal. J. Brush, Am. Journ. [3] **1**, 28.
8. Von Delaware Cy. (Penn.), dunkelgrüne Kristalle; anal. F. A. Genth, Proc. Ac. Nat. sc. Philadelphia 1889, 50; Z. Kryst. **19**, 85 (1891).
9. In Pyrit von der Grube des J. Davis & Co. in Riwe (Massachusetts); anal. A. G. Dana, Z. Kryst. **10**, 491 (1885).
10. Von ebenda; anal. wie oben.
11. Mittel aus den zwei vorhergehenden Analysen.

¹⁾ Ch. R. van Hise, Metamorphisme 1904, 228.

²⁾ R. Brauns, ZB. Min. etc. 1908, 101.

	12.	13.	14.	15.	16.	17.
δ	—	4,39	4,576	—	—	—
MgO	3,30	2,47	0,79	10,33	3,34	3,22
CaO	Spur	Spur	—	—	—	—
ZnO	27,43	32,11	38,05	23,77	31,40	30,27
MnO	—	—	0,29	—	0,21	0,20
FeO	7,78	7,12	1,14	4,56	6,29	3,01
CuO	—	—	0,30	—	—	1,23
Al ₂ O ₃	61,09	55,85	54,86	60,76	55,36	53,37
Fe ₂ O ₃	—	1,52	4,50	0,58	3,40	6,68
SiO ₂	—	0,12	—	—	—	2,37
		99,19	99,93		100,00	100,35

12. Aus Geschieben der „Mason Brang“, südlich von Franklin, Macon Co. (N. Carolina); anal. G. H. Baskerville bei W. E. Hidden, Am. Journ. 6, 463 (1898); Z. Kryst. 32, 599 (1900).

Das Mineral wird als Kreittonit bezeichnet, welchem die Formel (12Zn, 4Fe, 3Mg)O · Al₂O₃ zukommt.

13. In Quarz eingewachsen mit Kupferkies, Schwefel und Magnetkies, von der Kupfergrube Snuggen in Helsingland (Schweden); anal. H. Hedström, Geol. Förh. 1901, 42; Z. Kryst. 27, 282 (1903).

14. Von der Deake Glimmergrube, Mitchell Co. (N. Carolina); anal. F. A. Genth, Proc. am. phil. soc. 20, 391 (1882); N. JB. Min. etc 1883, II, 321.

15. Von der Cotopaxigrube, Chaffee Co. (Colorado); anal. F. Keller bei F. A. Genth, wie oben.

16. Von der Cantongrube Georgia; anal. F. A. Genth, Amer. Journ. [2] 33, 196 (1862). Nach C. F. Rammelsberg auf 100 berechnet. Min.-Chem. 1875, 139.

17. Dieselbe Analyse von F. A. Genth nach C. Hintze, 1, 30.

	18.	19.
δ	3,70	4,0624
MgO	12,34	—
ZnO	21,28	39,86
Al ₂ O ₃	63,64	54,92
FeO	4,53	—
Fe ₂ O ₃	—	4,80
MnO	—	0,33
	102,14 *)	99,91

*) Außerdem noch 0,35% Sb₂O₃.

18. Grünblauer Spinell von Tiriolo (Calabrien); anal. F. Mauro, Gazz. chim. It. 9, 70 (1870); Z. Kryst. 4, 388 (1881).

19. Aus Pegmatit von Ambatofotsikoly, Madagaskar; anal. Wunder bei R. Ch. Sabot, Thèse, Genève 1914, 78.

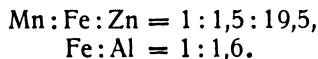
Disluit.

Der echte Disluit hat folgende Zusammensetzung:

	20.
MnO	7,86
FeO	11,98
ZnO	17,40
Al ₂ O ₃	31,55
Fe ₂ O ₃	30,07
	98,86

20. Gelbbraun, von Sterling (N. Jersey); anal. J. Thomson, Outlin. of Miner. 1, 220.

Das Verhältnis ist:



Demnach ist hier ein großer Teil von Aluminium durch Ferrieisen vertreten. Vielleicht ist auch, wie C. F. Rammelsberg bemerkt, ein Teil des Mangans als Sesquioxyd vorhanden.

Neue Analyse des Disluits.

	21.	22.
δ	4,6	—
MgO	1,09	1,12
CaO	1,01	0,57
MnO	0,93	0,97
ZnO	37,10	38,31
Al ₂ O ₃	47,27	48,81
Fe ₂ O ₃	9,90	10,22
SiO ₂	1,47	—
CO ₂	0,38	—
H ₂ O	1,21	—
	100,36	100,00

21. Von Sterling; anal. W. T. Schaller bei Ch. Palache, Z. Kryst. 47, 578 (1910).
 22. Dieselbe Analyse auf 100% berechnet.

Formel. C. F. Rammelsberg hat bei einigen Analysen die Atomverhältnisse berechnet:

Fundort	Analytiker	Mg:Fe :Zn	Fe:Al
Fahlun	J. Abich	2,7: 1 :7,7	
Migjandone	F. Pisani	1 : 2 :3	
Franklin	J. Abich	1 : 1 :7,7	
Cantongrube	F. A. Genth	1 : 1 :5	
Mine Hill	J. Brush	1 : 1 :156	1 :10,9
Bodenmais	F. v. Kobell	1 : 1,6:4	1:8
Delaware Co.	F. A. Genth	1 :8	
Davisgrube	A. G. Dana	1 : 1 :9	

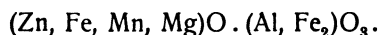
W. E. Hidden berechnet für seine Kreittonitanalyse von Franklin ZnO:FeO:MgO = 12:4:3, woraus die Formel sich ergibt:



Daher ergibt sich für den eisenfreien Gahnit die Formel:



Für die eisen- und manganhaltigen hat man die Formel:



Die Varietät Disluit sollte für solche Zinkspinelle reserviert bleiben, welche viel Eisenoxyd enthalten. Die Analyse W. T. Schallers stellt eine Mischung dar, welche ein Zwischenglied von Gahnit und Disluit ist.

Eigenschaften.

Spaltbarkeit undeutlich nach dem Oktaeder, Bruch muschelig bis uneben, spröde. Härte 7,5—8. Dichte schwankend, bei reinem Gahnit 4,3—4,5. Härte 8. Kreittonit 4,48—4,9, bei Disluit 4,55—4,6. Glasglanz, oft fettartig, Farbe dunkellauchgrün, schwarzgrün, blauschwarz. Disluit ist dunkelgelbbraun bis graubraun. Kreittonit schwarzgrün, Strich graugrün. Brechungsquotient höher als 1,785.

Abweichend davon fand R. Ch. Sabot¹⁾ viel niedrigere Zahlen:

$$N = 1,6486 \text{ (Lithiumlicht)}$$

$$N = 1,6529 \text{ (Natriumlicht)}$$

$$N = 1,6584 \text{ (Thalliumlicht)}$$

Die Messungen wurden an dem Vorkommen von Madagaskar gemacht (siehe Analyse Nr. 20).

Vor dem Lötrohre unschmelzbar, nach G. Spezia schmilzt er im Sauerstoffgebläse zu weißlicher kristalliner Perle. Mit Soda auf Kohle gibt er einen Beschlag von Zinkoxyd. Wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen.

Synthese.

J. Ebelmen stellte Gahnit nach derselben Methode wie Spinell dar, es bilden sich Oktaeder mit Rhombendodekaeder $\delta = 4,58$.

A. Daubrée²⁾ schmolz Kalk mit Aluminium- und Zinkchlorür zusammen.

H. St. Claire Deville und Caron³⁾ ließen Fluoraluminium und Zinkfluorid auf Borsäure einwirken und erhielten Oktaeder.

Es wurde bereits die Beschreibung eines künstlichen Gahnits durch F. C. Degenhardt⁴⁾ besprochen. A. B. Wohlfahrt⁵⁾ hat dann die Wand einer Zinkmuffel mikroskopisch untersucht und künstlich dargestellte kleine Kristalle von Gahnit isoliert.

Eine ausführliche Arbeit rührt von H. Schulze und A. Stelzner⁶⁾ her. Bei dem in Betracht kommenden Hüttenprozeß wird das Erz, Galmei oder Blende mit Koks gemengt und in geschlossenen Muffeln oder Röhren bis zur Weißglut erhitzt. Bei diesem Reduktionsprozeß entstehen zunächst Zink und Kohlenoxydgas, welches letztere einen weiteren Teil des Zinkoxyds unter Bildung von Kohlensäure reduziert. In manchen Hütten erfolgt diese Reduktion unter Zusatz von etwas Wasser, auf anderen aber lufttrocken. Die Temperatur beträgt in den Freiburger Muffeln zirka 1200°.

Nach den Untersuchungen der Genannten bestehen die Muffeln, welche hier in Betracht kommen, aus zinkhaltigem Glas, Zinkspinell, Zinksilicat (Willemit), Tridymit. Auch Zinkoxyd findet sich bisweilen und auch in einem Falle, wo es sich um ein Präparat von Lipine handelte, ein plagioklasähnliches Silicat.

Durch Isolierung der Kristalle konnten die Verfasser den Zinkspinell analysieren, und sie erhielten folgende Resultate:

¹⁾ R. Ch. Sabot, Thèse, Genève 1914, 78.

²⁾ A. Daubrée, C. R. 1854.

³⁾ H. St. Claire Deville u. A. Caron, C. R. 1858.

⁴⁾ F. C. Degenhardt, l. c. vgl. S. 525.

⁵⁾ A. B. Wohlfahrt bei H. Schulze u. A. Stelzner.

⁶⁾ H. Schulze u. A. Stelzner, N. JB. Min. etc. 1881, I, 120.

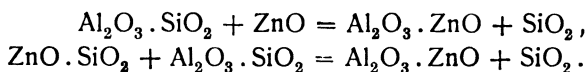
ZnO	42,60	43,74
FeO	1,12	0,73
Al ₂ O ₃	55,61	55,43
	99,33	99,90

Die Zinkspinelle stammen aus einem Freiburger Ofen, ein zweiter stammte von Bensberg. Bei letzterem machte der Zinkspinell 32,58% der Muffelmasse aus.

Die Dichten waren 4,52 und 4,49.

Die ersten Zahlen beziehen sich auf Zinkspinelle von Freiberg, die zweiten auf solche von Bensberg.

Was die Art und Weise dieser Gahnitbildung betrifft, so kann sie durch folgende Formeln erklärt werden, wobei die Zusammensetzung der Muffel als Al₂O₃ . SiO₂ angenommen ist:



Umwandlung des Zinkspinells.

F. M. Genth¹⁾ beobachtete die Umwandlung des Gahnits von der Cotopaxigrube (siehe Analyse S.528) in ein weißes Mineral, in Salzsäure löslich; diese weiße Substanz ist häufig mit Eisenoxyd und Carbonaten verunreinigt und wird nach dem Glühen von Schwefelsäure vollständig zersetzt. Die Analyse ergab:

MgO	29,85
ZnO	1,75
CuO	0,82
PbO	1,80
Al ₂ O ₃	18,20
Fe ₂ O ₃	4,32
SiO ₂	28,08
H ₂ O	13,82*)
	98,64

*) Glühverlust.

Pb und Zn sind wahrscheinlich als Carbonate vorhanden. Die Zusammensetzung deutet auf Ripidolith.

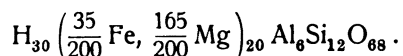
Eine weitere Änderung des Zinkspinells ist jene in ein glimmerartiges, chloritisches Mineral. Es ist von weißer, grauer oder grünlichweißer Farbe. Nach dem Glühen ist es durch Schwefelsäure zersetzbar.

Die Analyse ergab:

MgO	29,23
FeO	10,74
ZnO	0,39
CuO	0,77
Al ₂ O ₃	13,12
SiO ₂	31,15
Glühv.	11,78
	97,18

¹⁾ F. A. Genth, l. c. vgl. S. 528.

Die Zusammensetzung entspricht einem chloritischen Mineral von der Formel:



Vorkommen und Genesis. Gahnit findet sich als Kontaktprodukt und auch in kristallinen Schiefen, ähnlich wie Pleonast. Ferner ist er auf Zinklagerstätten gefunden worden.

Was seine Entstehung anbelangt, so dürfte sie dieselbe sein, wie die des Pleonastes. Die Versuche von A. Stelzner und H. Schulze zeigen, daß durch Einwirkung von Dämpfen eine Umwandlung im starren Zustande möglich ist, und dürfte dies auch auf den Gahnit anzuwenden sein.

Manganspinell.

Kommt nur als Schlackenmineral vor.

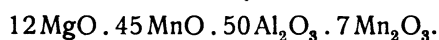
Regulär.

Analyse.

MgO	4,63
CaO	0,22
MnO	32,14
Al ₂ O ₃	49,52
Mn ₂ O ₃	11,18
Fe ₂ O ₃	1,83
SiO ₂	1,29
	100,81

Aus Hochofenschlacken von Menyhaza (Arader Komitat, Ungarn); anal. L. Loczka bei J. Krenner, Z. Kryst. **43**, 474 (1907).

J. Krenner berechnet aus der Analyse die Formel:



Eigenschaften. Gelblichbraun, zimtbraun oder hyazinthbraun. Durchsichtig, stark glänzend.

Keine wahrnehmbare Spaltbarkeit. Härte 7. Dichte 4,050.

In der Bunsenflamme unschmelzbar, wird von Salz- oder Salpetersäure und auch von Schwefelsäure nicht angegriffen. Mit Soda und Borax Manganreaktion.

Gallium.

Von **Richard Pribram** (Wien).

Vorkommen.

Lecoq de Boisbaudran,¹⁾ welcher im Jahre 1875 in der Zinkblende von Pierrefitte (Vallée d'Argelées, Pyrenées) das Vorhandensein eines neuen Elementes entdeckte, dem er den Namen Gallium beilegte, hat dasselbe später auch in verschiedenen anderen Blenden aufgefunden.

Er teilt die von ihm untersuchten Mineralien, je nach dem Gehalt an dem genannten Elemente, in drei Gruppen²⁾:

¹⁾ Lecoq de Boisbaudran, C. R. **81**, 493 u. 1100 (1875).

²⁾ Derselbe, C. R. **82**, 1098 (1876).

1. An Gallium reiche Mineralien:

Schwarze Blende aus Bensberg. Durchsichtige gelbe Blende aus Asturien. Braune Blende Pierrefitte (Vallée d'Argelées). 430 g derselben lieferten 0,65–1 g Ga. Die erstgenannten Blenden ergaben noch etwas mehr.

2. Galliumarme Substanzen:

Viele Proben von käuflichem Zink und Cadmium aus den Fabriken Vielle Montagne.

3. An Gallium sehr arme Substanzen:

Bräunliche Blende aus Mandesse (Dep. Gard). Braune schwedische Blende. Blende aus Schwarzenberg (Schlesien). Außerdem fand er es in einer Probe Braunstein unbekannter Herkunft.¹⁾

Auch G. Urbain, A. del Campo und Clair Scal²⁾ haben in einer großen Anzahl von Zinkblenden verschiedener Herkunft (türkische, mexikanische Blenden, ferner solche von Raibl in Kärnten, Stollberg bei Aachen usw.) Gallium nachgewiesen. Von 64 untersuchten Blenden erwiesen sich nur 5 frei von Gallium.

H. B. Cornwall³⁾ und L. F. Bartlett⁴⁾ wiesen Gallium in amerikanischen Blenden nach, C. Rimatori⁵⁾ in sardinischen und W. Vernadsky, E. Rewutzkaja und A. Twaldschrelidze⁶⁾ zeigten, daß Zinnwaldit und Phlogopit Gallium enthalten. Von 168 Proben verschiedener Eisenerze, Manganerze, Blenden, Zinnerze usw., die W. N. Hartley und Hugh Ramage⁷⁾ untersuchten, enthielten 68 Gallium. Von 17 Bauxiten wurde es in 16 vorgefunden. Im Toneisenstein vom Clevelanddistrikt in Yorkshire, Nordengland, sowie in rohem Besemereisen war Gallium in dem Verhältnis von 1:33000 (d. i. 0,003%) gefunden. Auch in Meteoriten und Sideroliten, sowie in Tonerde und aus Bauxit (Irland) hergestelltem Aluminium⁸⁾ gelang es den erwähnten Forschern das Vorhandensein von Gallium zu konstatieren.

Endlich fand E. Linnemann⁹⁾ im Orthit von Arendal ein Element, das er für ein neues hielt, welches zwei violette Linien im Funkenspektrum der Chloridlösung zeigte, deren Wellenlänge er mittels eines kleinen Steinheil'schen Apparates $\lambda_\alpha = 4165$ und $\lambda_\beta = 4030$ bestimmte.

Richard Pribram¹⁰⁾ wies nach, daß das was E. Linnemann in Händen gehabt hatte, Gallium gewesen sei, es gelang ihm aber im Orthit neben Gallium noch ein neues Element nachzuweisen, das er Austrium benannte und das sich dem ganzen Verhalten nach in dieselbe Reihe wie das Gallium stellen dürfte und zwar zwischen Indium und Thallium. Gallium wurde mit Hilfe der Spektralanalyse von J. N. Lockyer¹¹⁾ auch in der Sonne entdeckt.

¹⁾ Zusammenfassende Aufsätze von Lecoq de Boisbaudran in Frémy Encyclopédie chimique T. 3, Cahier 5, 201–222.

²⁾ G. Urbain, A. del Campo u. Clair Scal C. R. 149, 602.

³⁾ H. B. Cornwall, Am. Chem. Journ. 2, 44.

⁴⁾ L. F. Bartlett, Journ. of the Soc. chem. Ind. 8, 896 (1889).

⁵⁾ C. Rimatori, R. Acc. d. Linc. [5] 13, I, 277 und 14 I, 688.

⁶⁾ W. Vernadsky, E. Rewutzkaja u. Twaldschrelidze, Bull. Acc. St. Pétersbourg 1910, 1129–48; Chem. ZB. 1910, II, 1775.

⁷⁾ W. N. Hartley u. Hugh Ramage, Proc. Chem. Soc. 173, 11.

⁸⁾ Dieselben, Journ. Chem. Soc. 71, 547.

⁹⁾ E. Linnemann, Monatsh. f. Chemie 7, 121 (1886).

¹⁰⁾ Richard Pribram, Monatsh. f. Chemie 21, 148 (1900); ferner Verhandl. d. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte in Karlsbad 1902, Verl. F. C. W. Vogel, Leipzig 1903, 54.

¹¹⁾ J. N. Lockyer, Proc. R. Soc. 27, 279; C. R. 86, 317.

Schneller Nachweis in Mineralien und spektroskopisches Verhalten.

Man löst etwa 10 g des Minerals in Königswasser, verjagt die überschüssige Säure durch Kochen und behandelt in der Kälte mit Zink. Sobald die Entwicklung von Wasserstoff schwächer wird und bevor noch die Lösung neutral geworden (es fällt sonst Gallium aus), filtriert man den Niederschlag, welcher den größten Teil der fällbaren Metalle enthält; man kocht sodann das Filtrat unter Zufügung von neuen Zinkmengen so lange, bis eine weiße Trübung eintritt. Nun filtriert man den gebildeten Niederschlag, welcher das Gallium mit dem Rest der noch in Lösung gebliebenen Metalle enthält, in Salzsäure, konzentriert soweit als tunlich und untersucht die Lösung spektral-analytisch.¹⁾ Das Flammenspektrum ist schwach und verschwindet rasch; im Funkenspektrum dagegen zeigt Gallium zwei violette Linien, für welche Lecoq de Boisbaudran²⁾ ursprünglich die Werte $\lambda = 4170$ und 4040 angab; später wurden dieselben zu $\lambda_\alpha = 41722$ und $\lambda_\beta = 4040$ gefunden. F. Exner und E. Haschek,³⁾ welche das Bogen- und Funkenspektrum eingehend untersuchten, fanden folgende Linien u. zw. im Bogen*):

Wellenlänge	Intensität <i>i</i>	Wellenlänge	Intensität <i>i</i>	Wellenlänge	Intensität <i>i</i>	Wellenlänge	Intensität <i>i</i>
2450,18	2 + <i>u</i>	2874,35	10 <i>u</i>	4033,18	30 <i>u</i>	5360,0	1 + <i>br</i>
2500,27	2 + <i>u</i>	2943,77	10 <i>u</i>	4172,22	30 <i>u</i>	6379,10	20 + <i>br</i>
2659,94	2	2944,29	5 <i>u</i>	5354,0	1 + <i>br, r</i>	6413,98	8 + <i>br</i>
2719,76	3	3020,61	3				

im Funken*):

2481,1	1 +	2944,31	1 +	3710,46	1	4079,2	1 + <i>br</i>
2780,28	1 +	3703,00	1 +	4033,19	10 <i>r</i>	4085,45	1 +
2874,32	2 +	3706,50	1 +	4051,18	1	4172,25	20 <i>r</i>
2943,8†	2 +	3707,40	1 +				

*) + bedeutet unscharf. *br* bedeutet breit. *r* bedeutet verwaschen nach Rot.

Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung.

Die empfindlichste Reaktion gibt Ferrocyankalium, welches einen in Wasser ziemlich, in Salzsäure nichtlöslichen Niederschlag erzeugt.

Mittels dieser Reaktion läßt sich noch Gallium in einer Verdünnung von 1:200 000 erkennen und es gelingt der Nachweis auch bei Gegenwart von viel Aluminiumsalzen. Die übrigen Reaktionen sind nicht besonders charakteristisch, aber zur Trennung des Galliums von anderen Metallen verwendbar. Durch Zink und Cadmium werden Galliumsalze aus saurer Lösung im allgemeinen nicht gefällt; hat sich aber durch längere Einwirkung von Zink ein basisches Zinksalz gebildet, so fällt dieses das Gallium als Oxyd oder basisches Salz, besonders bei starkem Verdünnen mit Wasser.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumhydroxyd fällen $\text{Ga}(\text{OH})_3$, das im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist; aus diesen Lösungen kann das

¹⁾ Lecoq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. [5] 10, 100.

²⁾ Derselbe, C. R. 81, 1101.

³⁾ F. Exner u. E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck, Franz Deuticke, Wien, 2. Aufl.; Bogenspektrum 2, 98 (1911); Funkenspektrum 3, 86 (1912).

Hydroxyd wieder durch Einleiten von CO_2 gefällt werden. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt beim Kochen das Oxyd, eine Reaktion, die zur quantitativen Bestimmung benutzt werden kann.

Alkalicarbonate geben weiße Niederschläge, von welchen der durch Ammoniumcarbonat erhaltene im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist, Gegenwart von Weinsäure hindert die Fällung.

Acetate geben infolge von Hydrolyse einen Niederschlag; in alkalischer Lösung erzeugt Essigsäure eine Fällung, die auch durch Kochen mit viel Essigsäure nicht zur Lösung gelangt.

Aus mineralsaurer Lösung wird Gallium durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (Trennung von Sb, Sn, Hg, Pb, Bi, Au, Pt, Mo, Se, Te usw.). Bei Gegenwart von Zn, Ag, Cu, Mn, Fe oder As in essigsaurer oder weinsaurer Lösung wird Gallium durch Schwefelwasserstoff mitgefällt. Schwefelammon fällt reine Lösungen nicht; bei Gegenwart von Zink wird jedoch Gallium mitgefällt.

Kupferhydroxyd fällt das Gallium als Hydroxyd fast quantitativ aus seinen Lösungen, selbst wenn dieselben verdünnt sind. Man kann auf diese Weise noch $\frac{1}{6}$ mg Ga. aus 1 Liter Lösung abscheiden.

Gallium läßt sich wie Zink durch Elektrolyse abscheiden.¹⁾ Nach L. Ehrlich²⁾ erfolgt diese Abscheidung aus alkalischer Lösung an der Kathode und zwar besonders in den Ecken in feinen Nadeln, während die beiden Seiten der Elektrodenplatte sich mit feinem Metallschwamm bedecken.

Die quantitative Bestimmung des Galliums kann durch Glühen des Nitrates und Wägen des zurückbleibenden Oxyds erfolgen.³⁾

Darstellung. Zur Darstellung des Galliums aus den Erzen sind mehrere Methoden angegeben worden.⁴⁾ Hier soll nur ein Verfahren Platz finden, welches von Lecoq de Boisbaudran herrührt und auch zur Bestimmung in der Blende benutzt werden kann⁵⁾:

Eine nicht zu geringe Menge fein pulverisierten Erzes⁶⁾ wird je nach ihrer Natur in Königswasser, Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und die Lösung in der Kälte mit Zink behandelt, wodurch eine Reihe von Metallen abgeschieden wird. Den Metallschwamm filtriert man, solange noch eine bemerkenswerte Wasserstoffentwicklung stattfindet, und erhitzt die Flüssigkeit mit einem großen Überschuß von Zink so lange, bis eine filtrierte Probe mit $\frac{1}{5}$ Volum kalkhaltigem Brunnenwasser vermischt, sich stark trübt. Sodann wird die ganze Lösung mit $\frac{1}{3}$ Volum desselben Brunnenwassers verdünnt und der gallertartige, aus basischen Salzen bestehende Niederschlag vom überschüssigen Zink getrennt und auf einem Filter gesammelt. Derselbe enthält alles Gallium als Hydroxyd oder basisches Salz neben Aluminium, basischem Eisen und

¹⁾ L. Schicht, Ch. N. 41, 280.

²⁾ L. Ehrlich, Ch. N. 51, 115; Chem.-Ztg. 1885, 78.

³⁾ Eine allgemeine Methode zur qualitativen und quantitativen Trennung der Metalle, bei welcher auch Gallium berücksichtigt wird, hat M. Emm. Pozzi-Éscot angegeben. Bull. soc. chim. Belgique 22, 327; Chem. ZB. 1908, II, 1125.

⁴⁾ Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie 4, I, 208.

⁵⁾ Lecoq de Boisbaudran, C. R. 82, 1098 (1876); 83, 636 (1877); 86, 475 (1878); über spezielle Trennungsmethoden siehe auch A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1901, I, 679–693. Eine vereinfachte Methode der Abscheidung von Gallium aus gerösteten Erzen hat E. Jungfleisch mitgeteilt. Bull. Soc. chim. II. Ser. 31, 150.

⁶⁾ Zu bemerken ist, daß 1 kg der als reichhaltig geltenden Blende von Benseberg nur 16 mg Gallium enthält.

Zinksalz, Kobalt, Chrom, Kieselsäure und dem Rest der bei der ersten Zinkbehandlung nicht gefällten Metalle.

Dieser Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert und das Filtrat von Schwefelwasserstoff befreit. Man fügt hierauf Natriumcarbonat in kleinen Mengen zu und prüft den nach jedem Zusatz erhaltenen Niederschlag spektralanalytisch. Treten die Galliumlinien im Funkenspektrum nicht mehr auf, so werden die vereinigten Niederschläge, welche alles Gallium enthalten, in Schwefelsäure gelöst, die überschüssige Schwefelsäure fast ganz abgeraucht und der erkaltete Rückstand zuerst mit wenig Wasser, in welchem sich alles lösen muß, aufgenommen, dann die stark verdünnte Lösung gekocht, wobei alles Gallium als unreines basisches Sulfat ausfällt.

Man filtriert die noch heiße Flüssigkeit, löst den Niederschlag in Schwefelsäure und erhitzt die Lösung mit einem geringen Überschuß von Kalilauge, wodurch Eisenoxyd gefällt wird, während Galliumoxyd sich im Überschuß löst. Nach dem Abfiltrieren des Eisenniederschlags, welcher, da er leicht Galliumoxyd mitreißt, mehrmals gelöst und gefällt werden muß, fällt man das Galliumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, löst den Niederschlag in möglichst wenig Schwefelsäure, versetzt die Lösung mit einem kleinen Überschuß von schwach saurem Ammoniumacetat und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei das Gallium nicht gefällt wird. Erhitzt man die filtrierte essigsäure Lösung nach dem Verdünnen zum Kochen, so fällt das Gallium aus, falls nicht ein zu großer Überschuß von Acetat zugefügt worden war. Die Lösung muß somit jedenfalls noch auf Gallium untersucht werden.

Nach dem Abfiltrieren der noch heißen Lösung wird der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen und in wenig Schwefelsäure gelöst; diese Lösung versetzt man mit Ätzkali in geringem Überschuß, filtriert und unterwirft die alkalische Lösung der Elektrolyse (s. o.), wobei das Gallium sich metallisch in Form von Nadeln abscheidet. Man kann das Metall mit verdünnter, chlor- und salpetrigsäurefreier Salpetersäure und nachher mit Wasser waschen, das Trocknen geschieht am besten mit Alkohol und Äther, weil Gallium schon bei $30,1^{\circ}$ schmilzt. Da das mittels Elektrolyse erhaltene Metall leicht Alkalimetall einschließt und dann in heißem Wasser unter Gasentwicklung dekrepitiert, so ist es besser das Gallium zum Zwecke der Bestimmung in heißer, konzentrierter Salpetersäure zu lösen; man verdampft die Lösung, glüht den Rückstand, wäscht das hinterbleibende Galliumoxyd mit Wasser, trocknet und wägt.

Lymann E. Porter und Philip E. Browning¹⁾ haben ein Verfahren angegeben, um Gallium von Zink zu trennen. Beide Elemente werden zusammen als Ferrocyanide gefällt und entweder durch CO_2 aus der alkalischen Lösung der Ferrocyanide als Hydroxyde abgeschieden, worauf Gallium aus salzsaurer Lösung durch NH_4HSO_3 gefällt wird, oder man fällt das Zink aus der alkalischen Lösung der Ferrocyanide mit Schwefelwasserstoff.²⁾

¹⁾ Lymann E. Porter u. Philip E. Browning, Am. Journ. Chem. Soc. **41**, 1491; Chem. ZB. 1920, 395. Über ein von denselben Vff. angegebenes Verfahren der Trennung des Ga von In und Zn durch fraktionierte Kristallisation des Cäsiumgalliumalauns siehe Am. Journ. Chem. Soc. **43**, 126 und Chem. ZB. 1921, II, 717.

²⁾ Über Elektrolyse und Reinigung des Galliums siehe Horace S. Uhler u. Philip E. Browning, Am. Journ. of Science Siliman [4] **41**, 351 und **42**, 389, sowie Chem. ZB. 1918, II, 885. — Über qualitative Trennung des Galliums Philip E. Browning u. Lymann E. Porter, Am. Journ. of Science Siliman [4] **44**, 221 und Chem. ZB. I, 950.

Indium.

Von **Richard Pribram** (Wien).

Vorkommen.

Die erste Andeutung über die Entdeckung des Indiums findet sich in einer Notiz von F. Reich und Th. Richter,¹⁾ welche dieses Element in Freiburger blendehaltigen Erzen mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckten und nach der als charakteristisch nachgewiesenen indigoblauen Linie benannten. Sie fanden in dem aus dem Erzgemenge destillierten Rohzink 0,01% Indium, in der Blende von der Grube Himmelfürst noch etwas weniger, während Clemens Winkler²⁾ aus 590,6 g Freiburger Zink 0,321 Indiumoxyd, also 0,0448% Indium erhielt.

Das Indium scheint ein zeitweiliger, aber immerhin seltener Begleiter der Zinkblende zu sein, in welcher es wohl als Sulfid vorkommt.

H. B. Cornwall³⁾ fand es in Zinkblende von W. Ossiper, New Hampshire, Silver Hill North Carolina, Primus Bay Lake Superior Colorado, ferner⁴⁾ in Blenden von Montgomery Cabarras, Nevada, Little Rock, Chester Pennsylvanien. Auch in Blenden sächsischer und böhmischer Herkunft und in dem aus denselben dargestellten Zink, wie in den Produkten des Unterharzer Berg- und Hüttenbetriebes⁵⁾ wurde es nachgewiesen. G. Urbain, A. del Campo und Clair Scal⁶⁾ haben in 41 von 68 untersuchten Zinkblenden verschiedener Herkunft Indium gefunden. Besonders reich daran waren Blenden von Zinnwald, Wirtsborn (Nassau), Scharfenberg (Sachsen).

Eigentliche Indiumminerale sind bis jetzt nicht aufgefunden worden. C. Winkler⁷⁾ fand 0,0062% Indium im Christophit, der schwarzen Blende von Breitenbrunn in Sachsen, dagegen gelang es nicht, dasselbe in der dem Christophit verwandten Blende von Turez in Ungarn nachzuweisen und ebenso wenig im schlesischen Galmei und dem daraus gewonnenen Zink und Cadmium.

Während die Blenden das Indium, wie bereits erwähnt, als Schwefelmetall enthalten, fand F. Hoppe-Seyler⁸⁾ dasselbe in anderer, nicht näher bestimmbarer Form in einem Wolframerz von unbekanntem Fundort und ferner im Wolfram von Zinnwald (0,023%).

Elizabeth Allen Atkinson⁹⁾ hat, um zu konstatieren, ob Indium ein steter Begleiter von Wolframmineralien sei, eine Reihe solcher untersucht (Wolframit von Cornwall, Hübnerit von Colorado, Scheelit von Neuseeland und Böhmen usw.). Nur der Wolframit von Zinnwald enthielt Indium neben Zink, so daß die Vermutung von F. Hoppe-Seyler, der Indiumgehalt rühre von der beigemengten Blende her, richtig erscheint.

Nach einer von N. St. Maskelyne stammenden Angabe¹⁰⁾ hat W. Flight

¹⁾ F. Reich u. Th. Richter, Journ. prakt. Chem. **89**, 441 (1863).

²⁾ Clemens Winkler, Journ. prakt. Chem. **94**, 5 (1865). Bei der Berechnung wurde das Atomgewicht des Indiums 35,9 zugrunde gelegt.

³⁾ H. B. Cornwall, Ch. N. **28**, 28; J. B. 1873, 275.

⁴⁾ Derselbe, Am. Chemist **7**, 339; J. B. 1877, 253.

⁵⁾ R. Böttger, Journ. prakt. Chem. **98**, 26. — A. Streng, Bg.- u. hütt. Z. 1865, 191.

⁶⁾ G. Urbain, A. del Campo u. Clair Scal, C. R. **149**, 602 (1909).

⁷⁾ C. Winkler, Journ. prakt. Chem. **102**, 273 (1867).

⁸⁾ F. Hoppe-Seyler, Am. Chem. **140**, 247 (1866); Journ. prakt. Chem. **100**, 381 (1867).

⁹⁾ Elizabeth Allen Atkinson, Am. Chem. Soc. J. **20**, 797 und J. B. 1898, 753.

¹⁰⁾ W. Flight, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 2054.

in einer Blende von Duham (nördl. England) Indium nachgewiesen, J. Kachler¹⁾ in einer Blende von Schönfeld bei Schlaggenwald in Böhmen, R. Böttger²⁾ im sogen. Ofenrauche der Zinkröstöfen auf Julius-Hütte bei Goslar am Harz (0,1 ‰), und C. Rimatori³⁾ fand bis zu 0,024 ‰ Indium in acht sardinischen Blenden. Der spektroskopische Nachweis von Indium gelang J. A. Tanner⁴⁾ in zwei Sorten Smithsonit von South Western (Virginia) und von Leadville (Ost-Tennessee) und Walter Noel Hartley und Hugh Ramage⁵⁾ haben in 30 von 168 Proben von Eisensteinen, Bauxiten usw. das Vorhandensein des erwähnten Metalles in der Weise konstatiert, daß sie Mengen von 0,5 g des Rohmaterials fein gepulvert in Knallgasflamme erhitzen und das Spektrum beobachteten.

As neuester Zeit stammen Untersuchungen von W. Vernadsky,⁶⁾ welcher gemeinsam mit E. Rewutzkaja und A. Twaltschrelidze etwa 100 verschiedene Mineralien spektroskopisch zu dem Zwecke prüfte, um die Verbreitung einiger seltener Elemente festzustellen. Er fand Indium in Pyrrhotin, Franklinit, Rhodonit, Eisenzinnwaldit, Phlogopit, Manganotantalit, Samarskit, Hübnerit, Wolframit, Alunit. Von den beiden Verbindungsgruppen RX_3 und RX_2 sind namentlich die letzteren in der Erdkruste verbreitet und zwar hauptsächlich in isomorphen Gemischen der Zinkreihe. Viel seltener begegnet man Spuren von Indium in den Mineralien der isomorphen Reihe Aluminium, Eisen, Chrom, Yttrium, Cer, Titan usw.; es sind das magmatische Minerale wie Beryll, Alunit, Glimmer, Orthite, Bauxite, Zinnstein usw. Noch möge erwähnt werden, daß A. Thiel⁷⁾ zu seinen Atomgewichtsbestimmungen Indium benutzte, das er aus sogen. Zementkupfer (Fällkupfer aus Vitriollaugen durch Sieden mit Zink abgeschieden) der Vitriolsiederei zu Oker gewonnen hatte. Später erwies sich Bleirauch der Clausthaler Hütte als ergiebigeres Ausgangsmaterial, da derselbe 0,2 ‰ Indium enthielt; allein diese Quelle versiegte bald, und es scheint, daß nur zufällig einmal mit dem Bleiglanz zusammen indiumhaltige Blende auf den Clausthaler Gruben gewissermaßen als Nest abgebaut wurde.

Indium findet sich auch auf der Sonne.⁸⁾

Spektroskopischer Nachweis:

Alle Indiumverbindungen erteilen der nicht leuchtenden Gasflamme eine schön indigoblaue Färbung.

Das Spektrum ist sehr charakteristisch; die Hauptlinien haben die Wellenlängen $\lambda\lambda$ 4102,01 und 4511,55. Die geringste spektralanalytisch nachweisbare Menge beträgt $\frac{1}{3000}$ mg; noch 0,001 bis 0,0001 ‰ In lassen sich erkennen.⁹⁾

Bei Anwendung einer Flamme von unter Druck ausströmendem Wasserstoff beobachteten C. Winkler und M. Wunder¹⁰⁾ vier Indiumlinien.

¹⁾ J. Kachler, Wiener Akad. Anz. 1865; Journ. prakt. Chem. **96**, 447.

²⁾ R. Böttger, Journ. prakt. Chem. **98**, 26.

³⁾ C. Rimatori, R. Acc. d. Linc. [5] **13**, 1, 277.

⁴⁾ J. A. Tanner, Ch. N. **30**, 141 (1874).

⁵⁾ Walter Noel Hartley u. Hugh Ramage, Journ. chem. Soc. **71**, 533; Proc. Roy. Soc. **60**, 35, 393.

⁶⁾ W. Vernadsky, Bull. Acad. St. Pétersbourg 1910, 1129; 1911, 187; Chem. ZB. 1910, II, 1775; 1911, I, 971.

⁷⁾ A. Thiel, Z. anorg. Chem. **40**, 280 (1904).

⁸⁾ N. Lockyer, C. R. **86**, 317.

⁹⁾ S. Wleügel, Z. f. anal. Chem. **20**, 115 (1881).

¹⁰⁾ C. Winkler u. M. Wunder, Journ. prakt. Chem. **102**, 282.

In ausführlicher Weise haben F. Exner u. E. Haschek¹⁾ das Bogen- und Funkenspektrum von Indium untersucht. Sie fanden folgende Linien:

Bogen:

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
2306,17	2	2710,38	10 <i>u</i>	2932,75	10	3256,22	100 <i>u</i>
2340,35	1 + <i>br</i>	2714,01	3	2957,14	2 <i>u</i>	3258,68	20 <i>u</i>
2460,24	1	2753,99	3 <i>u</i> *)	3039,46	30 <i>u</i>	3261,26	2 Cd?
2468,20	1 +	2775,46	1	3051,19	1	3610,65	1 Cd?
2521,41	5 + <i>u'</i>	2837,01	3 <i>u</i> *)	3051,31	1	4008,99	1 + <i>u</i>
2560,24	10 <i>u</i>	2858,19	1	3066,42	1 <i>u</i>	4101,95	200 <i>u</i>
2601,90	3	2858,30	1	3186,92	1 +	4511,55	300 <i>u</i>

Funken:

2265,11	2 Cd?	2754,03	1 +	3187,15	1 +	3774,49	1 Y
2306,20	5	2890,35	4	3256,22	8 <i>u</i> ***)	3835,20	3 + <i>br</i>
2350,84	1	2932,72	1	3258,64	3	4102,01	50 <i>r</i>
2560,05	1 + <i>br</i>	2941,39	10	3610,60	1 Cd?	4177,69	2 Y
2602,00	1 + <i>br</i>	2983,01	8 +	3611,20	1 Y?	4309,82	1 Y
2658,70	1 + <i>br</i> (Sn)	3008,30	10	3633,27	1 Y?	4375,13	2 Y
2710,39	2 + <i>br</i>	3039,45	4 + <i>u</i> **)	3710,45	2 Y?	4511,55	50 <i>r</i>
2714,10	1 +						

*) Rote Komponente stärker.

***) Violette Komponente stärker.

*) Violette Komponente stärker. Wenn die Linie nicht umgekehrt ist, steht sie auf 3256,0.

Nach F. Hoppe-Seyler²⁾ geschieht die Vorbereitung des Rohmaterials für die Untersuchung am besten in der Weise, daß man 1 g des Erzes in Königswasser löst, die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und nach Zusatz von Natriumacetat mit Schwefelwasserstoff fällt. Man löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure, fällt noch einmal und prüft den Rückstand spektralanalytisch.

Mikrochemischer Nachweis.

A. C. Huysse³⁾ benutzt die Bildung des Indiumcäsiumalauns, des Ammoniumindiumfluorides und die Fällung des Oxalates.

a) Ein Tropfen der salzsauren Lösung, welche auf Indium geprüft werden soll, wird mit einem Tropfen Schwefelsäure auf dem Objektglas abgedampft, um die Chlorwasserstoffsäure auszutreiben, der Rückstand in einem Tropfen Wasser gelöst und ein Kriställchen Cäsiumchlorid zugesetzt. Es bilden sich schöne, farblose Oktaeder von Indiumcäsiumalaun.

b) Indiumchlorid mit Ammoniumfluorid versetzt, gibt große farblose Oktaeder von Indiumammoniumfluorid.⁴⁾

¹⁾ F. Exner u. E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. F. Deuticke, Wien, 2. Aufl. 2, 109 (1911) und 3, 96 (1912).

²⁾ F. Hoppe-Seyler, Ann. d. Chem. 140, 247 (1866); Journ. prakt. Chem. 100, 381.

³⁾ A. C. Huysse, Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 355; Z. f. anal. Chem. 39, 10; Chem. ZB. 71, I, 317 (1900).

⁴⁾ Die Reaktionen a und b sind nur dann entscheidend für Indium, wenn die Gegenwart von Aluminium, bei b auch jene des Eisens ausgeschlossen ist.

c) Mit Mercurisulfocyanat geben Indiumsalze auch in sehr verdünnter Lösung einen aus farblosen Kristallen bestehenden Niederschlag. Andere mit Mercurisulfocyanat fällbare Metalle, wie Zink, Cadmium, Kupfer oder Kobalt müssen vorher entfernt werden, da sonst Mischkristalle entstehen.

d) Auch die Fällung mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat ist recht empfindlich. Der Niederschlag ist dem Zinkoxalat äußerlich ähnlich, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, daß er sowohl in Ammoniak, wie in verdünnter Salzsäure unlöslich ist.

Selbstverständlich sind auch hier etwa vorhandene andere Metalle vorher zu entfernen.

Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung.

Die Reaktionen des Indiums bieten wenig für den Nachweis des Metalles Charakteristisches. Die meisten Fällungen sind weiß, nur das durch Schwefelwasserstoff aus neutraler oder essigsaurer Lösung gefällte Sulfid ist gelb. Diese Fällung kann zur Trennung von Eisen und Mangan dienen. Der Niederschlag entsteht auch in mineralsauren Lösungen, jedoch nur, wenn dieselben stark verdünnt werden. Gelbes und farbloses Ammoniumsulfid fallen aus einer mit Weinsäure versetzten und dann ammoniakalisch gemachten Lösung weißes Hydrosulfid, das sich beim Erwärmen in gelbem Schwefelammonium löst und beim Erkalten wieder abscheidet. Auch das in der Wärme in gelbem Schwefelammonium gelöste gelbe Sulfid In_2S_3 scheidet sich nach dem Erkalten als weißes Hydrosulfid ab.¹⁾

Vor dem Lötrohre auf Kohle mit Soda geschmolzen, liefern Indiumsalze weiße, sehr weiche Metallkugeln, welche im Oxydationsfeuer einen hellgelben Beschlag geben, der in der Hitze vorübergehend dunkel wird und sich mit der Reduktionsflamme nur schwierig fortreiben läßt. Auf Porzellan entsteht ein schwarzer Metallbeschlag mit braunem Anflug, bald matt, bald spiegelnd, der durch Salpetersäure sofort verschwindet (R. Bunsen).²⁾

Analog dem Zink, Magnesium und Kupfer wird Indium durch organische Basen (Dimethylamin, Guanidin, Piperidin) in der Hitze quantitativ gefällt. Dabei ist nach Carl Renz³⁾ im Gegensatz zu der Magnesium- und Zinkermittlung bei der Indiumbestimmung besonders darauf zu achten, daß die Ausfällung des Hydroxyds in der Hitze vorgenommen wird, in welchem Falle sich der Niederschlag besser absetzt und auswaschen läßt. Ferner muß der Niederschlag vollständig vom Filter abgelöst und dieses separat verascht werden, um die Reduktion des Indiumoxydes zu vermeiden.

Zur quantitativen Bestimmung eignet sich auch die Fällung mit Ammoniak. Wenn man dabei die Vorsicht gebraucht, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, so scheidet sich der Niederschlag nicht, wie in der Kälte, voluminös, sondern dicht und leicht filtrierbar ab. Durch Glühen wird das Hydroxyd in Oxyd In_2O_3 verwandelt. Das Filter wird nach Befeuchten mit Salpetersäure verbrannt. Auch als Sulfid läßt sich Indium bestimmen; man versetzt die Lösung des Sulfates mit Natriumacetat, fällt mit Schwefelwasserstoff und

¹⁾ F. Reich u. Th. Richter, Journ. prakt. Chem. **90**, 172; **92**, 480; ferner A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

²⁾ R. Bunsen, Ann. d. Chem. **138**, 282.

³⁾ Carl Renz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2763 (1901).

erhält durch Glühen des Niederschlages im Wasserstoffstrom das Sulfid In_2S_3 .¹⁾

In neuester Zeit haben Albert W. Hull und Wheeler P. Davey²⁾ mit X-Strahlen die Kristallstruktur von Indium bestimmt und gefunden, daß das Gitter des Indiums zentrisch tetragonal ist, mit einer Achsendrehung von 1,06 und der Seite eines Quadrates von 4,58 Å—E.

Darstellung aus Erzen.

Die Erze werden in Salpetersäure oder Königswasser gelöst und die so erhaltenen Nitrate in Chloride übergeführt. Man fällt dann die Metalle durch Zink und behandelt den so erhaltenen Schlamm mit heißer Salpetersäure, scheidet aus der Lösung die Hauptmenge des Bleies mit Schwefelsäure ab, dampft etwas ein, um die Salpetersäure zu verjagen und leitet in die stark zu verdünnende Lösung Schwefelwasserstoff ein, wobei sämtliche Metalle mit Ausnahme des Indiums, Zinks und Eisens gefällt werden. Ein kleiner Teil des letzteren kann allerdings dabei mitgerissen werden, läßt sich jedoch durch Kochen des Niederschlages mit der sauren Lösung wieder in Lösung bringen. Man filtriert ab, oxydiert das Eisen mit Kaliumchlorat und fügt Ammoniak im Überschuß zu. Eisen und Indium werden gefällt, während Zink in Lösung bleibt. Diese Fällung ist eventuell bis zur völligen Abtrennung des Zinks zu wiederholen; es bleiben dann nur Eisen und Indium im Niederschlag. Man löst denselben in Salzsäure und fällt nach C. Renz³⁾ das Indium als Pyridindoppelverbindung, oder man setzt zu der schwach sauren Lösung Rhodankalium (L. W. Dennis und W. Geer)⁴⁾ und löst das Eisensulfocyanid in Äther. Ein kleiner Teil des Indiums geht dabei mit in die Ätherlösung, doch ist die wäßrige Schicht eisenfrei. Aus der Lösung kann man das Indium als Hydroxyd fällen und dieses im Wasserstoffstrom reduzieren oder noch besser das Metall auf elektrolytischem Wege gewinnen. Man kann auch das Erz (Blende) einer sulfatisierenden Röstung unterwerfen, die gebildeten Sulfate von Zink und Indium mit Wasser auslaugen, die Lösung mit Zink behandeln und den gebildeten Schlamm, wie früher angegeben, weiter verarbeiten.

A. v. Schrötter⁵⁾ schließt die geröstete Blende mit Schwefeläure auf und scheidet das Indium dann unmittelbar aus der Lösung mittels Zink durch partielle Fällung. K. J. Bayer⁶⁾ endlich beschreibt eine Methode der Darstellung von reinem Indiumoxyd aus Freiburger Zink, welche im wesentlichen darauf beruht, daß aus den löslichen Indiumverbindungen durch Na_2SO_3 beim Kochen das Indium als Sulfit niedergeschlagen wird, während andere Metalle, besonders bei Gegenwart von viel Ammonsalzen, keine Fällung erleiden.⁷⁾

¹⁾ Über elektrochemische Bestimmung des Indiums haben u. a. L. Schucht, Bg.-u. hütt. Z. **39**, 121; Ch. N. **47**, 209. — L. W. Denis u. W. C. Geer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 961. — A. Thiel, Z. anorg. Chem. **40**, 334 Angaben gemacht. Eine zusammenfassende Darstellung über Indium in J. R. Meyer, Das Indium, Leipzig 1868; ferner siehe Ph. E. Browning, Index to the Literature of Indium 1863—1903, Washington 1905.

²⁾ Albert W. Hull u. Wheeler P. Davey, Physical Reviews **17**, 266.

³⁾ C. Renz, Z. anorg. Chem. **36**, 101 (1903).

⁴⁾ L. W. Dennis u. W. C. Geer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 961.

⁵⁾ A. v. Schrötter, Journ. prakt. Chem. **96**, 447.

⁶⁾ K. J. Bayer, Ann. d. Chem. **158**, 372.

⁷⁾ Über andere Darstellungsmethoden siehe Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chemie, Heidelberg, C. Winter 1911, 186.

Thallium.

Von **Richard Pribram** (Wien).

Vorkommen.

Das Thallium wurde von W. Crookes¹⁾ in dem Selen Schlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz entdeckt und dann in mehreren rohen Schwefelsorten gefunden. Unabhängig von W. Crookes fand es ziemlich gleichzeitig A. Lamy.²⁾ Das natürliche Vorkommen des Thalliums entspricht in charakteristischer Weise der Doppelnatur, die sich in den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Elementes kundgibt. Es tritt einerseits als Begleiter von Schwermetallen auf, andererseits als Vertreter der Alkalimetalle gemeinsam mit Rubidium und Cäsium. Dem Schwermetallcharakter entspricht die weite Verbreitung in Kiesen und Blenden, in welchen Thallium in untergeordneter Menge ein ständiger Begleiter der Sulfide, des Eisens, Kupfers und Zinks zu sein scheint. Nach W. Vernadsky³⁾ erscheinen die Thalliumminerale als Verwitterungsprodukte oder sekundäre Umwandlungsprodukte meistens der selenigen Basen oder der Sulfosalze. Als isomorphe Beimischung ersetzt Thallium die Alkalimetalle und teilweise auch Silber und Blei. Die Alkalimetalle begleitet es in Alumosilicaten, Sulfaten und Chloriden; das Silber und Blei in Selen und Schwefelmineralien, in Uranverbindungen und in gediegenem Platin. Außerdem kommt es noch in Pyriten, Markasit und Manganiten vor. Unter einem noch von L. Mosander gesammelten, im Reichsmuseum zu Stockholm befindlichen Vorrat von Selenerzen von Skrikerum, Calmargouvernement (Schweden), entdeckte A. E. Nordenskjöld⁴⁾ ein neues Mineral einer Verbindung von Selen mit Kupfer und Thallium, dem er, zu Ehren des Entdeckers des Thalliums, den Namen Crookesit beilegte. Es bildete bleigraue, metallglänzende Massen vom spez. Gew. 6,9.

Drei Analysen führten zu folgenden Werten:

		2.	3.
Cu	46,11	46,55	44,21
Ag	1,44	5,04	5,09
Tl	18,55	16,27	16,89
Fe	0,63	0,36	1,28
Se	—	30,86	32,10

Es ist das ein Kupferthalliumsilberselenid, dessen Zusammensetzung A. E. Nordenskjöld durch die Formel Cu_2AgTlSe ausdrückt. Diese verlangt:

Cu — 45,76, Ag — 3,71, Tl — 17,25, Se — 33,28.

In einem zweiten Selenmineral, dem Berzelianit, fand A. E. Nordenskjöld nur 0,38% Tl. Einen bedeutenden Thalliumgehalt ergab der Lorandit, welcher nach Untersuchungen von J. A. Krenner und J. Loczka⁵⁾:

Tl — 59,51, As — 21,47, S — 19,02

¹⁾ W. Crookes, Ch. N. 3, 193; Phil. Mag. [4] 21, 301.

²⁾ A. Lamy, C. R. 54, 1255; Ann. d. Chem. 124, 215.

³⁾ W. Vernadsky, Bull. Akad. St. Petersburg 1909, 821—32; Chem. ZB. 1909, II, 2, 1690.

⁴⁾ A. E. Nordenskjöld, Oversigt af Ventensk. Akad. Förhandl. 1866, Nr. 10, 361; Ann. d. Chem. 145, 127 (1868); Journ. prakt. Chem. 102, 457 (1869).

⁵⁾ J. A. Krenner u. J. Loczka, Mathem. u. naturw. Ber. aus Ungarn 12 (1895); Chem. ZB. 1895, I, 442.

enthält, was der Formel TlAs_2S_2 entspricht. Der Lorandit findet sich als Seltenheit auf Realgar zu Allchar in Mazedonien.

Ein ähnliches Mineral scheint B. Ježek¹⁾ in Händen gehabt zu haben. Er beschreibt ein ebenfalls aus Allchar in Mazedonien stammendes Thalliummineral, welches sich in Kristallen in einem Gemisch von körnigem und erdigem Realgar mit blättrigem, faserigem und erdigem Auripigment fand. Nach einer Analyse von F. Krehlik²⁾ enthält dasselbe:

Tl — 29,52 Sb — 18,34 As — 24,06 S — 25,20 Fe — 1,85.

Sieht man vom Fe ab, welches F. Krehlik als Verunreinigung auffaßt, so gelangt man zu der Formel $\text{TlAs}_2\text{SbS}_6$, welche einem Thallosalz der Säure HAs_3S_5 entsprechen würde, in welchem ein Atom Arsen durch ein Atom Antimon ersetzt ist. Der von R. H. Solly³⁾ im Dolomit von Lengenbach im Binnental gefundene Hutschinsonit ist nach G. T. Prior ein Sulfarsenür von Thallium, Blei, Silber, Kupfer mit fast 20% Tl. Als akzessorischen Bestandteil fand A. Lamy⁴⁾ das Thallium in geringen Mengen in Schwefelkiesen von Theux, Namur, Phillippsville, Alais, Nantes, und es ist auch in Kiesen von Bolivia und in spanischen Kiesen nachgewiesen worden. E. Carstanjén⁵⁾ fand reichliche Mengen von Thallium (oft 3,5% und mehr) im Flugstaub der Kiesröstöfen der Oranienburger Schwefelsäurefabrik, wo Kiese aus dem Lager bei dem Dorfe Meggen im Siegerlande zur Verwendung kamen, und L. Wöhler⁶⁾ konnte aus Flugstaub der Sodafabrik Ringenkuhl verhältnismäßig große Thalliummengen gewinnen. W. N. Hartley und Hugh Ramage⁷⁾ haben in 17 von 168 untersuchten Eisensteinen verschiedenen Vorkommens das Vorhandensein von Thallium nachgewiesen, und nach einer Angabe von Cl. Marquart⁸⁾ enthält der Eisenkies der Grube Ernestus und Erneck bei Altenhuden bis 0,5% Tl.

J. Antipoff⁹⁾ hat im Markasit aus Galmeigruben in Polen 0,311% Tl ermittelt.

Von anderen thalliumführenden Mineralien wären noch zu erwähnen: Sphalerit von Geroldseck im Breisgau (F. v. Kobell),¹⁰⁾ Zinkblenden von Leadville (F. L. Bartlett),¹¹⁾ Lepidolith aus Mähren und Glimmer von Zinnwald mit 0,006% Tl (A. Schrötter),¹²⁾ Orthit von Arendal in Norwegen (E. Linne-mann),¹³⁾ Berzelinit und Frenzelit (A. de Grammont),¹⁴⁾ Wolframit (Naumann-Zirkel),¹⁵⁾ Uranpecherz von Johanngeorgental (Otto Vogel)¹⁶⁾ und

¹⁾ B. Ježek, Z. Kryst. **51**, 365—78.

²⁾ F. Krehlik, Z. Kryst. **51**, 379—83.

³⁾ R. H. Solly, Mineral. Magaz. **14**, 72—82; Bull. soc. franc. Mineral. **28**, 281—84; Chem. ZB. 1906, 266.

⁴⁾ A. Lamy, l. c.

⁵⁾ E. Carstanjén, Journ. prakt. Chemie **102**, 65—89 (1867).

⁶⁾ L. Wöhler, Ann. d. Chem. **142**, 263.

⁷⁾ W. N. Hartley u. Hugh Ramage, Proc. Chem. Soc. **173**, 11—13; Chem. ZB. 1897, 455.

⁸⁾ Cl. Marquart, Verhandl. d. naturhist. Ver. von Rheinland und Westfalen **24**, 104; J. B. Min. etc. 1868, 680.

⁹⁾ J. Antipoff, Russ. phys.-chem. Ges. Petersburg **28**, 384; Z. Kryst. **31**, 515.

¹⁰⁾ F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. [2] **3**, 176 (1871).

¹¹⁾ F. L. Bartlett, Chem. Soc. Ind. J. **8**, 896.

¹²⁾ A. Schrötter, Sitzber. Wiener Ak. **48**, 2, 734; Journ. prakt. Chem. **91**, 45.

¹³⁾ E. Linnemann, Monatsh. f. Chem. **7**, 121.

¹⁴⁾ A. de Grammont, C. R. **120**, 778.

¹⁵⁾ Naumann-Zirkel, Elem. d. Mineral. 1907, 587.

¹⁶⁾ Otto Vogel, Z. anorg. Chem. **5**, 61 (1864).

Clemens Zimmermann),¹⁾ Braunstein (Fundort nicht angegeben H. Bischoff),²⁾ Eisenglanz der Sjögrube, Gouvern. Örebro (L. J. Igelström).³⁾

Bemerkenswert in technischer Beziehung ist das Vorkommen von Thallium in Platinerzen und technischem Platinmetall, auf das H. W. Warren⁴⁾ aufmerksam macht, da schon ein Gehalt von 0,1% das Platin wesentlich verschlechtert, ein solcher von 0,5% es ganz brüchig und unbrauchbar macht.

G. Werther⁵⁾ wies die Anwesenheit von Thallium im Tellur nach; A. Streng⁶⁾ berichtet über das Vorkommen von Thallium in einigen Erzen des Harzes; W. Herapath⁷⁾ konstatierte das Vorkommen von Thallium im Wismut, eine Beobachtung, die W. Crookes⁸⁾ bestätigt hat.

E. Ludwig und J. Mauthner⁹⁾ fanden es im Quellsalz von Karlsbad, R. Böttger¹⁰⁾ in dem an Cäsium und Rubidium reichen Badesalz von Nauheim, Fr. Hammerbacher¹¹⁾ im Carnallit von Staßfurt, J. Schramm¹²⁾ im Carnallit und Sylvin aus Kalusz in Galizien, und L. Palmieri¹³⁾ hat es in den am Krater des Vesuvus sich ansammelnden Sublimationsprodukten bei spektroskopischer Untersuchung nachgewiesen. Auch die Lava-Breccien von der Insel Volcana enthalten nach A. Cossa¹⁴⁾ in geringer Menge Thallium, und W. Crookes¹⁵⁾ hat aus Rohschwefel, der von spanischen Kiesen herstammte, 0,29% Tl isoliert.

Albert Brun¹⁶⁾ fand in verschiedenen vulkanischen Auswürfen Thallium und zwar als Chlorür in den Ammoniumsalzen und Haliten des Vesuvus, als unlösliche Verbindung in den roten und violetten Schlacken des Vesuvus und Ätnas und als Sulfur neben Realgar, Schwefel usw.

Spektroskopische Untersuchung:

Der Nachweis des Thalliums geschieht am einfachsten auf spektroskopischem Wege. Das Spektrum der Thalliumflamme besteht aus einer sehr hellen grünen Linie, welche auf der Skala bei dem Teilstrich 67 liegt, wenn die Natriumlinie auf 50 eingestellt ist.

Im ultraroten Spektrum fand H. Becquerel¹⁷⁾ eine Linie $\lambda = 1150$. Thalliumhaltige Rohmaterialien geben die grüne Linie häufig direkt.

Nach W. Crookes läßt sich das Thallium noch in etwa 0,03 g Substanz entdecken, wenn es im Verhältnis von 1:500000 vorhanden ist. Bei sehr

¹⁾ Clemens Zimmermann, Ann. d. Chem. **232**, 300.

²⁾ H. Bischoff, Ann. d. Chem. **129**, 375.

³⁾ L. J. Igelström, Z. Kryst. **25**, 94.

⁴⁾ H. W. Warren, Ch. N. **55**, 24.

⁵⁾ G. Werther, Journ. prakt. Chem. **88**, 180 (1863).

⁶⁾ A. Streng, Bg.- u. hütt. Z. 1865, 23; Dinglers polyt. Journ. **177**, 329.

⁷⁾ W. Herapath, Sill. Am. Journ. [2] **35**, 420.

⁸⁾ W. Crookes, Ch. N. **7**; Chem. ZB. 1863, 393.

⁹⁾ E. Ludwig u. J. Mauthner, Tsch. min. Mit. [2] **2**, 269 (1880).

¹⁰⁾ R. Böttger, Ann. d. Chem. **127**, 368; **128**, 240.

¹¹⁾ Fr. Hammerbacher, Ann. d. Chem. **176**, 82.

¹²⁾ J. Schramm, Ann. d. Chem. **219**, 374.

¹³⁾ L. Palmieri, Ber. Akad. Neapel 1872. Ref. im Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**, 436.

¹⁴⁾ A. Cossa, C. R. **94**, 457; Gazz. chim. It. 1878, 235.

¹⁵⁾ W. Crookes, l. c.

¹⁶⁾ Albert Brun, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **44**, 5—18 (1917); Chem. ZB. 1917, II, 563.

¹⁷⁾ H. Becquerel, C. R. **99**, 374.

geringen Mengen besteht das Erscheinen der grünen Linie nur in einem Aufblitzen. Ist viel Natriumsalz zugegen, so muß man die Natriumlinie, deren Intensität die Beobachtung der Thalliumlinie stört, abblenden oder man bringt die Probe etwas feucht in den Saum der Flamme und beobachtet das zuerst auftretende Spektrum. Läßt sich auf leichte Weise eine Anreicherung des Thalliumgehaltes erreichen (z. B. bei Schwefel durch Weglösen desselben mit Schwefelkohlenstoff) so erhält man eine länger dauernde Erscheinung.

Bezogen auf $D_1 = 5196,156$ bestimmten H. Kaiser und C. Runge¹⁾ folgende Linien:

5350,65; 3775,87; 3529,58; 3519,39; 3229,88.
 2918,43; 2767,97; 2709,33; 2580,23; 2379,66.

J. M. Eder und E. Valenta²⁾ haben folgende Linien gemessen:

5528,98; 5584,72; 6420,80; 6550,36; 6714,37.

Eine ausführliche Angabe über das Bogen- und Funkenspektrum rührt von F. Exner und E. Haschek her.³⁾ Sie fanden folgende Linien:

Bogen:

Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
2379,72	3 + u ⁴⁾	2709,33	20 + u	2921,66	20 u	3653,10	1 + br
2580,25	3 + u	2710,74	5 - u	3229,89	20 u ⁵⁾	3775,89	500 u
2609,07	3 + u	2767,96	20 + u	3230,70	1 +	5350,70	500 u
2609,83	2 + u	2826,45	10 +	3519,38	500 u	5528,60	1 + br
2665,73	3 +	2895,50	1 + br	3529,52	100 u	6550,15	1 +
2700,20	1 + br	2918,42	100 u				

Funken:

2298,25	3 +	2709,30	1 + br	3229,90	1 +	3529,54	10
2452,02	1 +	68,00	2 + u	3456,50	2 +	3775,89	20 u r
2530,94	2 +	2918,47	1 + br	3513,42	1 +	4738,00	1 + br
80,30	1 +	2921,70	1 + br	3519,35	20 u	5350,69	30
2665,80	1 +	3091,88	2 + br				

Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung.

Bei dem gewöhnlichen Gang der Analyse kann das Thallium leicht übersehen werden, wenn es nicht als Oxydulverbindung vorhanden ist; darauf ist also zu achten. Man löst nach T. L. Phipson⁶⁾ das zu prüfende Mineral in Königswasser, und behandelt nach angemessener Verdünnung mit Schwefelwasserstoff, erhitzt das Filtrat zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs zum

¹⁾ H. Kaiser u. C. Runge, Sitzber. Berliner Ak. 1891, 1892.

²⁾ J. M. Eder u. E. Valenta, Sitzber. Wiener Ak. 119.

³⁾ F. Exner u. E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck, Wien, T. Deuticke, II. Auflage und Z. Bogenspektren **2**, 276 (1911); Funkenspektren **3**, 252 (1912).

⁴⁾ Umkehrung 1 AE breit.

⁵⁾ Rote Komponente stärker.

⁶⁾ T. L. Phipson, C. R. **78**, 563.

Kochen, wobei man die Flüssigkeit möglichst vor Luftzutritt schützen muß, versetzt mit einem kleinen Überschuß von Natriumcarbonat und filtriert rasch. Aus dem Filtrat fällt dann Schwefelammon das Thallium vollständig als Sulfür.

Weitere Reaktionen sind: Fällbarkeit der schwer löslichen Halogenide, die außerordentliche Schwerlöslichkeit des Chloroplatinats, die Fällbarkeit des schwarzen Sulfides durch Schwefelammon oder durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung. Für die Oxydsalze ist die leichte Hydrolysierbarkeit unter Abscheidung des braunen Hydroxydes charakteristisch; auch die Fällbarkeit des Hydroxydes durch Alkalien kann zum Nachweise benutzt werden. Kommt es nur auf die Feststellung von Spuren vorhandenen Thalliums an, so prüft man den nach dem früher angegebenen Verfahren erhaltenen Sulfurniederschlag direkt spektralanalytisch. Sind dagegen spezielle Reagenzien fällbare Mengen vorhanden, so löst man den Sulfurniederschlag in Salzsäure, behandelt die Lösung mit schwefliger Säure, um sicher alles Eisen in Oxydul zu verwandeln und fällt nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak, das Thallium durch Kaliumjodid, als Thallojodid, welches direkt spektralanalytisch geprüft werden kann.

Über einen Gang der qualitativen Analyse, bei welchem eine Trennung des Thalliums von anderen Elementen erzielt werden kann, hat T. L. Phipson¹⁾ Angaben gemacht.

Die quantitative Bestimmung kann erfolgen: als Sulfat Tl_2Se_4 . Die Thalliumverbindung wird mit Schwefelsäure eingedampft und das zurückbleibende Sulfat geglüht und gewogen. Wegen der Flüchtigkeit ist Vorsicht nötig, doch können, wie die Versuche von M. Hebberling,²⁾ W. Stortenbeker³⁾ und namentlich jene von Philip E. Browning⁴⁾ zeigen, bei Einhaltung gewisser Bedingungen brauchbare Resultate erhalten werden. Gute Resultate gibt auch die Fällung als Thallojodid TlI . Wie H. Baubigny⁵⁾ angibt, soll man die auf 80—90° erwärmte neutrale Thalliumlösung mit einem kleinen Überschuß von Kaliumjodid fällen, auf dem Goochtiigel abfiltrieren, mit 82% igem Alkohol auswaschen und bei 170° trocknen. Ähnlich verfährt J. H. Long.⁶⁾ Von Alerton S. Cushmann⁷⁾ wird die Fällung als Thalloplatinchlorid Tl_2PtCl_6 empfohlen. 1 Teil des Doppelsalzes löst sich nach W. Crookes⁸⁾ in 15600 Tl Wasser. In der Form des Thallioxydes Tl_2O_3 hat R. J. Meyer⁹⁾ das Thallium bestimmt. Diese Methode ermöglicht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Tl^I und Tl^{III} beide Oxydationsstufen zu ermitteln, indem man zuerst die Gesamtmenge des Thalliums nach Oxydation mit Bromwasser mit Ammoniak fällt, auf dem Goochtiigel filtriert und bei 75° trocknet, hierauf in einer neuen Probe das in der dreiwertigen Form vorhandene Thallium direkt fällt. Auch auf elektrolytischem Wege kann die Bestimmung des Thalliums vorgenommen werden; in dieser Beziehung sei hier nur auf die Angaben von G. Neumann,¹⁰⁾

¹⁾ T. L. Phipson, C. R. **78**, 563; Journ. chem. Soc. **27**, 662.

²⁾ M. Hebberling, Ann. d. Chem. **134**, 11.

³⁾ W. Stortenbeker, Rec. trav. chim. Pays. Bas. **21**, 87; Chem. ZB. 1902, I, 971.

⁴⁾ Philip E. Browning, Am. Journ. Sillim. [4] **9**, 137; Z. anorg. Chem. **23**, 155; Chem. ZB. 1900, I, 572.

⁵⁾ H. Baubigny, C. R. **113**, 544; Chem. ZB. 1882, I, 239.

⁶⁾ J. H. Long, Z. f. anal. Chem. **30**, 343.

⁷⁾ Alerton S. Cushmann, Am. Chem. Journ. **24**, 222; Chem. ZB. 1900, I, 837.

⁸⁾ W. Crookes, Ch. N. **9**, 1.

⁹⁾ R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **24**, 364.

¹⁰⁾ C. Neumann, Ann. d. Chem. **244**, 349.

G. Gallo und G. Cenni,¹⁾ L. Schucht,²⁾ M. E. Heiberg,³⁾ Gilbert und W. Morden⁴⁾ hingewiesen.⁵⁾

Zum Zwecke der titrimetrischen Bestimmung fällen V. Cuttica und G. Canneri⁶⁾ das Thallium mit Alkalichromatlösung von bekanntem Gehalt und titrieren den Rest des Alkalichromates im Filtrat zurück, dabei muß die Löslichkeit des Thallochromates berücksichtigt werden, was die Vff. durch Lösen des Niederschlages in H_2SO_4 und Titration mit Hyposulfit erreichen.

Darstellung.

Die eigentlichen Thalliumminerale sind so selten, daß sie zur Gewinnung des Metalles nicht in Betracht kommen. Man ist deshalb auf Rohmaterialien mit geringem Gehalt angewiesen und benutzt vor allem technische Nebenprodukte, in denen das Thallium bereits angereichert ist.

So sammeln sich z. B. aus den Kiesen, die in den Schwefelsäurefabriken mit Hammerbetrieb abgeröstet werden, die Thalliumverbindungen, die zufolge ihrer Flüchtigkeit in die Flugkanäle gelangen, in diesen, setzen sich zum Teil als Flugstaub ab oder werden mit den Gasen in die Bleikammern fortgeführt, wo sie sich in dem Bodenschlamm als Sulfat kondensieren. Dieses leicht lösliche Sulfat kann durch Auskochen des Schlammes mit Wasser extrahiert werden. Der Auszug wird dann mit Salzsäure oder einer Lösung von Natriumchlorid behandelt, wodurch schwerlösliches Thallochlorid gefällt wird. Will man das Metall direkt haben, so kann die Abscheidung desselben aus schwefelsaurer Lösung durch Einstellen von Zink oder durch Elektrolyse erfolgen.

Komplizierter ist natürlich die Darstellung des Thalliums aus den Kiesen selbst. Man kann nach W. Crookes⁷⁾ so vorgehen, daß man die Kiese in salpetersäurehaltiger Salzsäure löst, die Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure eindampft, den Rückstand mit Wasser stark verdünnt und filtriert. Man übersättigt die Lösung mit Soda, fügt Cyankalium im Überschuß zu und erwärmt, wodurch Blei und Wismut gefällt werden. Aus dem Filtrat werden durch Schwefelwasserstoff Thallium, Kadmium und Quecksilber abgeschieden; aus dem Niederschlage löst man durch verdünnte, warme Schwefelsäure das Kadmiumsulfid heraus und trennt dann die Sulfide von Thallium und Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure. Aus der Lösung des Thalliumnitrates läßt sich das Metall durch Abscheidung mit Zink oder auf elektrolytischem Wege gewinnen.

Eine gute Zusammenstellung der Methoden der Gewinnung des Thalliums aus Kiesen hat W. Crookes gegeben.⁸⁾

¹⁾ G. Gallo u. G. Cenni, R. Acc. d. Linc. [5] 17, II, 276; Chem. ZB. 1908, II, 1634.

²⁾ L. Schucht, Bg.- u. hütt. Z. 39, 121; Chem. ZB. 1880, 374.

³⁾ M. E. Heiberg, Z. anorg. Chem. 35, 347.

⁴⁾ Gilbert W. Morden, Journ. Am. Chem. Soc. 31, 1045; Chem. ZB. 1909, II, 1896.

⁵⁾ Über sonstige spezielle Trennungen, quantitative Bestimmungen und elektrolytische Abscheidungen siehe A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Braunschweig, Vieweg & Sohn. Über mikrochemische Analyse: W. Behrens, Z. f. anal. Chem. 30, 138 und W. Behrens, Tabellen zum Gebrauche bei mikrochemischen Arbeiten, Leipzig, Hirzel.

⁶⁾ V. Cuttica u. G. Canneri, Gazz. chim. It. 51, 191; Chem. ZB. 1921, II, 1157.

⁷⁾ W. Crookes, Ch. N. 3, 193, 303; Phil. Mag. [4] 21, 301.

⁸⁾ W. Crookes, Ch. N. 29, 147. Über andere Methoden unter Verwendung verschiedener Ausgangsmaterialien siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie 4, Abt. 1, 391 (Heidelberg 1911, Carl Winter) und R. Abegg, Handbuch der anorgan. Chemie. 3, Abt. 1, 409.

Die Elemente der seltenen Erden.

Von Prof. Dr. R. J. Meyer (Berlin).

Gruppeneinteilung. Unter der Bezeichnung „Seltene Erden“ faßt man eine Gruppe von Oxyden ziemlich stark positiver dreiwertiger Elemente zusammen, die durch ihre außerordentlich nahe Verwandtschaft eine Sonderstellung im Gesamtsystem einnehmen. Es gehören in diese Gruppe nach den Ordnungszahlen und den Atomgewichten geordnet die Elemente:

Ordnungszahl	Name	Symbol	Atomgew.	Ordnungszahl	Name	Symbol	Atomgew.
21	Scandium	Sc	45,10	64	Gadolinium	Gd	157,3
39	Yttrium	Y	88,7	65	Terbium	Tb	159,2
57	Lanthan	La	138,9	66	Dysprosium	Dy	162,5
58	Cer	Ce	140,2	67	Holmium	Ho	163,5
59	Praseodym	Pr	140,9	68	Erbium	Er	167,7
60	Neodym	Nd	144,3	69	Thulium	Tu	169,4
62	Samarium	Sm	150,4	70	Ytterbium ¹⁾	Yb	173,5
63	Europium	Eu	152,0	71	Cassiopeium ¹⁾	Cp	175,0

Diese Elemente treten in ihren Verbindungen meist dreiwertig auf, ihre Oxyde sind also nach R_2O_3 zusammengesetzt. Ein höheres Oxyd mit der Fähigkeit, beständige Salze zu bilden, kennt man nur beim Cer, das in seiner höheren Oxydationsstufe mit dem Oxyd CeO_2 vierwertig auftritt. Außerdem sind höhere Oxyde von unbeständigem Charakter noch beim Praseodym und beim Terbium bekannt, während Verbindungen niedrigerer Valenzstufen (zweiwertig?) beim Samarium und Europium existenzfähig zu sein scheinen. —

Zu den seltenen Erden werden vielfach auch die Oxyde der drei Elemente: Zirkonium (40; 90,6), Hafnium (72; etwa 180)²⁾ und Thorium (90; 232,1) gerechnet; sie unterscheiden sich aber von den oben angeführten dadurch, daß sie ausschließlich vierwertig auftreten, also nur Oxyde der Form RO_2 bilden. Sie gehören keinesfalls in die Gruppe der „seltenen Erden“ im engeren Sinne.

Nach ihrem **Vorkommen** in der Natur und dementsprechend auch nach ihren physikalischen und chemischen Merkmalen läßt sich die Gruppe der seltenen Erden mindestens in zwei Untergruppen einteilen. Wenn auch in ihren Mineralien fast stets die ganze Reihe nachweisbar ist und nur selten eines oder das andere dieser 16 Elemente überhaupt fehlt, so ist die quantitative

¹⁾ Die beiden Elemente Ytterbium und Cassiopeium wurden von Auer v. Welsbach und von G. Urbain unabhängig voneinander aus dem alten, von Ch. de Marignac 1878 entdeckten „Ytterbium“ isoliert, doch kommt Auer v. Welsbach nach den Ausführungen im IV. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, A. [1924], S. V ff.) die Priorität zu. — Zwischen den von Auer v. Welsbach vorgeschlagenen Namen: Aldebaranium (70) und Cassiopeium (71) und den von G. Urbain gewählten: Ytterbium (70) und Lutetium (71) hat die genannte Kommission in der Weise entschieden, daß sie, um dem ersten Entdecker, Auer v. Welsbach, gerecht zu werden, für das Element 71 den Namen Cassiopeium wählte, für das Element 70 aber, einer alten Tradition bei der Namengebung der Elemente der seltenen Erden folgend, den von Ch. de Marignac eingeführten Namen Ytterbium beibehielt.

²⁾ Hafnium in Zirkonmineralien entdeckt von D. Coster und G. v. Hevesy im Jahre 1923 und als das vierwertige Element mit der Ordnungszahl 72 charakterisiert.

Verteilung doch derart, daß eine Untergruppe Hauptbestandteil, die andere Nebenbestandteil ist. So enthalten z. B. Cerit, Orthit, Monazit vorzugsweise die Elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm und in untergeordnetem Betrage einige der anderen; umgekehrt z. B. Gadolinit, Xenotim, Euxenit, Samarskit hauptsächlich Yttrium und die Reihe von Gadolinium bis Cassiopeium, dagegen nur geringe Mengen der erstgenannten.¹⁾ — Dieses gruppenweise natürliche Vorkommen hat bereits bei der Entdeckung der seltenen Erden zu der Unterscheidung von Ceriterden und Ytteriterden²⁾ (Yttererden, Gadoliniterden) geführt. Abgesehen von diesen beiden Hauptgruppen findet man häufig noch als Untergruppen der Yttererden die Terbinerden und Erbinerden angeführt. Erstere umfassen die Elemente Eu, Gd, Tb; doch ist der Begriff der Terbinerden, wenigstens in der älteren Literatur, ein schwankender, da Eu und Tb erst in neuerer Zeit in reinem Zustande bekannt geworden sind. — Die Gruppe der Erbinerden umfaßt die Elemente Dy, Ho Er und Tu. Ytterbium und Cassiopeium können als Ytterbinerden zusammengefaßt werden. Scandium und Yttrium nehmen eine Sonderstellung ein.

Unterscheidende Merkmale. Die überaus nahe Verwandtschaft der seltenen Erden zueinander kommt in der Tatsache zum Ausdruck, daß im allgemeinen spezifische chemische Reaktionen für die Einzelglieder der Gruppe nicht bekannt sind. Eine Ausnahme macht nur das Cer, das in seiner höheren Oxydationsstufe die typischen Reaktionen vierwertiger Ionen zeigt und dementsprechend im Gemisch mit den anderen Erden leicht nachweisbar ist. Im übrigen unterscheiden sich die Erden hauptsächlich durch physikalische Merkmale und zwar besonders durch die verschiedene Färbung ihrer Verbindungen. Folgende Tabelle bringt diesen Unterschied zum Ausdruck:

Seltene Erden		Färbung der Salze
Ceriterden:	Lanthan	Farblos
	Cer	Ce ⁺⁺⁺ farblos, Ce ⁺⁺⁺⁺ orange bis rot
	Praseodym	Grün ³⁾
	Neodym	Rosa bis Rotviolett
	Samarium	Topasgelb
Yttererden:	Scandium	Farblos
	Yttrium	Farblos
	Europium	Rosa
	Gadolinium	Farblos
	Terbium	Farblos ³⁾
	Dysprosium	Hellgrün (Gelbgrün)
	Holmium	Rosa (Gelblich)
	Erbium	Tief rosa
	Thulium ⁴⁾	?
	Ytterbium	Farblos
	Cassiopeium	Farblos

¹⁾ Gewisse Gadolinite zeigen die Merkwürdigkeit, daß in ihnen Praseodym vollkommen fehlt. — Typische Mineralien einer der Einzelerden sind sehr selten. Zu nennen ist nur der Thortveitit, ein typisches Sc-Mineral.

²⁾ Entdeckung der Ceriterden durch M. Klaproth und J. J. Berzelius und W. Hisinger 1803, der Yttererden durch Joh. Gadolin 1794.

³⁾ Pr und Tb bilden Oxyde der Form R₂O₃ oder RO₂, beide tiefbraun bis schwarz gefärbt; diesen entsprechen aber keine beständigen Salze.

⁴⁾ Thulium ist noch nicht in annähernd reinem Zustande bekannt. Die Angaben über die Farbe sind einander widersprechend.

Die Salze der „bunten“ Erden zeigen sowohl in Substanz als auch ganz besonders in Lösung sämtlich Färbungen von einer eigentümlich zarten Nuance. Dementsprechend zeigen ihre Absorptionsspektren meist linienartig scharf begrenzte Banden in sehr charakteristischer Gruppierung. Infolgedessen bildet die Absorptionsspektalanalyse für den Nachweis dieser Erden und für die Verfolgung ihrer Scheidung voneinander das wichtigste Hilfsmittel, während für die farblosen Erden die Beobachtung der Funken- und Bogenspektren, besonders in dem meist sehr charakteristisch ausgebildeten ultravioletten Gebiet, die gleichen Dienste leistet; doch dürfte diese etwas umständliche Methode in Zukunft wohl durch die Kontrolle mittels Röntgenspektrographie verdrängt werden.

Kristallographische Beziehungen. In natürlicher Beziehung zu der nahen chemischen Verwandtschaft der seltenen Erden steht die Ähnlichkeit der Kristallgestalt ihrer entsprechenden Verbindungen; unter ihnen findet man zahlreiche Isomorphien, die um so vollständiger sind, je näher die betreffenden Elemente einander stehen. Sie kommen zum Ausdruck in der Bildung lückenloser Mischungsreihen innerhalb der Cerit- und Yttererden. Beispiele:¹⁾

I. Octohydratsulfate, $R_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.
Monoklin-prismatisch.

	$a : b : c$	β	Spez. Gew.
$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	3,0284 : 1 : 2,0092	118° 25'	2,558
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	2,9863 : 1 : 1,9995	118° 0'	2,819
$Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	2,9835 : 1 : 1,9968	118° 18'	2,850
$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	3,0030 : 1 : 2,0022	118° 16'	—
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	3,0086 : 1 : 2,0068	118° 2'	3,007—3,015
$Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	3,0120 : 1 : 2,0043	118° 27'	2,731

II. Ammoniumdoppelnitrate, $R(NH_4)_2(NO_3)_5 \cdot 4H_2O$.
Monoklin-prismatisch.

	$a : b : c$	β	Spez. Gew.
$La(NH_4)_2(NO_3)_5 \cdot 4H_2O$	1,2475 : 1 : 2,1863	112° 36'	2,135
$Ce(NH_4)_2(NO_3)_5 \cdot 4H_2O$	1,2321 : 1 : 2,1695	112° 45'	—
$Di(NH_4)_2(NO_3)_5 \cdot 4H_2O$ ²⁾	1,2449 : 1 : 2,1186	113° 4'	2,11

III. Magnesiumdoppelnitrate, $R_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$.
Trigonal-skalenoedrisch.

	$a : c$	α
$Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	1 : 1,5378	80° 43'
$Nd_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	1 : 1,5720	79° 46'
$Gd_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$	1 : 1,5786	79° 36'

¹⁾ E. H. Kraus, Z. Kryst. **34**, 41 (1901); vgl. P. Groth, Chem. Kristallogr. II, 130, 152, 445, 560.

²⁾ Es handelt sich hier um die isomorphe Mischung des Pr- mit dem Nd-Salz.

Weitere mehr oder weniger vollkommene Isomorphien finden wir in der triklin-pinakoidalen Gruppe der Hexahydratnitratre, $R(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, aber es zeigen sich hier schon Unterschiede zwischen Lanthan- und Cersalz einerseits und Yttrium- und Gadoliniumsalz andererseits.¹⁾ Leider verfügen wir nur über wenige durchgeführte Untersuchungen der kristallographischen Verhältnisse der schwerer zugänglichen Verbindungen der Yttererden, deren genauere Kenntnis für die Systematik der Gruppe von größter Bedeutung wäre. — Interessant ist die Isomorphie der Nitratre und Sulfate gewisser seltener Erden mit den entsprechenden Wismutsalzen, die von G. Bodman²⁾ festgestellt wurde. Für die Auffassung der chemischen Konstitution mancher seltene Erden führender Mineralien ist ferner die von F. Zambonini³⁾ gemachte Entdeckung von Bedeutung, daß Calcium-, Strontium-, Barium- und Bleisalze mit entsprechenden Salzen der Erden homogene Mischkristalle bilden können.

Die Trennung der seltenen Erden. Die große Ähnlichkeit im chemischen Verhalten bringt es mit sich, daß die Einzelerden nicht nach den üblichen Methoden der quantitativen Analyse dargestellt werden können; spezielle Fällungsmittel sind im allgemeinen nicht bekannt und die Scheidung kann deshalb nur durch eine langsam fortschreitende Entmischung erfolgen, also durch „fraktionierende“ Verfahren. Diese beruhen auf zwei verschiedenen Grundlagen: Man nützt entweder die geringen Löslichkeitsunterschiede aus, die zwischen den korrespondierenden Verbindungen der Erden bestehen und führt die Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus oder man verwertet die geringen Basizitätsunterschiede, indem man die Erdgemische durch stufenweisen Zusatz von basischen Fällungsmitteln (NH_3 , NaOH , NaNO_2 usw.) zur verdünnten Lösung fraktionierend fällt, so daß die negativeren Erden sich allmählich in den ersten, die positiveren in den letzten Fällungen anreichern. Durch vielfache, häufig vieltausendfache Wiederholung solcher Operationen, die in ihrer Ausführungsform immer dem besonderen Ziel angepaßt sein müssen, das man verfolgt, werden die Ausgangsgemische in ihre Einzelbestandteile zerlegt; doch gelingt es selten, durch erschöpfende Anwendung einer fraktionierenden Methode zu den reinen Endprodukten zu gelangen; vielmehr erfordert die endgültige Reindarstellung fast stets eine geschickte Kombination mehrerer Verfahren.⁴⁾ — Eine Ausnahme bilden nur das Cer und das Scandium, die mittels spezieller Reaktionen leichter abgetrennt werden können.

Stellung der seltenen Erden im periodischen System der Elemente. Scandium, Yttrium und Lanthan nehmen im periodischen System eine feste Stellung als Homologe in der dritten Gruppe ein. Dem Lanthan schließt sich

¹⁾ P. Groth, Chem. Kristallogr. II, 129ff.

²⁾ G. Bodman, Bih. Sv. Vet. Ak. Handl. 26, II, Nr. 3 (1900); Z. anorg. Chem. 27, 254 (1901). — Vgl. auch die Isomorphie der m-Nitrobenzolsulfonate des Yttriums und des Wismuts bei G. Bodman, Z. Kryst. 45, 106 (1908).

³⁾ F. Zambonini, Rivista Min. Crist. ital. 45, 1 (1916).

⁴⁾ Näheres über die Darstellung der seltenen Erden siehe bei C. Rich. Böhm: Die Darstellung der seltenen Erden, 2. Bde., Leipzig, Veit & Co., 1905. — R. J. Meyer in Abeggs Handbuch der Anorgan. Chemie, Bd. III, 1, Leipzig, S. Hirzel, 1906. — Einen Gang für die Trennung der Gesamtgruppe hat C. James, Am. Journ. Chem. Soc. 34, 757 (1912) ausgearbeitet. Dieser mag zur Orientierung nützliche Dienste leisten; doch wird der auf diesem Gebiet Vertraute sich wohl schwerlich an eine solche Vorschrift binden, da die zweckmäßigste Kombination je nach dem von Fall zu Fall wechselnden analytischen Problem am besten auf Grund eigener Erfahrungen gewählt wird.

dann die Schar der andern Elemente der seltenen Erden bis zum Cassiopeium mit den Ordnungszahlen 58—71 an. Schon vor der Neuordnung des Systems durch H. G. J. Moseley¹⁾ auf der Grundlage der Ordnungszahlen war die Auffassung die herrschende geworden, daß diese Gruppe als ein Ganzes zu betrachten sei und daß ihre Einzelglieder nicht in die verschiedenen Gruppen verteilt werden können. Tatsächlich bildet diese Gemeinschaft eng zusammengehöriger Elemente von Lanthan (57) bis Cp (71) in der Periode VI die Brücke zwischen der zweiten und der vierten Gruppe des Systems, indem sie Ba (56) mit Hf (72) verbindet. Die große Ähnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten erklärt sich nach der Theorie des Atombaus von Niels Bohr dadurch, daß in diesem Gebiet die von Element zu Element neu hinzukommenden Elektronen in eine dem Atomkern naheliegende Bahn eintreten, die außenliegenden Valenzelektronen, die für den chemischen Charakter wesentlich bestimmend sind, also keine merklichen Änderungen erleiden.

Auch die Frage, wieviel Elemente die Gruppe der seltenen Erden umfaßt, läßt sich auf der von H. G. J. Moseley entdeckten Beziehung, daß die Wurzel aus der Schwingungszahl einer charakteristischen Linie im Röntgenspektrum sich linear mit der Ordnungszahl ändert, eindeutig beantworten. Hiernach fehlt nur noch das Element mit der Ordnungszahl 61 zwischen Neodym (60) und Samarium (62),²⁾ alle andern sind bekannt. —

Die Metalle der seltenen Erden. Sie kommen in der Natur als solche nicht vor; die der Ceriterden: La, Ce, Pr, Nd und Sm sind in reinem Zustande und in regulinischer Form zuerst von W. Muthmann³⁾ und seinen Schülern dargestellt worden. Die Darstellung geschieht durch Schmelzelektrolyse der Chloride oder Fluoride. Sie sind weiß bis schwach gelblich, glänzend, an der Luft wenig widerstandsfähig; am veränderlichsten ist das Lanthan, das als positives Metall der ganzen Reihe den Erdalkalimetallen am nächsten steht. Die spezifischen Gewichte sind folgende:

Cer	Lanthan	Neodym	Praseodym	Samarium
7,0242	6,1545	6,9563	6,4754	7,7—7,8

die Schmelzpunkte:

623°	810°	840°	940°	1300—1400°
------	------	------	------	------------

Die **Verbrennungswärmen** sind relativ hoch und übertreffen zum Teil die des Aluminiums und Magnesiums. Es ergibt sich hieraus, daß die Metalle der Ceriterden gute Reduktionsmittel sind.⁴⁾ — Technisch werden die Ceriterden reduziert, ohne sie in ihre Bestandteile zu zerlegen. Das sogenannte „Mischmetall“ hat ebenso wie die Einzelmetalle die Eigenschaft, beim Ritzen oder Anschlagen am Stahl lebhaft Funken zu sprühen. Die Legierung mit

¹⁾ H. G. J. Moseley, *Phil. Mag.* **26**, 1024 (1913); **27**, 703 (1914).

²⁾ Das Fehlen dieses Elementes war auch schon vor H. G. J. Moseley erkannt worden, siehe R. J. Meyer, *Naturwissenschaften* **2**, 784 (1914). Ebenda auch Angaben über die feinere Struktur der Gruppe. — Nach Angabe von A. Hadding (*Z. anorg. Chem.* **122**, 195, [1922]) wurde eine entsprechende sehr schwache Röntgenlinie in den Erden aus Fluocerit gefunden, doch ist Näheres hierüber nicht bekannt geworden.

³⁾ W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss, *Ann. d. Chem.* **320**, 231 (1902). — W. Muthmann u. K. Kraft, ebenda **325**, 263 (1903). — W. Muthmann u. L. Weiss, ebenda **331**, 1 (1904). — W. Muthmann, L. Weiss u. J. Scheidemandel, ebenda **355**, 116 (1907). — Vgl. C. Hirsch, *Trans. Am. Elektrochem. Soc.* **20**, 57 (1911).

⁴⁾ E. Weiss u. O. Aichel, *Ann. d. Chem.* **337**, 370 (1905).

Eisen oder andern härtenden Zusätzen wird zur Herstellung der bekannten „Cerfeuerzeuge“ und Zünder benutzt.¹⁾ Die Metalle der einzelnen Yttererden sind in regulinischem Zustande noch nicht bekannt. Ihr „Mischmetall“ wurde von J. F. G. Hicks²⁾ neuerdings dargestellt.

Das chemische Verhalten der seltenen Erden. Die Unterschiede im chemischen Verhalten sind, wie bereits hervorgehoben, mehr gradueller als prinzipieller Natur. Das eigentliche Gruppenreagens ist die Oxalsäure, die die Erden aus ihren Lösungen in hinreichendem Überschuße zugesetzt, auch bei Gegenwart von freier Mineralsäure vollständig als Oxalate fällt. Diese scheiden sich zunächst meist in einer eigentümlich plastischen Form ab, die aber beim Erwärmen schnell in eine kristallinische übergeht. Charakteristisch für die Einzelerden ist die Löslichkeit ihrer Oxalate in verdünnter Schwefelsäure, die, wenn man der Reihenfolge der Atomgewichte oder der Ordnungszahlen folgt, von La bis Eu, also in der Reihe der Ceriterden, regelmäßig abnimmt und dann in der der Yttererden wieder steigt.³⁾ — Die Alkalien, Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak fallen auch bei Gegenwart von Ammoniak die Hydroxyde der seltenen Erden vollständig. Bei Anwesenheit von Weinsäure oder anderer organischer Oxysäuren bleibt die Fällung der Hydroxyde aus, doch bilden sich bei den Yttererden schwer lösliche Ammonium- und Kaliumdoppeltartrate. — Wasserstoffperoxyd fällt Peroxydhydrate nur bei Gegenwart von Alkali. Hierin besteht ein Gegensatz zum Verhalten des Zirkoniums und Thoriums, die auch aus neutraler und schwach saurer Lösung durch H_2O_2 gefällt werden. — Durch Schwefelwasserstoff findet keine Fällung statt, durch Schwefelammonium werden die Hydroxyde gefällt. Die Sulfide bilden sich nur auf trockenem Wege. — Sehr charakteristisch für die seltenen Erden ist die schwere Löslichkeit ihrer Fluoride auch in saurer Lösung, leicht löslich sind dagegen die Chloride, Bromide und Jodide; im wasserfreien Zustande auch in Alkohol, Äther und in andern organischen Lösungsmitteln, ebenso die Nitrates, deren Löslichkeit in konzentrierter Salpetersäure in der Reihe der Ceriterden vom Lanthan bis zum Gadolinium sinkt und dann in der Reihe der Yttererden wieder ansteigt,⁴⁾ also ein Minimum in der gleichen Gegend aufweist, wie die Löslichkeit der Oxalate. — Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der speziell die Ceriterden gut kristallisierende und beständige Doppelnitrates mit ein- und zweiwertigen Metallen bilden, unter denen besonders die Ammoniumdoppelnitrates, $R(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ und die Magnesiumdoppelnitrates, $2R(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, für die Darstellung der einzelnen Ceriterden durch fraktionierte Kristallisation besondere Bedeutung gewonnen haben.⁵⁾ — Die Sulfates der seltenen Erden zeigen vielfach, und zwar durchweg bei den Ceriterden, die Eigentümlichkeit, daß sie im wasserfreien Zustande mit Wasser von nahezu 0° stark konzentrierte Lösungen bilden, die beim Erwärmen die ver-

¹⁾ H. Kellermann, Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen. Halle a. S. 1912.

²⁾ J. F. G. Hicks, Am. Journ. Chem. Soc. **40**, 1619 (1918).

³⁾ R. J. Meyer, Naturwissenschaften **2**, 784 (1914). — C. Fajans, Physik. Ztschr. **16**, 456 (1915).

⁴⁾ E. Demarçay, C. R. **122**, 728 (1896).

⁵⁾ Auer v. Welsbach, Sitzber. Wiener Ak. **1885**, 317; Monatsh. Chem. **6**, 477 (1885). — E. Demarçay, C. R. **130**, 1185 (1900). — G. P. Drossbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2826 (1902). — H. Lacombe, Bull. soc. chim. [3] **31**, 570 (1904).

hältnismäßig schwer löslichen in dem betreffenden Temperaturgebiete bestehenden Hydrate auskristallisieren lassen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Löslichkeit überall mit der Temperatur fällt und daß infolge des leichten Auftretens metastabiler Gebiete die Löslichkeiten weit über die Umwandlungsprodukte der verschiedenen Sulfathydrate hinaus verfolgt werden können.¹⁾ — Mit Alkalisulfaten geben die Sulfate sämtlich kristallisierte Doppelsulfate, die bei den verschiedenen Erden erhebliche Löslichkeitsdifferenzen zeigen. Im allgemeinen sind die der Ceriterden in konzentrierter Alkalisulfatlösung sehr schwer, die der Yttererden leicht löslich. Man benutzt dieses verschiedene Verhalten dazu, um die beiden Hauptgruppen in der Form der Kalium- oder Natriumerdsulfate annähernd voneinander zu trennen.

Durch Alkaliphosphate werden die neutralen Lösungen sämtlicher Erden gefällt, freie Phosphorsäure im Überschuß löst die Niederschläge wieder auf. In Mineralsäuren sind sie im Gegensatz zu den Phosphaten des Thoriums und Zirkoniums ziemlich leicht löslich.

Durch verdünnte Lösungen von Alkalicarbonaten werden sämtliche Erden in Form von amorphen oder kristallinen Carbonaten gefällt, die je nach der angewandten Temperatur basisch oder annähernd neutral sind. Mit überschüssigen konzentrierten Alkalicarbonatlösungen bilden sich Doppelcarbonate, die bei den Ceriterden ziemlich schwer löslich sind.²⁾

Besonderes über Vorkommen und Verhalten der einzelnen Erden.

Scandium. Scandium wurde ziemlich gleichzeitig von L. F. Nilson und von P. T. Cleve³⁾ entdeckt, und zwar fanden sie im Euxenit von Arendal 0,02 ‰, im Gadolinit von Ytterby 0,001—0,0005 ‰, im Ytrotitanit von Arendal (?) 0,0015 ‰ Sc_2O_3 . Die weite kosmische Verbreitung dieser Erde in der Sonne und vielen Sternen veranlaßte G. Eberhard,⁴⁾ eine große Reihe irdischer Mineralien und Gesteine, im ganzen 825 Proben spektographisch auf Sc zu untersuchen, mit dem Ergebnis, daß diesem Element auch auf der Erde die allerweiteste Verbreitung zukommt, wenn es auch fast überall nur in sehr geringer Konzentration gefunden wird. Eine Anreicherung war nur im Wolframit und im Zinnstein an zwei engbegrenzten Lokalitäten im sächsisch-böhmischen Erzgebirge, nämlich in Zinnwald-Altenberg und in Kupfergrube Sadisdorf festzustellen. Die genannten Mineralien enthalten dort 0,1 bis 0,15 ‰ Sc_2O_3 neben andern seltenen Erden, unter denen Yttrium Hauptbestandteil ist; der Umstand, daß der Betrag an Sc_2O_3 60 ‰ der Gesamterden ausmacht, ermöglicht es, das Scandium aus diesem Ausgangsmaterial verhältnismäßig leicht zu gewinnen.⁵⁾ Bezüglich des geologischen Auftretens ergibt sich nach den Untersuchungen von G. Eberhard — worauf besonders noch W. Vernadsky⁶⁾ hingewiesen hat — daß alle Mineralien, die einen höheren Sc-Gehalt aufweisen

¹⁾ Als typisches Beispiel dienen die Löslichkeitsverhältnisse des Cerosulfats und seiner Hydrate, s. J. Koppel, Z. anorg. Chem. **41**, 377 (1904).

²⁾ R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **41**, 97 (1904). — Josef Preiss, Z. anorg. Chem. **131** 275, 287 (1923).

³⁾ L. F. Nilson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 550, 554 (1879). — P. T. Cleve, Bull. soc. chim. [2] **31**, 486 (1879).

⁴⁾ G. Eberhard, Sitzber. Preuß. Ak. **1908**, 851; **1910**, 404.

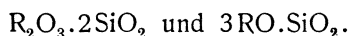
⁵⁾ R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **60**, 134 (1908). — R. J. Meyer und Herbert Winter, ebenda **67**, 398 (1910). — R. J. Meyer, ebenda **88**, 257 (1914). — R. J. Meyer u. B. Schweig, ebenda **108**, 303 (1919).

⁶⁾ W. Vernadsky, Bull. Acad. Imp. de St. Petersb. **1908**, 1273.

können, zu der Mineraliengesellschaft der granitischen Pegmatitgänge gehören, und daß Sc zu den echten pneumatolytischen Elementen wie Li, Be, B, Sn usw. zählt.

Weitere isolierte Vorkommen von hohen Sc-Gehalten fanden Sir William Crookes¹⁾ im Wiikit, einem Titan-Niobtantalat der Erden aus dem Granitpegmatit bei Impilaks (Finnland) und R. J. Meyer²⁾ im Orthit von dem gleichen Fundort. Beide Mineralien enthalten gegen 1% Sc₂O₃.

Als **eigentliches Scandiummineral** ist nur der Thortveitit von Saetersdal (Norwegen) bekannt geworden.³⁾ Nach den neueren chemischen Analysen, die übrigens nicht unwesentlich voneinander abweichen, ist dieses Mineral als ein Diorthosilicat des Scandiums und anderer Yttererden mit geringerem Gehalt an Fe₂O₃, FeO und BeO aufzufassen, also [Sc, Y]₂Si₂O₇ zu formulieren. Das Mineral steht demnach dem Thalenit Y₂Si₂O₇ sehr nahe.



	1.	2.	3.
SiO ₂	42,9	48,01	45,45
Sc ₂ O ₃	37,0	35,08	42,06
ΣY ₂ O ₃	17,7	13,38	8,89
Fe ₂ O ₃	2,1	2,84	2,83
FeO	0,8	—	—
BeO	—	—	0,51
Glühverl. . . .	—	0,54	0,54
	100,5	99,85	100,28

1. Analyse von J. Schetelig. — 2. Analyse von F. Tauchert. — 3. Analyse von J. Sterba (Mittel von 4 Analysen).

Analyse 3 dürfte am zuverlässigsten sein, da sich J. Sterba-Prag eingehender mit der Chemie des Scandiums beschäftigt hat.⁴⁾

Außer dem norwegischen Vorkommen des Thortveitits ist durch A. Lacroix⁵⁾ noch ein Vorkommen von Befanamo (Madagaskar) bekannt geworden. Die wesentlichen Eigenschaften stimmen für beide Vorkommen überein. Eine vorläufige Analyse von G. Urbain ergibt:

SiO ₂	44,13
ZrO ₂	9,96
Sc ₂ O ₃ und ΣY ₂ O ₃ . .	41,76
Fe ₂ O ₃	2,20
Al ₂ O ₃ + BeO	2,62
	100,67

¹⁾ W. Crookes, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A. **208** (1908); Z. anorg. Chem. **61**, 349 (1909).

²⁾ R. J. Meyer, Sitzber. Preuß. Ak. **1911**, 379.

³⁾ Siehe dieses Handbuch II, 2, 191. — Ob das von E. Artini im Granit von Baveno entdeckte Sc-Silicat Bazzit Sc als Hauptbestandteil enthält, läßt sich nach den Angaben des Entdeckers in R. Acc. d. Linc. **24**, I, 313 (1915) nicht beurteilen. — J. Schetelig, ZB. Min. etc. 1911, 721; Norsk Geol. Tidsskr. **6**, 233 (1922). — Eine monographische Behandlung des Thortveitits siehe bei J. Schetelig in „Die Mineralien der südnorwegischen Granit-Pegmatitgänge. II. Silicate der seltenen Erden. Kristiania 1922. — Die Angabe im Handbuch a. a. O., der Thortveitit kristallisiere rhombisch ist nach den neueren Untersuchungen von J. Schetelig zu berichtigen: er kristallisiert monoklin.

⁴⁾ J. Sterba, Z. f. Elektroch. **20**, 289 (1914).

⁵⁾ A. Lacroix, C. R. **171**, 421 (1920); „Minéralogie de Madagascar“. Paris 1921.

Die unterscheidenden Merkmale, die das Scandium von den andern seltenen Erden trennen, sind in der stärker negativen Natur dieses Elementes begründet. Hiermit steht im Zusammenhange, daß die Verbindungen durch eine stärkere Neigung zur hydrolytischen Spaltung und durch die Fähigkeit zur Bildung starker Komplexe ausgezeichnet sind. Die wäßrigen Lösungen des Chlorids und Nitrats werden durch Natriumacetat und Natriumthiosulfat gefällt, wie die Salze des Aluminiums, doch ist das Hydroxyd in Alkali nicht löslich, wohl aber in Alkalicarbonaten und -oxalaten. Das auch in Säuren sehr schwer lösliche Fluorid ist leicht löslich in Alkalifluoriden und bildet z. B. mit Ammoniumfluorid ein kristallisiertes Doppelfluorid vom Typus des Kryoliths $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$, dessen Lösung so stark klomplex ist, daß mit NH_3 auch beim Kochen kein Hydroxyd gefällt wird. Scandiumoxyd ist rein weiß, die Salze sind farblos. Sehr charakteristisch ist das ziemlich linienarme Bogenspektrum im ultravioletten Gebiet.

Als Ergänzung des Artikels des Herrn Prof. R. J. Meyer, sei ein Schreiben des Entdeckers des Thortveitits, Prof. Dr. Jakob Schetelig, mitgeteilt.¹⁾

Prof. J. Schetelig schrieb mir, daß durch die röntgenspektroskopische Untersuchung nach Siegbann-Hadding im Thortveitit Zirkonium gefunden wurde. Dadurch ist die absolute Identität des norwegischen und des madagassischen Vorkommens erbracht. Das norwegische Mineral enthält etwa 5% ZrO_2 .

Das Resultat wurde Herrn Prof. Dr. G. Eberhard in Potsdam mitgeteilt, durch Revision des Lichtspektrogramms von Thortveitit hat derselbe alle Zr-Linien nachgewiesen.

Das Vorkommen von BeO wurde von Herrn Sterba-Böhm in Prag spektrographisch nachgeprüft.

Die spektrographische Untersuchung hat auch gezeigt, daß von den seltenen Erden Ad und Cp nach Sc und Y hervorstechend sind, und nicht Dy und Er, wie früher die gewöhnlichen Lichtspektrogramme gezeigt hatten.

Yttrium. Yttrium ist der Hauptbestandteil aller Mineralien, die vorwiegend Yttererden enthalten. Zur Darstellung der reinen Erde benutzt man am vorteilhaftesten Gadolinit oder Xenotim. Das Oxyd und die Salze sind rein weiß. Eine gelbliche Färbung des Oxyds läßt auf Verunreinigung mit Terbinerden schließen. — Die Darstellung der Erde geschieht meist durch eine Kombination „basischer“ Methoden. Das Bogenspektrum im ultravioletten Gebiet ist verhältnismäßig linienarm und sehr charakteristisch.

Lanthan. Die Darstellung der Erde geschieht am besten aus Monazit-sand oder aus Cerit durch fraktionierte Kristallisation der Ammonium- oder Magnesiumdoppelnitrate, wobei sich La in der schwerst löslichen Fraktion anreichert. Das Oxyd ist am stärksten basisch von allen seltenen Erden. Es ist rein weiß wie auch die Salze. Als Verunreinigung haftet ihm am hartnäckigsten das Praseodym an, welches durch sein Absorptionsspektrum erkennbar wird. Als spezielle Reaktion auf Lanthan kann die Blaufärbung dienen, die das aus der Lösung des Acetats mit Ammoniak gefällte Hydroxyd mit festem Jod gibt.²⁾ — Das Bogenspektrum im ultravioletten Gebiet ist verhältnismäßig linienarm und sehr charakteristisch.

¹⁾ Anm. des Herausgebers.

²⁾ Entdecker der Reaktion ist A. Damour, C. R. 43, 976 (1857). Vgl. W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 719 (1904).

Cer. Cer ist der Hauptbestandteil aller Mineralien, die vorwiegend Ceriterden enthalten. Seine Gegenwart erteilt dem Gemische der rohen Ceriterden im Zusammenwirken mit dem darin gleichzeitig enthaltenen Praseodymsuperoxyd eine charakteristische zimtbraune Farbe. Es unterscheidet sich von allen andern Elementen der seltenen Erden dadurch, daß es außer der dreiwertigen Oxydationsstufe noch eine vierwertige bildet. Seine Darstellung beruht stets auf der Überführung in den höherwertigen Zustand durch oxydierende Mittel wie Salpetersäure, Ammoniumpersulfat in saurer oder Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und Abscheidung durch eine der typischen Reaktionen des Ce^{IV} . — Das dreiwertige Cer bildet farblose Verbindungen, das Hydroxyd, $Ce(OH)_3$, ist an der Luft sehr unbeständig und geht durch Autoxydation — besonders schnell bei Gegenwart von Alkali — in $Ce(OH)_4$ über. Durch Glühen von Cerosalzen wie $Ce(NO_3)_3$, $Ce_2(C_4O_4)_3$ bildet sich stets das Cerdioxid CeO_2 , ein schwach gelbliches Pulver. Die Cerisalze sind gelb bis rot gefärbt und zeichnen sich durch leichte Reduzierbarkeit und hydrolytische Spaltbarkeit aus. Unter ihnen ist durch Beständigkeit, schöne Kristallisation und die leuchtend orangerote Farbe, das in starker Salpetersäure schwer lösliche Ceriammoniumnitrat, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, besonders ausgezeichnet. Der sehr einfache Nachweis des Cers in den Gemischen der Erden wird derart ausgeführt, daß man zu der zu prüfenden Lösung Wasserstoffsperoxyd zusetzt und mit NH_3 übersättigt. Bei Anwendung von reinen Cerlösungen scheidet sich voluminöses, rotbraunes Cerperoxydhydrat aus, das um so heller erscheint, je höher der Betrag an andern gleichzeitig anwesenden Erden ist.

Praseodym. Der Betrag an Pr ist in den Ceriterdenmineralien meist gering, jedenfalls viel geringer als der an Neodym. In typischen Ceriterdenmineralien, wie Cerit und Orthit, fanden W. Muthmann und L. Stützel¹⁾ durch quantitativ-spektralanalytische Bestimmung das Verhältnis von Pr:Nd = 1:2; wesentlich ärmer an Pr ist z. B. der Monazitsand, während Yttererdenmineralien, wie schwedischer Gadolinit, fast gar kein Pr enthalten. Die Darstellung geschieht wie die der andern Ceriterden durch fraktionierte Kristallisation der Doppelnitrate. Die vollständige Trennung von den Nachbarerden La und Nd ist schwierig.

Die Praseodymsalze zeichnen sich durch ihre charakteristische grüne Färbung aus. Man kennt zwei Oxyde, das normale salzbildende Pr_2O_3 von gelber Farbe und ein höheres schwarzes bis schwarzbraunes Pr_2O_4 oder Pr_4O_7 , das keine Salze zu bilden vermag. Zur Erkennung dient das sehr charakteristische aus 5 Banden bestehende Absorptionsspektrum, das besonders durch die intensive und scharf begrenzte Bande $481,2 \mu\mu$ gekennzeichnet ist.

Neodym. Da das Neodym nächst dem Cer Hauptbestandteil der Ceriterdengemische ist, so ist seine Darstellung im größeren Maßstabe heute keine allzu schwierige Aufgabe mehr. Hierfür kommt vorzugsweise die fraktionierte Kristallisation der Magnesium- und der Mangandoppelnitrate in Betracht. Als Ausgangsmaterial empfiehlt sich Monazitsand. Das Oxyd Nd_2O_3 ist im reinen Zustande lichtblau, die Salze sind durch ihre strahlend violettrosa Färbung ausgezeichnet; die Gegenwart des Nd in den Lösungen der Ceriterden ist daher meist schon durch die rosa Färbung erkennbar. Außerdem ist der Nachweis durch das Absorptionsspektrum leicht zu führen, das infolge seiner

¹⁾ W. Muthmann u. L. Stützel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 2653 (1899).

gruppenweisen Bandenverteilung über das ganze optische Gebiet sehr charakteristisch ist. Besonders deutlich die breite und sehr intensive Bande im Gelb um $573 \mu\mu$.

Samarium. Auch für diese Erde ist der Monazitsand das geeignete Ausgangsmaterial; doch lassen sich auch die Titanobate, wie Samarskit und Euxenit, mit Vorteil verwenden, die zwar schwerer zu verarbeiten, aber reicher an Samarium sind. Zum Ziele führt die erschöpfende Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate, wobei das Samarium mit dem Europium und den Terbinerden in die leichtest löslichen Anteile wandert. Die vollständige Trennung von Eu und Gd geschieht durch Fraktionierung unter Zusatz von Magnesium-Wismutnitrat.¹⁾ Das Oxyd ist schwach gelb, die Salze und ihre Lösungen sind topasgelb. Die Erde tritt in einem niedrigeren Chlorid SmCl_2 nach C. Matignon u. E. Cazes²⁾ auch zweiwertig auf. Der Nachweis kann nur durch das Absorptionsspektrum geführt werden; die Banden sind aber nicht sehr charakteristisch und treten erst bei einiger Konzentration deutlich erkennbar auf; die intensiveren liegen im Blau und Violett und werden bei Gegenwart größerer Mengen von Neodym von den Banden dieser Erde zum Teil überdeckt.³⁾

Europium gehört unter den Erden zu den seltensten. Nach G. Urbain enthält der Monazitsand nur $0,002\%$ Eu_2O_3 . Die Reindarstellung erfolgte durch G. Urbain und H. Lacombe⁴⁾ durch Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate unter Zusatz von Wismutnitrat. Das Oxyd ist ganz schwach rosa gefärbt; dieselbe Färbung zeigen die Salze. Das Absorptionsspektrum ist ziemlich schwach, aber verhältnismäßig einfach. Die stärkste Bande liegt im Violett bei etwa $393 \mu\mu$.⁵⁾ Wie das Samarium bildet auch das Europium ein Subchlorid EuCl_2 .⁶⁾

Gadolinium ist unter den Terbinerden Eu, Gd und Tb das am wenigsten seltene; seine Reindarstellung ist aber sehr schwierig, weil die Nachbarerden ihm mit großer Hartnäckigkeit anhaften. Zur Herstellung kann Gadolinit, Xenotim, Yttritanit, Samarskit, Euxenit dienen. Über zweckmäßige Kombinationen von Verfahren zur Darstellung siehe besonders bei R. J. Meyer u. Ulrich Müller.⁷⁾ Das Gadolinium bildet ein farbloses Oxyd und farblose Salze. Selbst sehr kleine Mengen Terbium färben das Oxyd gelb. Das Funken- und Bogenspektrum ist sehr linienreich. Bogen gelb. Die vollständige Abtrennung des Terbiums und besonders des Yttriums ist sehr schwierig. Über die Verbindungen siehe besonders die ausführliche Abhandlung von C. B. Benedicks.⁸⁾

Terbium gehört zu den allerseltensten Elementen der Reihe. Seine Reindarstellung ist G. Urbain⁹⁾ durch Fraktionierung der Nitrate der Terbin-

¹⁾ G. Urbain u. H. Lacombe, C. R. **137**, 792 (1903); **138**, 84, 1166 (1904).

²⁾ C. Matignon und E. Cazes, C. R. **142**, 83 (1906); Ann. chim. phys. [8] **8**, 417 (1906).

³⁾ Neuere Arbeiten über Samarium: O. J. Stewart u. Ch. James, Am. Journ. Chem. Soc. **39**, 2605 (1917). — A. W. Owens, C. W. Balke u. H. C. Kremers, ebenda **42**, 515 (1920). — Über das Spektrum: W. Prandtl, Z. anorg. Chem. **116**, 96 (1921).

⁴⁾ G. Urbain u. H. Lacombe, C. R. **138**, 627 (1904).

⁵⁾ W. Prandtl, l. c. und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 1726 (1920).

⁶⁾ G. Urbain u. M. F. Bourion, C. R. **153**, 1155 (1911).

⁷⁾ R. J. Meyer u. Ulrich Müller, Z. anorg. Chem. **109**, 1 (1919).

⁸⁾ C. B. Benedicks, Z. anorg. Chem. **22**, 393 (1900).

⁹⁾ G. Urbain, C. R. **139**, 736 (1904); **141**, 521 (1905); **149**, 37 (1909).

erden unter Zusatz von Wismutnitrat oder durch Fraktionierung der Nickel-doppelnitrate und der Äthylsulfate geglückt. Das Terbium bildet, ähnlich dem Praseodym, ein schwarzes Peroxyd TbO_2 oder Tb_4O_7 . Die Gegenwart desselben erteilt den Terbinerdegemischen die ihnen eigene gelbe bis zimtbraune Farbe, die schon bei geringen Gehalten an Tb sehr intensiv ist. In dieser Beziehung ist die Wirkung ganz analog der des Pr auf die Ceriterden. Das Oxyd Tb_2O_3 und die Verbindungen sind farblos(?). Das Bogenspektrum ist sehr kompliziert.

Dysprosium, das erste Glied der Erbinerden, in diesen in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten. Als Ausgangsmaterial für die Erde, wie für die Erbinerden überhaupt, kommen in erster Linie die Titaniobtantalate Samarskit, Fergusonit, Euxenit usw. in Betracht. Die Reindarstellung ist G. Urbain¹⁾ durch Fraktionierung der Äthylsulfate in Verbindung mit der Kristallisation der einfachen Nitrate unter Zusatz von Wismutnitrat gelungen. Als grundlegendes Verfahren dürfte sich die von C. James²⁾ eingeführte Kristallisation der Bromate empfehlen. — Das Oxyd ist farblos(?); die Salze und ihre Lösungen sind schwach zitronengelb bis grünlich gefärbt. Das Absorptionsspektrum, hauptsächlich in Blau, ist wenig charakteristisch.

Holmium. Die Erde ist sehr schwer rein darzustellen. Am weitesten dürfte in dieser Beziehung O. Holmberg³⁾ durch Fraktionierung der m-Nitrobenzolsulfonate in Verbindung mit Kristallisation der Nitrate unter Zusatz von Wismutnitrat gekommen sein. Das Oxyd ist schwach gelb, die Salze sind gelb mit einem Stich in Orange. Dementsprechend liegen auch bei dieser Erde die Hauptbanden des Absorptionsspektrums im blauen Teile.

Erbium ist in den Yttererdegemischen aus Samarskit, Fergusonit, Euxenit neben Yttrium am stärksten vertreten. Es ist zweifelhaft, ob die Erde bisher überhaupt in völlig reinem Zustande dargestellt worden ist. Dieser Zweifel wird so lange bestehen bleiben, bis man die Nachbarerden Holmium und insbesondere Thulium genauer kennen gelernt hat. Die Darstellung geschah bisher meist durch „basische“ Methoden, wie die fraktionierte thermische Zersetzung der Nitrate, fraktionierte Fällung mit NH_3 oder ähnliche Verfahren. Eine neue analytische Untersuchung zur Reindarstellung des Erbiums wäre ein dringendes Bedürfnis; hierfür kämen in erster Linie die Fraktionierung der Bromate in Kombination mit basischen Methoden in Betracht. Die zuverlässigsten Darstellungen dürften bisher die von P. T. Cleve⁴⁾ und die von K. A. Hofmann⁵⁾ sein. — Erbiumoxyd ist rein rosa gefärbt; die Salze sind tief rosa. Das Absorptionsspektrum ist sehr charakteristisch. Zum Nachweise dienen hauptsächlich die Banden 652 im Rot, 523 im Grün, 487 im Blaugrün, 450 im Blau.

Thulium. Bisher ist die Erde noch niemals in annähernd reinem Zustande

¹⁾ G. Urbain, C. R. **142**, 785 (1906); **143**, 598 (1906). — G. Urbain u. G. Jantsch, C. R. **146**, 127 (1908). — Über die Verbindungen: G. Jantsch u. A. Ohl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1274 (1911). — Neuere amerikanische Arbeiten zur Reindarstellung: E. W. Engle u. C. W. Balke, Am. Journ. Chem. Soc. **39**, 53 (1917). — H. C. Kremers, B. S. Hopkins u. E. W. Engle, ebenda **40**, 598 (1918).

²⁾ Ch. James, Am. Journ. Chem. Soc. **30**, 182 (1908). — Ch. James und F. W. Langelier, ebenda **31**, 913 (1909). — C. James, ebenda **32**, 517 (1910).

³⁾ O. Holmberg, Z. anorg. Chem. **71**, 226 (1911).

⁴⁾ P. T. Cleve, C. R. **91**, 381 (1880).

⁵⁾ K. A. Hofmann u. O. Burger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 308 (1908).

dargestellt worden. Neuerdings hat Ch. James¹⁾ durch Fraktionierung der Bromate ein reineres Thulium gewinnen können. Die Salze sollen eine blaß-blaugrüne Färbung besitzen, die schon durch kleine Verunreinigungen an Erbium stark beeinflusst wird. Nach Auer v. Welsbach²⁾ sollen zwischen Erbium und Ytterbium mindestens drei neue Erden existieren, eine Annahme, die auf Grund unserer heutigen Kenntnisse nicht haltbar ist, da, wie aus den Röntgenspektren mit Sicherheit hervorgeht, Er die Ordnungszahl 68 und Yb die Ordnungszahl 70 besitzt, so daß für Tu nur 69 übrig bleibt. Thulium ist durch die sehr charakteristischen Absorptionen im roten Teile des Spektrums leicht nachweisbar. Eine grundlegende neue Untersuchung über diese Erde ist dringend erforderlich.

Ytterbium und Cassiopeium. Das von Ch. G. de Marignac³⁾ im Jahre 1878 zuerst abgeschiedene Ytterbium ist zuerst durch Auer v. Welsbach⁴⁾ als uneinheitlich erklärt worden. Durch Fraktionierung der Ammoniumdoppeloxyalate gelang es ihm, die „Ytterbinerde“ in zwei Bestandteile zu spalten, denen er die Namen Aldebaranium und Cassiopeium gab. Dasselbe Resultat erzielte fast gleichzeitig und unabhängig, von Auer v. Welsbach, G. Urbain⁵⁾ durch Fraktionierung der Nitrate in salpetersaurer Lösung. Die von ihm für die beiden neuen Elemente vorgeschlagenen Namen Neo-Ytterbium und Lutetium wurden in die Tabelle der ehemals internationalen Atomgewichtskommission aufgenommen.⁶⁾

Die beiden Erden sind farblos, ebenso wie ihre Verbindungen. Die Bogenspektren sind im ultravioletten Teile sehr charakteristisch und durch sehr starke Intensitäten gewisser Linien ausgezeichnet. Der Lichtbogen brennt mit bläulich-grüner Färbung.

Eisen.

Verbreitung. Eisen ist im Mineralreiche ein sehr verbreitetes Element, es gibt eine große Anzahl von Mineralien, in welchen Eisen den Hauptbestandteil abgibt, daneben aber sehr viele, in welchen neben anderen Metallen auch Eisen in merklicher Menge vorkommt. Unter den ersteren sind hervorzuheben: die Oxyde: Eisenglanz, Magneteisen, die Sulfide Schwefelkies (Eisenkies), Markasit, Löllingit, die Oxydhydrate: Goethit, Brauneisen, das Carbonat Spateisen, das Silicat Liëvrit, der Fayalit, der Hedenbergit. Auch unter den Phosphaten ist Eisen vertreten. Phosphate sind: Vivianit, Kraurit, Richellit, Phosphosiderit, Strengit, Kertschenit, Ludlamit, Eleonorit, Kakoxen, Delvauxit, Picit. Sulfophosphat ist: Diadochit. Unter den Sulfaten ist zu nennen der Eisenvitriol, Quenstedtit, Coquimbit, Ferberit, unter den Wolframaten: der Wolframit. Auch unter den Organolithen fehlt Eisen nicht, es bildet den Oxalith.

¹⁾ Ch. James, Am. Journ. Chem. Soc. **32**, 517 (1910); **33**, 1332 (1911). — Ch. James u. O. J. Stewart, ebenda **42**, 2022 (1920).

²⁾ Auer v. Welsbach, Arch. de Genève **64**, 87 (1878).

³⁾ Ch. G. de Marignac, Arch. de Genève **64**, 87 (1878); C. R. **87**, 578 (1878).

⁴⁾ Auer v. Welsbach, Anz. der Wiener Ak. **1905**, Nr. 10; Sitzber. Wiener Ak. **115**, Abt. IIb, 11 (1906); **116**, 425 (1907); Ann. d. Chem. **351**, 464 (1906); Sitzber. Wien. Ak. **118**, Abt. IIb, 509 (1909).

⁵⁾ G. Urbain, C. R. **145**, 759 (1907); **146**, 406 (1908); Chem.-Ztg. **32**, 730 (1908).

⁶⁾ Über die Priorität der Entdeckung und die Namengebung vgl. Anm. 1 auf S. 548.

Zahlreich sind die Mineralien, in welchen Eisen neben anderen Metallen vorhanden ist; es seien nur diejenigen angeführt, in welchen Eisen in beträchtlicher Menge vorhanden ist; Sulfide: Kupferkies und Buntkupferkies, Arsenopyrit, Carbonate: Breunnerit, Ankerit.

Silicate:¹⁾ Viele Pyroxene und Amphibole, namentlich Akmit (Ägirin), Babingtonit, Riebeckit, Änigmatit, Arfvedsonit, dann viele Olivine, Granate, insbesondere: Almandin und Andradit, Melanit, Epidot, Turmalin, die Eisenchlorite, namentlich Choritoid, Thuringit und Cronstedtit, der Nontronit.

Chloride: Douglasit, Rinneit, Erythrosiderit.

Manganite: Bixbyit, Vredenburgit, Sitaparit.

Tellurit: Durdenit.

Molybdit: ist ein Eisenmolybdat.

Sulfate: Römerit, Botryogen, Idrizit, Quetenit, Beaverit, Klinophäit, Metavoltin, Plagiocitrit.

Aluminate und Ferrate: Pleonast (Ceylanit), Gahnit, Franklinit, Magnesioferrit, Hercynit, Picotit, Jacobsit.

Chromat: Chromeisen.

Borate: Ludwigit, Hulsit, Pögeit, Vonsenit.

Phosphate: Triploidit, Lazulith, Andrewsit, Arseniolepit, Gersbyit, Beudantit, Diadochit, Hureaulit, Palait, Richellit, Fairfieldit, Reddingit, Anapait, Pürpurit, Salmonsit, Roscherit, Mazapilit, Chalkosiderit, Türkis, Borickit, Foucherit, Yukonit, Calcioferrit.

Arseniate: Lossenit, Triphyllin, Triplit, Dickinsonit, Fillowit.

Tantalite: Tantalit, Mossit, Tapiolit, Strüverit.

Niobat: Niobit.

Titanate: Ilmenit, Pyrophanit, Geykielit, Arizonit, Derbylith.

Silico-Titanate: Narsarsukit, Delorenzit, Leukosphenit, Polymignit, Epistolit.

Silico-Thorate: Äschynit, Steenstrupin.

Antimonate: Tripuhyit, Atopit, Hämostibit.

Reaktionen.

Wir müssen die Reaktionen auf Ferroeseisen und jene auf Ferrieseisen unterscheiden.

Ferroeseisen.

Alkalien und Ammoniak erzeugen einen weißen Niederschlag mit grünlichem Stich. Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Cyankalium gibt einen gelbbraunen Niederschlag von Kaliumferrocyanid. Ferri-cyankalium erzeugt in neutralen oder sauren Lösungen einen dunkelblauen Niederschlag (Turnbulls Blau).

Wichtig zur Unterscheidung von Ferrieseisen ist die Behandlung mit Rhodankalium, welches keine Reaktion gibt.

Bei Mineralien gelingt die Prüfung auf Ferroeseisen schwer, da bei der Auflösung oder Aufschließung meistens das Ferroeseisen sich in Ferrieseisen umwandelt.

¹⁾ Es ist hier nicht möglich, alle in Bd. II angeführten eisenhaltigen Silicate anzuführen.

Ferrieisen.

Reaktionen auf nassem Wege. Mit Ammoniak erhält man einen braunen gallertartigen Niederschlag, ebenso mit Kalium- und Natriumhydroxyd. Natriumcarbonat gibt eine braune Fällung von basischem Carbonat. Alkaliacetate ergeben eine braune Färbung, beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich das Eisen als basisches Acetat aus.

Wichtig ist die Reaktion mit Rhodankalium: es entsteht eine blutrote Färbung. Ferrocyanalkalium erzeugt eine intensive Färbung von Berliner Blau. Ferricyanalkalium gibt eine braune Färbung; diese Reaktion dient zur Unterscheidung von Ferrosalzen. Schwefelammonium gibt schwarze Fällung von Sulfid.

Reaktionen auf trockenem Wege. Sowohl die Boraxperle, wie auch, wenn auch nicht so deutlich Phosphorsalz, ergeben in der Oxydationsflamme eine Perle, welche in der Hitze braungelb, in der Kälte jedoch farblos ist. In der Reduktionsflamme ist die Perle flaschengrün. Mit Soda auf Kohle vor dem Lötrohr geben die Eisenminerale graue Flitter von metallischem Eisen, welche magnetisch sind. Man kann auch mit besserem Erfolge das Kohlensodastäbchen verwenden.

Mikrochemische Reaktionen. Diese sind bei Eisen nicht gerade zweckmäßig. Abgesehen davon, daß die meisten Mineralien Spuren von Eisen enthalten, sind auch nur wenige der angegebenen Reaktionen charakteristisch und stehen den oben angegebenen an Zweckmäßigkeit nach. Nur für Eisenoxydulverbindungen kann man sich der Reaktion mit Oxalsäure bedienen. Es entstehen gelbgrüne, deutlich dichroitische, faßförmig prismatische, rhombische Kristalle.

Einteilung der Eisenminerale.

Die eisenhaltigen Mineralien, welche Salze oder Sulfide sind, wurden bereits früher behandelt (siehe Bd. I, II und Bd. IV). Hier kommen nur die Oxyde und Ferrate in Betracht, dann das metallische Eisen. Wir haben also zuerst das gediegene tellurische, das Meteoreisen, ferner die Oxyde und Hydroxyde, und schließlich die Ferrate, Magneisen und verwandte zur Spinellgruppe gehörige Ferrate.

Physikalisch-chemisches über Meteoreisen.

Von **Rudolf Vogel** (Göttingen).

Der typische Begleiter des meteorischen Eisens ist das Nickel. Gegenüber dem Nickelgehalt ist die Menge anderer dem meteorischen Eisen beigemengter Metalle wie Kobalt, Kupfer, Chrom, Mangan so gering, daß man die Anwesenheit dieser Bestandteile abgesehen von ihrem möglichen Einfluß auf die kristallographischen Eigenschaften des Meteoreisens vernachlässigen kann. Die Meteoreisen sind also praktisch Eisennickellegierungen, deren Nickelgehalt zwischen 4 und 26,5% Ni liegt.

Über das gegenseitige Verhalten dieser beiden Elemente belehrt uns das von W. Gürtler und G. Tammann¹⁾ ermittelte Zustandsdiagramm der

¹⁾ Z. anorg. Chem. 45, 203 (1906).

technischen Eisennickellegierungen, welches für uns die Grundlage zur Erkenntnis der Natur des meteorischen Nickeleisens bildet. Wie das Zustandsdiagramm (Fig. 43) zeigt, erleiden die künstlich, durch gemeinsames Erhitzen der beiden Metalle über ihren Schmelzpunkt hergestellten Fe-Ni-Legierungen bei ihrer Abkühlung aus dem flüssigen Zustande bis auf Zimmertemperatur zwei Arten von Umwandlungen:

1. die Schmelzen kristallisieren bei den Temperaturen der Kurve *a b c d*.

2. vollzieht sich bei weiterer Abkühlung im kristallisierten Zustande eine polymorphe Umwandlung, welche von einer starken Änderung der magnetischen Permeabilität begleitet ist. In Tabelle 1 sind die der Kurve *a b c d* entsprechenden Schmelzpunkte, sowie die Temperaturen des Verlustes und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit für einige Legierungen mit verschiedenem Nickelgehalt angegeben. Zuzufolge ihren Abkühlungskurven verhalten sich die Eisen-Nickellegierungen bei ihrer Kristallisation wie die reinen Komponenten, indem sie wie diese bei praktisch konstanter Temperatur kristallisieren, es tritt also eine Trennung in der Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht befindlichen flüssigen und festen Phase nicht ein, und die Legierungen bestehen infolgedessen nach beendeter Kristallisation, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, aus unter sich gleichartigen homogenen Polyedern. Eisen und Nickel vermögen also in allen Verhältnissen Mischkristalle zu bilden.

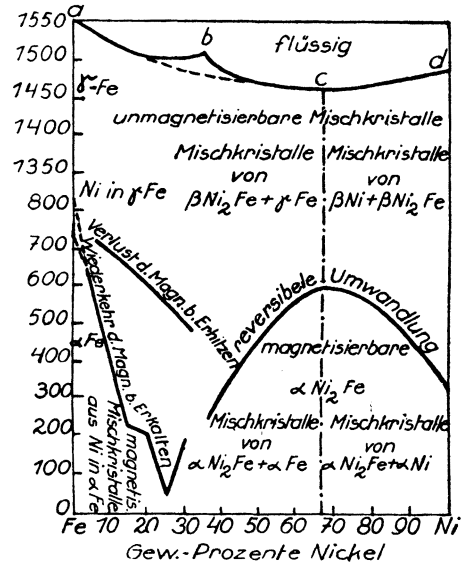


Fig. 43. Zustandsdiagramm der Eisen-Nickellegierungen.

Tabelle 1.

Ni-Gehalt in Gew.-%	Temperaturen der Kristallisation	Temperaturen	
		des Verlustes	der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit
0	1545°	755°	750°
20	1495	590	205
40	1489	310	290
60	1480	566	567
80	1468	568	568
100	1484	330	325

Nach den Untersuchungen von W. Gürtler und G. Tammann besteht die Schmelzkurve der Fe-Ni-Legierungen wahrscheinlich aus zwei im Punkte *b* bei ca. 35% Ni sich schneidenden Ästen *a b* und *b c d*. Ferner hat der

Kurvenast bcd bei c ein flaches Minimum. Da die Lage dieses Minimums bei 66% Ni der einfachen Formel Ni_2Fe mit 67,6% Ni entspricht und gleichzeitig die Kurve der magnetischen Umwandlung bei derselben Konzentration ein sehr ausgeprägtes Maximum zeigt, so könnte man hieraus auf die Existenz einer chemischen Verbindung von obiger Zusammensetzung schließen, welche sowohl mit überschüssigem Nickel als auch mit überschüssigem Eisen Mischkristalle bildet.

Das System Eisen-Nickel setzt sich also aus zwei Reihen von Mischkristallen zusammen, deren Gleichgewichtskurven die Kurvenäste ab und bcd sind:

1. Mischkristalle mit 0—35% Nickel. Dieselben sind mit der γ -Form des Eisens isomorph und stellen Lösungen von Nickel in γ -Eisen dar.

2. Mischkristalle mit 35—100% Ni. Diese sind einerseits mit der β -Form des Nickels, andererseits mit Eisen isomorph und können zwischen 35 und 66% Ni als Lösungen der Verbindung Ni_2Fe in Eisen, und zwischen 66—100% Ni als Lösungen dieser Verbindung in β -Nickel aufgefaßt werden.

Nach dem Verhalten der kristallisierten Fe-Ni-Legierungen bei ihrer polymorphen Umwandlung haben wir dieselben beiden Gruppen von Legierungen zu unterscheiden:

In den Legierungen mit 0—35% Ni ist die magnetische Umwandlung eine irreversible, insofern die Temperaturen des Verschwindens und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit für ein und dieselbe Legierung verschieden sind. Die Magnetisierbarkeit tritt bei einer erheblich tieferen Temperatur wieder auf als sie beim Erhitzen verschwand. Nach W. Gürtler und G. Tammann wird dieses Verhalten der Fe-reicheren Eisen-Nickellegierungen wahrscheinlich durch eine starke, mit wachsendem Ni-Gehalt zunehmende Unterkühlung der magnetisierbaren Mischkristalle verursacht.

Zwischen 35 und 100% Nickel verläuft dagegen die Umwandlung reversibel, denn die magnetische Permeabilität verschwindet beim Erhitzen eines Regulus dieser Gruppe bei der gleichen Temperatur, bei welcher sie beim Abkühlen wiederkehrt. In den ganz eisenreichen Legierungen mit 0—3% Ni tritt noch eine andere Art von Mischkristallen auf, welche das Eisen in der β -Form enthält. Das Zustandsfeld dieser Kristallart wurde von Osmond¹⁾ bestimmt und ist im Zustandsdiagramm Fig. 43 durch 2 gestrichelte Linien angedeutet. Zwischen 0 und 3% Ni finden also zwei polymorphe Umwandlungen statt, die Umwandlung nickelhaltiger, nicht magnetisierbarer γ -Eisenkristalle in β -Kristalle und die β -Kristalle in magnetisierbare α -Eisenkristalle.

Durch eine neuere Untersuchung von R. Ruer und C. Schütz²⁾ werden diese Resultate bestätigt, nur bezüglich des Verlaufes der Schmelzkurve gelangen dieselben zu einer etwas abweichenden Auffassung. Nach ihnen besteht die Schmelzkurve der Eisen-Nickellegierungen nicht aus zwei Kurvenästen, sondern stellt einen einzigen kontinuierlichen Kurvenzug dar, dessen Verlauf sich mit Ausnahme des Gebietes zwischen 20 und 50% Ni mit dem von W. Gürtler und G. Tammann gefundenen deckt. Nach R. Ruer und C. Schütz bilden die Eisen-Nickellegierungen nur eine Reihe von Mischkristallen, welche man als Lösungen der Verbindung Ni_2Fe in überschüssigem γ -Eisen, bzw. β -Nickel betrachten kann. Die γ -Form des Eisens wäre dann

¹⁾ Osmond, C. R. 128, 304.

²⁾ R. Ruer u. C. Schütz, Metallurgie 1910, 415.

mit der β -Form des Nickels isomorph. Die Ursache dieser verschiedenen Versuchsergebnisse erklärt sich wohl aus der verschiedenen Zusammensetzung der zur Herstellung der Legierungen verwendeten Nickelsorten. Das von W. Gürtler und G. Tammann verwandte Nickel enthielt 1,86% Kobalt, während das von R. Ruer und C. Schütz verwandte von Kobalt frei war. In diesem Zusammenhang ist der Umstand bemerkenswert, daß die von R. Ruer und C. Schütz untersuchten Legierungen ohne Unterkühlung kristallisierten, während die Legierungen W. Gürtler und G. Tammanns sich regelmäßig, mitunter bis auf 100° unterkühlten, aus welchem Grunde viele Bestimmungen als zweifelhaft verworfen werden mußten. Dieses verschiedene Verhalten ist wohl ohne Frage auf die verschiedene Zusammensetzung des Nickels zurückzuführen und zeigt deutlich den Einfluß von Beimengungen auf die Kristallisation der Eisen-Nickelschmelzen. Es bestätigt sich hierin die Vermutung, daß je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Arten von Mischkristallen auftreten, von denen die eine sich mit, die andere ohne Unterkühlungen ausscheidet. Das Auseinandergehen der Versuchsergebnisse zwischen 20 und 50% Nickel wäre damit erklärt.

Von R. Ruer und C. Schütz ist ferner die Änderung des elektrischen Widerstandes der Eisen-Nickellegierungen in Abhängigkeit von der Konzentration für Zimmertemperatur bestimmt worden. Die Werte des spezifischen Widerstandes einer Reihe von Legierungen mit wachsendem Ni-Gehalt ersieht man aus Tabelle 2. Die Änderung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Fig. 44 veranschaulicht. Auffallend an der Widerstands-

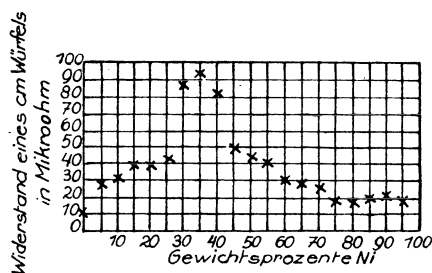


Fig. 44.

kurve ist ihr steiles Maximum bei 35% Ni. Der Widerstand beträgt hier rund das 8-fache (= 94 Mikrohm) von dem des Eisens (= 12 Mikrohm). Ein Hinweis auf die Verbindung Ni₂Fe bei 66% ist aus dem etwas unregelmäßigen Verlauf der Kurve nicht ersichtlich. Dagegen ist die Tatsache, daß sich die Legierungen von 0—35% Ni und von 35—100% Ni nicht nur bezüglich ihrer magnetischen Umwandlung ganz verschieden verhalten, sondern daß sich auch der elektrische Widerstand bei der Grenzkonzentration von 35% Ni so auffallend ändert, ein Hinweis, daß in der Tat die eisenreicheren Eisen-nickellegierungen bis 35% Ni und die Legierungen mit mehr als 35% Ni als zwei gesonderte Reihen von Mischkristallen aufzufassen sind. Dieser Schluß wird auch durch die diesen 2 Gruppen entsprechende Verschiedenheit im Verhalten der Legierungen gegen Oxydation, sowie gegen mechanische Beanspruchung bestätigt.¹⁾ Wenn also die Frage nach dem Verlauf der Schmelzkurve trotz der vorliegenden vortrefflichen Untersuchungen auch noch nicht als entschieden betrachtet werden kann, so hat die Auffassung G. Tammanns doch jedenfalls den Vorzug, daß sie dem charakteristisch verschiedenen Verhalten der Legierungen zwischen 0—35 und 35—100% Nickel sehr gerecht wird.

¹⁾ Guillaume, C. R. 128, 304.

Tabelle 2.

Gew.-Proz. Nickel	Widerstand eines Zentimeter- würfels bei Zimmertemperatur in Mikroohm
0	12
10	31
20	39
30	87
40	81
50	43
60	30
70	27
80	18
90	22
100	9

Die natürlich vorkommenden meteorischen Nickeleisen, welche bis 26,5% Ni enthalten, sind also sämtlich Glieder aus der Gruppe der eisenreicheren Mischkristalle mit 0—35% Nickel, dagegen sind uns natürliche Vertreter der anderen Mischungsreihe mit 35—100% Ni, die sicher meteorischer Herkunft sind, nicht bekannt. Während nun nach der Kristallisation und Umwandlung der technischen Eisennickellegierungen keinerlei Änderung in ihrer Zusammensetzung zu bemerken ist, hat im meteorischen Nickeleisen eine solche Veränderung stattgefunden und man hat versucht, dieselbe mit der magnetischen Umwandlung der Eisennickellegierungen in Zusammenhang zu bringen. Nach dem Zustandsdiagramm (Fig. 43) müssen die künstlichen Nickeleisenlegierungen aus in sich selbst und untereinander homogenen Polyedern von einer Zusammensetzung bestehen, welche mit der Gesamtkonzentration des betreffenden Regulus übereinstimmt. Diese Forderung müßte hier wegen der, während der Kristallisation unveränderlichen Übereinstimmung der Konzentration von Kristall und Schmelze streng erfüllt sein, während in normalen Fällen, wo diese Konzentrationen der Regel nach verschieden sind, die zu erwartende Homogenität des kristallisierten Konglomerates häufig eine unvollständige ist. In der Tat sieht man bei mikroskopischer Betrachtung polierter, mit HNO_3 geätzter Schlißflächen von künstlichen Eisennickellegierungen, daß dieselben aus einer, in Form kleiner Polygone sich darstellenden Kristalliten bestehen. Außerdem bemerkt man häufig helle, weniger angegriffene Pünktchen und Streifen, in welchen man ein zweites, nickelreicheres Strukturelement erblicken könnte, jedoch ist das Vorhandensein solcher hellerer Partien wohl auf lokale Passivitätserscheinungen beim Ätzen mit HNO_3 , zurückzuführen.

Die unter dem Namen der „Widmanstättenchen Figuren“ bekannte Struktur des meteorischen Nickeleisens hat dagegen ein erheblich anderes Aussehen. Die Widmanstättenchen Figuren der typischen meteorischen Nickeleisen, welche auf den Schlißflächen derselben nach dem Ätzen mit verdünnter HNO_3 deutlich hervortreten, werden gebildet durch makroskopische Balken, welche nach den Flächen des Oktaeders orientiert sind. Diese Balken, der Kamazit (Balkeneisen) enthalten etwa 6% Ni. Sie sind umhüllt von schmalen Bändern eines zweiten, nickelreicheren Strukturelementes, des Taenits (Bandeisen), dessen Nickelgehalt etwa 33% beträgt. Die Räume zwischen den vom Taenit umhüllten Kamazitbalken werden von einem dritten

Strukturelement, einem feinkörnigen Gemenge aus Kamazit und Taenit, dem Plessit (Fülleisen) eingenommen. Der Kamazit ist außerdem noch charakterisiert durch dunkle, orientierte Liniensysteme, welche als Neumannsche Linien bekannt sind. Diese von Reichenbach unter der Bezeichnung „Trias“ zusammengefaßten drei Strukturelemente sind nach ihm als typisch zu betrachten.

Die meteorische Struktur unterscheidet sich also von der des künstlichen Nickeleisens:

1. bezüglich der Größe der Strukturelemente. Die mikroskopischen Polyeder der künstlichen Eisennickellegierungen messen im Durchmesser weniger als 1 mm, während die Kamazitbalken des meteorischen Eisens, welche selbst wieder nur Elemente größerer Kristallindividuen darstellen, oft mehrere Zentimeter lang sind.

2. Das meteorische Nickeleisen besteht nicht wie das technische aus einer, sondern aus zwei Kristallarten nahe zu konstanter Zusammensetzung:

- a) Kamazit mit ca. 6% Ni,
- b) Taenit „ „ 33% Ni.

3. Kamazit und technisches Nickeleisen sind, wie wir noch näher sehen werden, heteromorph, beide kristallisieren in Hexaedern, besitzen aber einen verschiedenen inneren Aufbau.

Die meteorische Struktur muß sich also unter ganz anderen Bedingungen gebildet haben als die unserer künstlichen Eisennickellegierungen. Auf diese Verschiedenheit der kosmischen Bildungsbedingungen gegenüber unsern irdischen gründen sich die Hypothesen, welche man zur Erklärung der meteorischen Struktur als Ergänzung unserer experimentell begründeten Kenntnisse über die Zustandsänderungen im System Fe-Ni aufgestellt hat. Die im meteorischen Nickeleisen eingetretene Differenzierung in zwei Kristallarten von nahezu konstanter Zusammensetzung deutet auf das Vorhandensein einer Mischungslücke im festen Zustande zwischen 6 und 33% Ni, entsprechend der Zusammensetzung des Kamazits bzw. Taenits, welche demnach als die Endglieder einer nickelärmeren Mischungsreihe mit 0—6% Ni und einer nickelreicheren Mischungsreihe mit mehr als 33% Ni, d. h. als gesättigte Mischkristalle aufzufassen wären. Auf diese ungezwungene Annahme gehen alle bisherigen Erklärungsversuche der meteorischen Struktur gemeinsam zurück. Dagegen kann man sich von dem Zustandekommen dieser Mischungslücke verschiedene Vorstellungen machen.

Die Hypothese von Osmond-Roozeboom vertritt folgende in Fig. 45 veranschaulichte Auffassung. Eisen und Nickel sind im γ - bzw. β -Zustande unbegrenzt mischbar, nicht aber in ihrem α -Zustande, sondern es tritt bei der Umwandlung in diesen letzteren eine Entmischung im Sinne der oben erwähnten Kamazit-Taenitlücke ein. Die Zustandsänderungen bei dieser Entmischung im festen Zustande sind

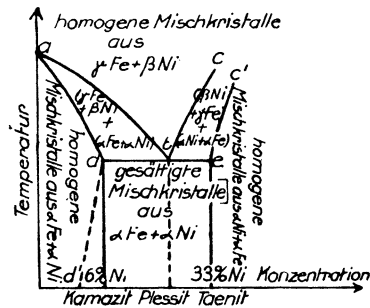


Fig. 45. Hypothetisches Zustandsdiagramm von Osmond-Roozeboom.

der Umwandlung in diesen letzteren eine Entmischung im Sinne der oben erwähnten Kamazit-Taenitlücke ein. Die Zustandsänderungen bei dieser Entmischung im festen Zustande sind

denen bei der Bildung einer entsprechenden Art von Mischungslücke beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand ganz analog.

Oberhalb der Kurvenäste ab und bc liegt das Zustandsfeld homogener Mischkristalle aus γ -Eisen und β -Nickel. Bei der Abkühlung der Konglomerate beginnt nun, sobald sie die Temperaturen der Kurvenäste ab und bc erreicht haben, ihre Umwandlung in den α -Zustand. Während der Umwandlung ändert sich die Zusammensetzung der noch nicht umgewandelten γ - β -Mischkristalle längs der Kurve ab bzw. bc , die der umgewandelten α -Mischkristalle längs ad bzw. ce . Die Umwandlung eines Konglomerates ist beendet, wenn die Zusammensetzung der umgewandelten α -Kristalle derjenigen der ursprünglich vorhandenen γ - β -Kristalle gleich geworden ist. Konglomerate mit 0–6% Nickel und mehr als 33% Nickel bestehen dann aus homogenen Mischkristallen des α -Zustandes, die Endglieder dieser Mischungsreihen sind die gesättigten Mischkristalle d (Kamazit) und e (Taenit). Konglomerate von dieser Konzentration müssen daher ganz aus Kamazit, bzw. ganz aus Taenit bestehen. Beträgt der Nickelgehalt mehr als 6 und weniger als 33% Nickel, so hinterbleibt, nachdem die Kristalle bei ihrer Umwandlung die Konzentration des Kamazits (6% Ni), bzw. des Taenits (33% Ni) erreicht haben, ein Rest von der Zusammensetzung b , welcher bei fortschreitender Umwandlung in den α -Zustand nicht mehr homogen bleibt, sondern in ein entektoides Gemisch der gesättigten Mischkristalle Kamazit und Taenit zerfällt und den Plessit darstellt. Infolgedessen müssen die Konglomerate in diesem Konzentrationsgebiet primär entstandenen Kamazit (zwischen d und b) und ebenfalls primär entstandenen Taenit (zwischen b und e), umgeben von sekundärgebildetem Plessit, enthalten, während ein Konglomerat, welches gerade die Zusammensetzung b hat, nur aus Plessit besteht. Die Lage des dem Plessit entsprechenden entektoiden Punktes b ist unsicher, da wir über die Zusammensetzung des Plessits noch wenig orientiert sind.

Zu dem natürlichen Vorkommen dieser Strukturen, welche man nach dem Diagramm von Osmond-Roozeboom erwarten müßte, ist zu bemerken, daß Glieder aus der Reihe der ungesättigten Mischkristalle mit weniger als 6% Nickel, sowie solche, welche bei einem Nickelgehalt von etwa 6% nahezu aus reinem Kamazit bestehen, bekannt sind. Die zwischen d und b zu erwartende Struktur, Kamazit, umgeben von Plessit, ist die wohl am häufigsten vorkommende. Schließlich gibt es noch Beispiele von Meteoriten, welche fast ganz aus Plessit bestehen, wie es in der Nähe des eutektoiden Punktes b der Fall sein muß. Bei noch höherem Nickelgehalt des Meteors müßte primär Taenit auftreten. Diese Erwartung bestätigt sich aber nicht, vielmehr findet man den Taenit auch in den nickelreicheren Meteoriten immer nur in seiner eigentlichen Form als „Bandeisen“, welches die Kamazitbalken umhüllt, sich also nicht primär gebildet haben kann. Es ändert sich mit wachsendem Nickelgehalt des Meteors nur das Mengenverhältnis, in dem die Breite der Taenitbänder auf Kosten der umhüllten Kamazitbalken zunimmt. Bezüglich der Erklärung des Taenits stößt man also auf Schwierigkeiten, da der Taenit niemals primär, sondern immer nur sekundär auftritt und außerdem als regelmäßige Umhüllung des Kamazitbalkens auch zwischen d und b vorkommt, wo seine Ausscheidung nicht ohne weiteres verständlich ist. Dieser letztere Umstand ließe sich möglicherweise dadurch erklären, daß sich die Grenze der Mischbarkeit mit der Temperatur ändert, wie es im Diagramm durch die gestrichelte Linie dd' angedeutet ist. Ein bei der Temperatur von de homogener

Mischkristall von der Zusammensetzung d könnte bei weiterer Abkühlung etwas Plessit abgeschieden haben, dessen Taenitteilchen sich an der Peripherie der Mischkristalle zu einer homogenen Taenitrinde vereinigten.

Die Struktur unseres technischen Nickeleisens erklärt sich nach Osmond-Roozeboom dadurch, daß die Entmischung infolge zu großer Abkühlungsgeschwindigkeit nicht eingetreten oder submikroskopisch geblieben ist. Es befindet sich also das meteorische Nickeleisen bei Zimmertemperatur im stabilen, das technische im instabilen Zustande und das technische hat das Bestreben, in das meteorische überzugehen. Hiernach wäre die meteorische Struktur ein Produkt langsamer Abkühlung, es bestände daher die Möglichkeit, durch entsprechend langsame Abkühlung die Struktur des technischen Nickeleisens in die des meteorischen überzuführen.

Hinsichtlich der Beziehungen des meteorischen Eisens zum technischen haben nun die Versuche über das Verhalten des meteorischen Eisens beim Erhitzen eine Reihe wichtiger Aufschlüsse geliefert. F. Berwerth¹⁾ ist zuerst auf die Ähnlichkeit der körnigen Struktur, welche man unter der Brandrinde der Eisenmeteore findet, mit derjenigen des „körnig-kristallinen“ Meteor Eisens aufmerksam geworden und hat aus dem Umstande, daß die unter der Brandrinde befindlichen Partien während des Durchganges des Meteors durch die Atmosphäre einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sein müssen, den Schluß gezogen, daß die Struktur des körnig-kristallinen Meteor Eisens sich durch Erhitzen gebildet habe. In der Tat konnte er durch Erhitzen eines Toluks Eisens auf 950° den Übergang der Kamazitbalken in ein körniges Aggregat feststellen.

Diese Verhältnisse sind von W. Fraenkel und G. Tammann²⁾ eingehend untersucht und aufgeklärt worden. Ihre Erhitzungsversuche, welche unter Variierung der Zeitdauer zwischen 1 Minute und 600 Stunden und der Temperatur zwischen 400 und 1400° an Stücken von Damara- und Toluks Eisen angestellt wurden, ergaben im wesentlichen folgendes.

1. Die Umwandlung der normalen Balkenstruktur des meteorischen Eisens in die körnige fängt schon beim Erhitzen auf 800° innerhalb 1 Minute an, sichtbar zu werden; bei 1000° sind zur vollständigen Umwandlung noch mehr als 22 Stunden erforderlich, mit steigender Temperatur wächst aber die Umwandlungsgeschwindigkeit rasch, so daß bei 1400° innerhalb einer Stunde die Umwandlung eine vollständige ist.

2. Bei der Umwandlung haben wir zwei Vorgänge zu unterscheiden a) die Umwandlung der Kamazitbalken. Die Neumannschen Linien verschwinden³⁾ und es wird der von einzelnen Punkten ausgehende Zerfall der Balken in kleine Polyeder sichtbar;

b) den Konzentrationsausgleich zwischen dem Kamazit und Taenit durch Diffusion, welcher sich zuerst an einer Verbreiterung der Taenitbänder zu erkennen gibt. Die Spuren derselben bleiben noch erkennbar, bis die Homogenisierung beendet ist. Die makroskopische Zeichnung der Widmanstätten-Figuren ist dann verschwunden und die Schmelzfläche zeigt makroskopisch

¹⁾ F. Berwerth, Sitzber. Wiener Ak. (I) 114 (1905) 345.

²⁾ W. Fraenkel u. G. Tammann, „Über meteorisches Eisen“, Z. anorg. Chem. 60, 416 (1908).

³⁾ „Über die natürliche und künstliche Brandzone der Meteor Eisen und das Verhalten der Neumannschen Linien im erhitzten Kamazit“ von F. Berwerth u. G. Tammann, Sitzber. Wiener Ak. Januar 1911.

eine gleichmäßig feinkörnige, polyedrische Struktur. Ein Vergleich mit einer künstlichen Eisennickellegierung dieser Zusammensetzung liefert die Überzeugung, daß die durch Erhitzen umgewandelte meteorische Struktur der des technischen Nickeleisens völlig gleich geworden ist.

Zur weiteren Bestätigung der Identität des umgewandelten meteorischen und technischen Nickeleisens wurde ihr Verhalten gegen Druckwirkung untersucht. Bekanntlich entstehen bei der Überanstrengung eines Kristalles über seine Elastizitätsgrenze auf seiner Oberfläche, sowie auf Schnittflächen, Liniensysteme als Folge gegenseitiger Verschiebung einzelner Teile des Kristalles nach Translationsflächen. Diese Liniensysteme sind für jede Kristallart charakteristisch.¹⁾ W. Fraenkel und G. Tammann konnten nun zeigen, daß sich bei der Überanspruchung des technischen und des umgewandelten meteorischen Nickeleisens durch Druck auf den Schnittflächen der in der Schliffebene liegenden Polyeder übereinstimmende Liniensysteme ausbilden. Überanspricht man dagegen unverändertes Meteoreisen, so entstehen über die Kamazitbalken und den Plessit sich erstreckende Liniensysteme, welche einen ganz anderen Anblick bieten und mit den Neumannschen Linien identisch sind. Diese Versuche zeigen einerseits die Identität des technischen und des umgewandelten meteorischen Nickeleisens, andererseits den Heteromorphismus des Nickeleisens, indem sich herausstellt, daß der innere Aufbau des Kamazits von dem des technischen Nickeleisens verschieden ist.

Die Vergleichen der magnetischen Eigenschaften von meteorischem und technischem Nickeleisen ergab betreffs der Identität keine weiteren Anhaltspunkte, da die Messungen zu sehr unter sich abweichende Resultate ergaben. Mit Sicherheit konnte aber noch gezeigt werden, daß im technischen Nickeleisen der Verlust und die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit mit keinerlei merklicher Strukturänderung verbunden sind und auch beim meteorischen Nickeleisen kann man nicht, jedenfalls nicht bei schnellerem Erhitzen und Abkühlen nachweisen, daß das Verschwinden und die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit von irgendeiner Strukturänderung begleitet ist.

Da noch ein bei tiefen Temperaturen liegender Umwandlungspunkt die Ursache der meteorischen Struktur sein könnte, so wurde technisches Nickeleisen während 48 Stunden der Temperatur der flüssigen Luft ausgesetzt. Eine Veränderung der Struktur war aber nicht nachweisbar. Würde die Umwandlung bei hohem Druck erfolgen, so müßte das meteorische Eisen, da es die bei höheren Temperaturen stabile Form sein müßte, eine größere Dichte haben als das technische. Es zeigte sich nun, daß die Dichte von Damareisen, welche bezogen auf Wasser von 21° 7,908 betrug, nach der durch einstündiges Erhitzen auf 1300° herbeigeführten Veränderung etwas gewachsen war und nunmehr 7,938 betrug. Da das meteorische Eisen also das weniger dichte ist, so kann es auch nicht bei hohem Druck stabil sein, und da außerdem, wie G. Tammann kürzlich gezeigt hat,²⁾ von zwei Formen die weniger dichte die instabilere ist, so spricht die Tatsache der geringeren Dichte vor dem Erhitzen für die Instabilität des meteorischen Eisens.

Schließlich kann noch der Einfluß hoher Temperatur, welcher der Meteor vor seiner Kristallisation ausgesetzt war, als Ursache der meteorischen

¹⁾ J. A. Ewing u. W. Rosenhain, Phil. Trans. Roy. Soc. London A 193, 353 (1900).

²⁾ Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen II aus d. Nachrichten der k. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1911.

in Frage kommen. Typische Beispiele für die Verschiedenheit der Struktur nach verschieden hohem Erhitzen der Schmelze sind an den Legierungen von Chrom und Molybdän mit Eisen beobachtet worden, wo sich bei der aluminothermischen Darstellung der Legierungen in den Schmelzen Verbindungen bildeten, die sich bei der Abkühlung nur teilweise wieder zersetzen, während sich in weniger hoch erhitzten Legierungen diese Verbindungen nicht bildeten. W. Fraenkel und G. Tammann stellten daher einige Eisen-Nickellegierungen auf aluminothermischem Wege her; dieselben besaßen jedoch die Struktur des technischen Nickeleisens. Ein Einfluß hoher Temperatur scheint hiernach ebenfalls nicht vorhanden zu sein.

Durch die Untersuchungen von W. Fraenkel und G. Tammann sind folgende Tatsachen über die Beziehungen des meteorischen Eisens zum technischen erwiesen:

1. Die Identität des umgewandelten meteorischen und des technischen Nickeleisens, in dem durch Erhitzen die verschiedensten Stadien der Umwandlung bis zu ihrer Vollendung und völligen Übereinstimmung des Umwandlungsproduktes mit der des technischen Nickeleisens realisiert und ihr übereinstimmendes Verhalten gegen Druck gezeigt wurde.

2. Der Heteromorphismus des Nickeleisens, welcher **1.** aus der Tatsache folgt, daß der Homogenisierung des meteorischen Eisens beim Erhitzen im γ -Felde des Eisens der Zerfall des Kamazits in die kleinen Polyeder des technischen Nickeleisens vorausgeht, **2.** aus dem verschiedenen Verhalten des technischen und des umgewandelten meteorischen Eisens einerseits und des unveränderten Kamazits andererseits bei der Überanspruchung durch Druck.

3. Das technische Nickeleisen ist stabiler als das meteorische, denn das meteorische geht bei den Temperaturen des γ -Feldes in das technische über. Für die Temperaturen des α -Feldes ist das nicht mit der gleichen Sicherheit erwiesen, weil es infolge der bei niedrigen Temperaturen außerordentlich kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit sehr lange dauert, ehe die Umwandlung anfängt, mikroskopisch sichtbar zu werden.

G. Tammann gelangt auf Grund dieser Resultate, sowie auf Grund der Hinweise im Verhalten der technischen Eisen-Nickellegierungen auf die Existenz instabiler Kristallarten zu dem Schluß, daß die Ursache des Heteromorphismus zwischen Kamazit und technischem Nickeleisen, sowie die Instabilität des ersteren in der Existenz einer instabilen γ' -Form des stabilen γ -Eisens zu suchen ist. Ist die Abkühlung eine genügend schnelle, so bleibt die Umwandlung in den stabilen γ -Zustand aus und es entstehen bei tieferen Temperaturen der Kamazit und der Taenit bei der von Entmischung begleiteten Umwandlung des γ' -Zustandes in einen ebenfalls instabilen α' -Zustand.

Leider waren die Versuche über die Bedingungen, unter welchen sich diese instabile γ' -Form ausscheidet, ergebnislos. Beim Impfen einer Eisen-Nickelschmelze mit Kamazitfeilspänen entsteht immer nur die Struktur des technischen Nickeleisens, jedenfalls deswegen, weil sich der Kamazit bei dieser hohen Temperatur zu schnell in das technische Nickeleisen umwandelt und eine Impfwirkung gar nicht zustande kommt. Möglicherweise spielt die Anwesenheit von Beimengungen eine Rolle, worauf Beobachtungen von Arnold und McWilliam¹⁾ an kohlenstoffhaltigem Eisen, sowie das verschiedene Ver-

¹⁾ Arnold u. McWilliam, Nature 71, 32 (1904).

halten der technischen Eisen-Nickellegierungen hindeuten. Schließlich sei noch auf die von Osmond¹⁾ und später wieder von W. Gontermann²⁾ beobachteten Andeutungen der Existenz eines Umwandlungspunktes des Eisens bei 1300 bzw. 1400° hingewiesen.

Die Tammannsche Theorie von der Instabilität des Meteoreisens wäre erwiesen, wenn das meteorische Eisen auch im α -Felde in technisches übergeht, doch sind, wie schon erwähnt, die Versuche wegen der dazu erforderlichen langen Zeit nicht eindeutig auszuführen. Aber auch gegen die Osmond-Roozeboomsche Auffassung können mehrfache Bedenken geltend gemacht werden, insofern sie beispielsweise den Heteromorphismus des Nickeleisens nicht berücksichtigt und für das Verhältnis des Taenits zu den übrigen meteorischen Strukturelementen keine befriedigende Erklärung gibt.

Vom Standpunkt der Osmond-Roozeboomschen Hypothese aus hat neuerdings C. B. Benedicks³⁾ gezeigt, daß man die technischen Eisen-Nickelmischungen als ein festes kolloidales System betrachten kann. C. B. Benedicks erhielt auf der Schlißfläche einer aluminothermisch dargestellten Legierung aus 90 Fe + 10 Ni, deren Abkühlung bis auf 50° 60 Stunden dauerte, durch Ätzen mit HNO₃ eine Zeichnung aus Systemen orientierter heller und dunkler Streifen, welche mit den Widmanstätten'schen Figuren große Ähnlichkeit hatte. Diesen Befund, welcher von dem der betreffenden Versuche von W. Fraenkel und G. Tammann abweicht, führt C. B. Benedicks auf die geringe Abkühlungsgeschwindigkeit zurück. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß hier kleine Beimengungen, etwa von dem Aluminium des Reaktionsgemisches oder von Silicium, welches leicht während der aluminothermischen Reduktion aus der Gefäßwandung in die Schmelze gelangt, von wesentlichem Einfluß gewesen sind. Der elektrische Widerstand dieser langsam gekühlten Legierung stimmte mit demjenigen überein, welchen R. Ruer und C. Schütz für eine schnell gekühlte Legierung von gleicher Zusammensetzung fanden ($W = 31$ Mikroohm). Berechnet man aber nach einer von C. B. Benedicks aufgestellten Formel den Widerstand für den Fall einer homogenen festen Lösung aus Eisen und Nickel, so ergibt sich ein Widerstand von 60 Mikroohm, also rund das Doppelte jener tatsächlich gefundenen Werte. Da sich nun erfahrungsgemäß Konglomerate aus Mischkristallen von solchen aus den, nicht im Zustande der festen Lösung befindlichen Komponenten durch ihren erheblich höheren Widerstand unterscheiden, so schließt C. B. Benedicks, daß die Entmischung unserer künstlichen Eisen-Nickellegierungen auch bei schneller Abkühlung wohl stattfindet, daß aber ein ultramikroskopisch disperses System entsteht, bei dessen Koagulation, welche durch Exponieren, bzw. langsame Abkühlung herbeigeführt werden kann, die Widmanstätten'schen Figuren auftreten. Das System Eisen-Nickel zeigt hiernach ein ähnliches Verhalten, wie das System Eisen-Kohlenstoff, wo sich ebenfalls durch geeignete Abkühlungsgeschwindigkeit kolloidale Zustände: der Troostit, Osmondit und Sorbit, realisieren lassen, nur ist in diesem Falle die Geschwindigkeit der Koagulation, weil sie bei höheren Temperaturen stattfindet, erheblich größer

¹⁾ Osmond, Journal of the Iron and Steel Institute 1890 I, 102.

²⁾ W. Gontermann, Z. anorg. Chem. 59 (1908).

³⁾ C. B. Benedicks, Koll.-Z. 7, 296.

als im Falle Eisen-Nickel, wo diese Temperaturen nach Osmond-Roozeboom bei etwa 360° anzunehmen wären.

Der Umstand, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, den von Osmond-Roozeboom angenommenen Zusammenhang der magnetischen Umwandlung mit der Strukturänderung experimentell nachzuweisen, wird durch die Benedickssche Auffassung verständlich gemacht. Immerhin bleiben, wie schon erwähnt, noch andere Bedenken gegen die Osmond-Roozeboomsche Anschauung bestehen und man muß schließlich der Anschauung G. Tammanns beistimmen, daß wir zurzeit über eine in allen Punkten genügende Theorie noch nicht verfügen.

Da eine strenge Begrenzung der Bildungsmöglichkeiten der meteorischen Struktur durch das Experiment im Hinblick auf die kosmischen Verhältnisse nicht möglich ist, so kann man es auf Grund unserer experimentellen Erfahrungen nur als wahrscheinlich betrachten, daß die meteorische Struktur weder durch den Einfluß sehr hoher Temperatur des Meteors vor der Kristallisation, noch bei sehr tiefen Temperaturen und auch nicht bei hohem Druck zustande gekommen ist. Ihre Bildung bei Temperaturen des α -Feldes des Eisens ist sehr unwahrscheinlich, bei Temperaturen des γ -Feldes aber wohl als ausgeschlossen zu betrachten. Bezüglich der Geschwindigkeit der Bildung nimmt G. Tammann an, daß dieselbe groß gewesen sein muß, weil die Größe der Strukturelemente, welche unter unseren irdischen Metallegierungen beispiellos ist, darauf hinweist, daß sich während der Umwandlung nur wenige Kerne bilden konnten. Die Orientierung der Kamazitbalken nach Oktaederflächen weist schließlich mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß sich die meteorische Struktur im festen Zustande und nicht beim Übergang des flüssigen in den festen Zustand gebildet hat, denn es sind keine Beispiele von Orientierung beim Übergang eines Mediums aus dem isotropen in den anisotropen Zustand bekannt, wohl aber bei Umwandlungen innerhalb des letzteren. Beispiele dieser Art sind an den Legierungen aus Ni-Si,¹⁾ Co-Si,²⁾ Au-Mg³⁾ u. a. m. beobachtet worden.

Die künstliche Erzeugung der meteorischen Struktur ist bis jetzt noch nicht gelungen. Man hat wohl des öfteren geglaubt, die Synthese des meteorischen Eisens ausgeführt zu haben, es hat sich aber stets gezeigt, daß niemals mehr als eine gewisse Ähnlichkeit von Zeichnungen, welche man auf der Schliifffläche von Eisen-Nickellegierungen beobachtete, mit den Widmanstätten'schen Figuren behauptet werden konnte. Eine solche Ähnlichkeit finden wir in den Zeichnungen des Benedicksschen Nickeleisens. Ein anderes derartiges Beispiel wurde an einer Eisen-Nickellegierung, welche 4% Kupfer enthielt, beobachtet.⁴⁾ Die Erzeugung der Widmanstätten'schen Figuren, muß aber so lange zweifelhaft bleiben, als es nicht gelungen ist, die künstlichen Widmanstätten'schen Figuren in vollständiger Übereinstimmung mit den meteorischen hervorzubringen und ihre Identität mit diesen letzteren durch ihre Umwandlung in die Struktur des technischen Nickeleisens beim Erhitzen nachzuweisen.

¹⁾ W. Gürtler u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. **49**, Tafel VI, Figur 7.

²⁾ E. Lewkonja, Z. anorg. Chem. **59** (1908), Tafel V, Figur 4.

³⁾ R. Vogel, Z. anorg. Chem. **63**, Tafel V, Figur 2.

⁴⁾ R. Vogel, Z. anorg. Chem. **67**, Tafel I, Figur 1.

Meteoreisen.

Von F. Berwerth und H. Michel (Wien).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
δ	7,589	7,89	7,693	7,73–7,80	7,82	7,685
Fe	92,92	92,04	88,85	96,50	83,29	89,78
Ni	6,07	7,00	9,07	3,50	11,84	8,88
Co	0,54	0,68	0,34	—	1,26	0,67
C	—	0,02	—	—	—	—
Si	—	—	—	—	0,68	—
P	—	0,08	0,27	—	—	—
S	—	0,01	0,75	—	—	—
O	—	—	0,03	—	—	—
Mn	—	—	—	—	0,64	—
Mg	—	—	—	—	0,48	—
K	—	—	—	—	0,43	—
Al	—	—	—	—	1,38	—
Graphit	—	0,03	—	—	—	—
Verschied. Schreibersit	0,56	—	—	—	—	—
	100,09	99,86	99,31	100,00	100,00	99,33

1. Abert Eisen, (Om); anal. C. U. Shepard jr., Am. Journ. [3] 12, 119 (1876).
 2. Abert Eisen, (Om); anal. R. B. Riggs, Bull. geol. Surv. U.S. 8, 94 (1887).
 3. Adelaide, (Of); anal. W. S. Chapman, Trans. R. Soc. Adelaide 25, 1 (1901).
 4. Agram, (Hraschina), (Of); anal. M. H. Klaproth, Beitr. Mineralkörper 4, 99 (1807).
 5. Agram, (Hraschina), (Of); anal. P. A. v. Holger, Beitr. u. vor. Ett. Ztschr. f. Phys. u. Math. VII, 2, 129 (1830).
 6. Agram, (Hraschina), (Of); anal. A. Wehrle, D. Clark, Metallic meteorites 1852, 42.

	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
δ	7,85	7,75	—	7,525	7,75	7,892	—
Fe	92,22	88,62	93,600	85,34	92,64	95,03	91,51
Ni	6,49	10,63	5,620	12,89	7,10	4,52	7,84
Co	0,42	0,84	0,430	0,41	—	0,65	Sp.
Cu	0,01	—	0,016	—	—	—	Sp.
Cr	0,01	—	—	—	—	—	Sp.
C	0,09	—	0,008	0,02	Sp.	Sp.	Sp.
Si	0,041	0,02	0,015	—	0,04	—	Sp.
P	0,28	0,15	0,328	0,39	0,16	Sp.	Sp.
S	0,07	Sp.	0,012	0,06	—	—	Sp.
Unlös.	—	—	—	0,86	Sp.	—	Sp.
Verschied.	—	—	—	—	Ca Sp. Mg 0,06	—	Mn Sp.
	99,64	100,26	100,029	99,97	100,00	100,20	99,35

7. Ainsworth, (K Me); anal. W. Tassin, Am. Journ. 4, 25, 107 (1908).
 8. Algoma, (Of); anal. A. A. Koch, Bull. Geolog. Soc. Am. 14, 104 (1903).
 9. Alpine; anal. J. E. Whitfield, Proc. U.S. Nat. Mus. 61, 1 (1922).

10. Alt-Biela, (Of); anal. M. Neff u. A. Stocky, Progr. czech. Gymn. Mähr.-Ostrau (1899).

11. Angora, (Om); anal. M. A. Gobel, Bull. Petersburg. Akad. **19**, 544 (1874).

12. Angela, (K); anal. G. T. Prior, Min. Mag. **17**, 127 (1914).

13. Annaheim, (Og); anal. R. A. A. Johnston u. H. V. Ellsworth, Trans. R. Soc. Canada [3] **15**, 69 (1921) (Ti, V, Al, Sn fehlen).

	14.	15.	16.	17.	18.	19.
δ	7,853	—	7,814	7,814	7,01–7,22	92,55
Fe	92,27	90,78	93,62	89,42	90,91	7,08
Ni	7,04	8,60	5,68	8,61	7,32	0,51
Co	—	1,02	—	—	—	0,02
Cu	—	Sp.	—	—	—	—
Cr	—	Sp.	—	—	—	0,03
C	—	Sp.	—	—	—	—
Si	—	—	—	—	—	0,34
P	—	0,05	—	—	—	0,02
S	—	—	—	—	—	0,01
Unlösbl.	—	—	—	Cu, C Si u. Schr. 1,41	Co, C Si usw. 1,17	—
Verschied.	—	—	—	—	—	—
	99,31	100,45	99,30	99,44	99,40	100,46

14. Arispe, (R Og z. T. Og); anal. J. E. Whietfield, Proc. Roch. Acad. Sci. **4**, 85 (1902).

15. Arlington, (Om); anal. F. F. Sharpless, Amer. Geol. **18**, 270 (1896).

16. Arva, (Magura), (Og); anal. A. Patera, Österr. Blätt. f. Lit. Nr. 169, 670 (1847).

17. Arva, (Magura), (Og); anal. A. Patera, ebenda.

18. Arva, (Magura), (Og); anal. A. Löwe, N. JB. Min. etc. 1849, 199.

19. Arva, (Magura), (Og); anal. J. Fahrenheit, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 378 (1900).

	20.	21.	22.	23.	24.
δ	6,50–7,50	7–7,17	—	—	—
Fe	96,50	94,58	94,49	91,91	95,17
Ni	2,60	3,01	4,67	7,70	5,10
Co	—	—	1,03	0,25	0,36
Cu	—	—	0,101	—	—
Cr	—	—	0,024	—	—
C	0,52	—	0,52	—	—
Si	0,50	—	—	—	0,12
P	—	0,13	0,46	—	—
S	—	—	0,002	—	—
Unlösbl.	0,20	—	—	—	—
	99,80	98,24	100,78	99,86	100,75

20. Asheville, (Of); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [1] **36**, 81 (1839).

21. Auburn, (K H); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] **47**, 230 (1869).

22. Auburn, (K H); anal. O. Hildebrand, E. Cohen, Meteoritenk. Bd. 3 (Stuttgart 1905) 217.

23. Augustinowka, (Of); anal. W. F. Alexejew, Verh. d. russ. min. Ges. **2**, 30, 470 (1893).

24. Avče, (K H); anal. M. Dittrich, P. Cr, Mn fehlen, C und Cu noch nicht geprüft.

	25.	26.	27.	28.	29.	
δ	7,548	—	7,839	7,7948	—	
Fe	85,30	87,16	80,59	81,54	81,45	
Ni	14,70	9,76	17,10	17,74	17,30	
Co	—	—	2,04	1,26	1,67	
Cu	—	—	—	—	0,03	
Cr	—	—	—	—	0,03	
C	—	—	—	—	0,07	
Si	—	—	Sp.	—	—	
P	—	—	—	0,11	0,12	
S	—	—	—	—	0,01	
Unlösbl. . . .	—	—	0,12	—	—	
Verschied. . . .	Al } Mg } Ca }	Sp.	Mn } PNiFe }	Sp. } 0,12 }	P, Fe, Ni 0,05	—
	100,00	96,92	99,97	100,70	100,68	

25. Babb's Mill, (Troostsches Eisen), (Pl Me); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] 4, 76 (1847).

26. Babb's Mill, (Troostsches Eisen), (Pl Me); anal. G. Troost, Am. Journ. [1] 49, 342 (1845).

27. Babb's Mill, (Troostsches Eisen), (Pl Me); anal. W. S. Clark, Metallic Meteorites 1852, 65.

28. Babb's Mill, (Troostsches Eisen), (Pl Me); anal. E. Cohen, Ann. des naturh. Hofmus. 7, 147—148 (1892).

29. Babb's Mill, (Troostsches Eisen), (Pl Me); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. 15, 43 (1900).

	30.	31.	32.	33.	34.
δ	7,858	—	—	—	7,06
Fe	91,42	86,30	88,23	88,41	91,36
Ni	7,95	12,58	11,01	11,09	7,56
Co	—	1,66	0,72	0,66	0,70
Cr	—	—	0,02	0,02	—
C	—	—	0,03	0,03	—
Si	—	—	—	—	Sp.
P	—	—	Sp.	Sp.	0,09
S	—	—	Sp.	Sp.	0,06
Cl	—	—	0,02	0,02	—
	99,37	100,54	100,02	100,23	99,77

30. Babb's Mill, (Blakesches Eisen), (Of Me); anal. W. P. Blake, Am. Journ. [3] 31, 44 (1886).

31. Babb's Mill, (Blakesches Eisen), (Of Me); anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturh. Hofmus. 6, 142 (1891).

32. Babb's Mill, (Blakesches Eisen), (Of Me); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. 15, 93 (1900).

33. Babb's Mill, (Blakesches Eisen), (Of Me); anal. J. Fahrenhorst, ebenda.

34. Bald Eagle, (Om); anal. W. G. Owens, Am. Journ. [3] 43, 423 (1892).

	35.	36.	37.	38.	39.	40.
δ	7,8432	7,8	7,761	7,823	—	—
Fe	89,34	89,91	93,47	91,50	91,56	83,89
Ni	9,87	8,85	5,55	8,01	7,34	14,06
Co	0,60	0,74	0,52	0,65	0,48	0,83
Mn	—	—	Sp.	—	—	—
Cu	0,06	Sp.	0,01	Sp.	0,02	Sp.
Sn	—	—	0,02	—	—	—
C	0,02	Sp.	0,03	—	0,05	—
Si	—	Sp.	0,01	—	—	—
P	0,48	0,50	0,27	0,15	0,26	0,21
S	0,03	Sp.	—	0,13	0,04	—
Cl	—	—	—	—	0,01	—
Unlösbl.	—	—	—	0,03	—	—
	100,40	100,30	99,80	100,47	100,76	98,99

35. Ballinoo, (Of); anal. O. Sjöström, Sitzber. Berliner Ak. 1898, 19.
 36. Ballinoo, (Of); anal. Mariner u. Hoskins, Am. Journ. [4] 5, 137 (1898).
 37. Barraba, (K H); anal. J. C. H. Mingaye, Rec. Geol. Surv. N. S. Wales 1904, 7.
 38. Barranca blanca, (Og); anal. L. Fletcher, Min. Mag. 8, 263 (1889).
 39. Beaconsfield, (Og); anal. O. Sjöström, Sitzber. Berliner Ak. 1897, 1047.
 40. Bear Creek, (Of); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] 43, 280 (1867).

	41.	42.	43.	44.	45.
δ	—	7,8244	7,73	7,47	—
Fe	91,48	89,68	91,90	88,46	91,99
Ni	7,92	9,78	5,71	} 8,59	7,38
Co	0,22	0,55	—		0,42
Cu	—	0,02	—	—	0,01
Cr	—	Sp.	—	—	—
C	0,06	—	—	0,07	—
Si	—	—	—	—	0,08
P	0,21	0,31	—	—	0,15
S	0,21	0,05	—	—	0,06
Unlösbl.	—	—	0,46	—	—
Versch.	—	—	—	PNiFe 0,37	—
Verl.	—	—	1,93	1,96	—
	100,10	100,39	100,00	99,45	100,39

41. Bella Roca, (Of); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [3] 37, 440 (1889).
 42. Bella Roca, (Of); anal. R. Knauer, E. Cohen, Meteoritenk. 3, 377 (Stutt-
 gart 1905).
 43. Bendego, (Og); anal. J. Fikentscher in O. Buchner, Feuermeteorite und
 Meteoriten 1863, 144.
 44. Bendego, (Og); anal. L. Wöhler u. Martius, Phipson, Meteorites
 1867, 94.
 45. Billings, (Og); anal. H. W. Nichols, Am. Journ. [4] 19, 242 (1905).

			46.		47.				
δ			7,834–7,849		7,761				
Fe			93,76		93,50				
Ni			4,39		5,54				
Co			0,57		0,51				
Cu			—		0,01				
C			0,14		0,04				
Si			—		0,01				
P			0,23		0,26				
Unlös.			0,54		—				
Verschied.			Na Sp.		Sn 0,02				
					{Mn, Pt, Ir Sp.				
			99,63		99,88				
			46. Bingera, (k K H); anal. A. Liversidge, Proc. Roy. Soc. N. S. W. 16 , 31 (1882).						
			47. Bingera, (k K H); anal. J. C. H. Mingaye, Rec. Geol. Surv. N. S. W. 7 , 308 (1904).						
			48.	49.	50.	51.	52.	53.	54.
δ			—	7,261	7,15	—	—	—	7,85
Fe			93,39	96,04	94,06	93,12	94,77	90,77	91,13
Ni			6,48	2,52	4,01	4,74	3,81	7,72	8,05
Co			0,87	—	—	0,23	0,20	1,22	0,48
Cu			0,03	—	—	—	—	—	0,28
Cr			Sp.	—	—	—	—	—	—
P			0,05	—	—	—	—	—	—
S			—	—	0,81	—	—	—	—
Unlös.			0,01	1,44	—	1,91	2,20	—	0,04
Verschied.			—	—	C usw. 1,12	—	—	—	—
			100,83	100,00	100,00	100,00	100,98	99,71	99,98
			48. Bischtübe, (Og); anal. Scherer u. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. 12 , 55 (1897).						
			49. Black Mountain, (Og); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] 4 , 81 (1847).						
			50. Bohumilitz, (Og); anal. J. Steinmann, Am. Journ. [1] 19 , 384 (1830).						
			51. Bohumilitz, (Og); anal. J. J. Berzelius, Ann. d. Phys. u. Chem. 27 , 118 (1833).						
			52. Bohumilitz, (Og); anal. J. J. Berzelius, Am. Journ. [2] 15 , 12 (1853).						
			53. Bohumilitz, (Og); anal. O. Koestler, Ann. d. naturh. Hofmus. 6 , 144 (1891).						
			54. Boogaldi, (Of); anal. A. Liversidge, Journ. Roy. Soc. N. S. W. 36 , 34 (1902).						
			Wiederholte Versuche haben einen Gehalt an Platinmetallen, Gold und Arsen ergeben.						
				55.	56.	57.	58.	59.	
δ				8,186	7,782	7,8516	—	—	
Fe				85,88	91,88	93,62	89,99	90,77	
Ni				} 18,23	5,52	5,21	10,01	8,34	
Co					0,53	0,92	Sp.	0,26	
Cu				—	—	0,07	—	0,02	
Cr				—	—	0,05	—	—	
C				—	—	0,09	—	0,19	
P				—	—	0,24	—	0,14	
S				—	—	0,08	—	0,02	
Cl				—	2,07	—	—	—	
Verschied.				}	—	0,02	—	{Sn 0,04	
Unbest.					—	—	—	{FeO	0,04
								{SiO ₂	1,32
				104,11	100,00	100,30	100,00	100,10	

55. Botetourt, (Pl Me); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. **13**, 49 (1898).
 56. Braunau, (K H); anal. A. Duflos u. N. W. Fischer, Ann. d. Phys. u. Chem. **72**, 475 (1847).
 57. Braunau, (K H); anal. R. Knauer u. E. Cohen, Meteoritenk. **3**, 207 (Stuttgart 1905).
 58. Brazos River, (Wichita), (Og); anal. W. P. Riddell, Trans. Acad. St. Louis [1] **1860**, 623.
 59. Brazos River, (Wichita), (Og); anal. J. W. Mallet, Am. Journ. [3] **28**, 287 (1884).

	60.	61.	62.	63.
δ	—	—	6,617	—
Fe	91,39	92,37	88,90	92,29
Ni	7,91	6,74	9,94	8,14
Co	0,40	0,59	0,76	—
Cu	Sp.	0,03	0,35	—
P	—	0,03	—	—
Cl	—	—	0,02	—
	99,70	99,76	99,97	110,43

60. Brazos River (Wichita), (Og); anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturh. Hofmns. **6**, 153 (1891).
 61. Brazos, River, (Wichita), (Og); anal. E. Manteuffel, Ann. d. naturh. Hofmus. **7**, 155 (1892).
 62. Bridgewater, (Of); anal. F. P. Venable, Am. Journ. [3] **40**, 312.
 63. Burlington, (Om Me); anal. C. H. Rockwell, Am. Journ. [1] **46**, 402 (1844).

	64.	65.	66.	67.	68.	69.
δ	7,72	7,837	7,7070	—	—	—
Fe	89,12	91,87	87,38	92,00	93,92	91,96
Ni	10,02	6,60	12,06	7,70	4,93	6,70
Co	0,26	Sp.	0,65	0,54	0,39	0,50
Cu	0,01	—	0,02	0,03	—	0,03
Cr	—	—	0,01	0,01	—	—
C	—	0,15	—	—	—	—
Si	—	—	—	—	0,20	Sp.
P	0,12	0,41	0,22	0,24	0,08	0,11
S	—	0,05	0,05	0,06	—	0,01
Cl	—	Sp.	—	—	—	—
Unlös.	—	} 0,34	0,09	—	—	—
Verschied.	—		SiO ₂ 0,16	—	Ca, Mg 0,30	—
	99,53	99,42	100,64	100,58	99,82	99,31

64. Butler, (Of); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [3] **13**, 213 (1877).
 65. Cabin Creek, (Om); anal. J. L. Whitfield, Am. Journ. [3] **33**, 500 (1887).
 66. Cacaria, (Of Me); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 362 (1900).
 67. Cacaria, (Of Me); anal. J. Fahrenhorst, ebenda.
 68. Cachiyyal, (Omk); anal. J. Domeyko, C. R. **81**, 597 (1875).
 69. Canton, (Om); anal. H. V. Stockes, Am. Journ. [3] **50**, 252 (1895).

	70.	71.	72.	73.	74.	75.
δ . . .	7,703	—	—	—	7,703	—
Fe . . .	95,370	91,396	93,03	96,31	95,37	89,167
Ni . . .	3,945	7,94	1,66	3,61	3,95	7,335
Co . . .	—	—	—	—	Sp.	0,510
Cu . . .	—	—	—	—	—	0,015
C . . .	—	0,417	—	—	n. best.	0,133 ¹⁾
Si . . .	Sp.	0,047	—	—	—	Sp.
P . . .	0,144	0,179	—	—	0,14	0,261
S . . .	Sp.	0,004	—	—	Sp.	0,009
Unlösbl. .	0,26	—	—	—	0,26	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{FeCl}_2 \end{array} \right. \begin{array}{l} 2,520 \\ 0,097 \end{array}$
	99,72	99,98	94,69	99,92	99,72	100,047

70. Canon diablo, (Og); anal. H. Moissan, C. R. **139**, 776 (1904).

71. Canon diablo, (Og); anal. J. C. Booth, H. Garret u. Blair, Proc. Acad. Sci. Phil. **27**, 875 (1905).

72. Canon diablo, (Og); anal. H. Moissan, Ann. chim. phys. [8] **5**, 174 (1905).

73. Canon diablo, (Og); anal. H. Moissan, ebenda.

74. Canon diablo, (Og); anal. H. Moissan, ebenda.

75. Canon diablo, (Og); anal. J. E. Whitfield, Mem. Nat. Acad. Sci. **14**, 7 (1916).

	76.	77.	78.	79.	80.
δ	7,1	7,68	7,86	—	—
Fe	88,81	91,25	89,87	90,14	91,31
Ni	7,28	7,85	9,33	8,18	7,94
Co	0,17	0,17	0,53	0,54	0,53
Cu	—	—	Sp.	—	0,02
Cr	—	—	Sp.	—	—
C	—	—	—	0,15	0,04
Si	—	—	—	—	—
P	0,12	0,10	0,24	0,18	0,19
S	—	—	—	0,19	0,01
	96,38	99,37	99,97	99,38	100,04

76. Canyon City, (Om); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [3] **29**, 469 (1885).

77. Canyon City, (Om); anal. J. M. Davison, Am. Journ. [4] **17**, 383 (1904).

78. Caperr, (Of); anal. L. Fletcher, Min. Mag. **12**, 167 (1899).

79. Cape York, (Om); anal. J. R. Phelps, Northward over the Great Ice [2] 1898, 600.

80. Cape York, (Om); anal. J. E. Whitfield, Northward the over Great Ice [2] 1898, 602.

¹⁾ Hiervon 0,105% C an andere Elemente gebunden.

	81.	82.	83.	84.	85.	86.
δ	7,95	—	7,885	—	7,717	7,82
Fe	86,54	95,13	92,66	90,470	91,15	95,00
Ni	12,77	4,38	7,26	7,742	8,01	5,00
Co	0,63	0,27	0,94	0,604	0,72	—
Cu	0,02	Sp.	—	0,012	0,06	—
Cr	—	—	0,03	—	—	Sp.
C	0,11	Sp.	—	0,177 ¹⁾	—	—
P	0,16	0,24	0,18	0,166	—	Sp.
S	0,03	—	0,02	0,029	—	—
Verschied.	—	—	Chromit 0,03	{ Si 0,010 Fe ₂ O ₃ 0,794	—	—
	100,26	100,02	101,12	100,004	99,94	100,00

81. Carlton, (Of); anal. L. G. Eakins, Am. Journ. [3] **40**, 223 (1890).
 82. Casas Grandes, (Om); anal. W. Tassin, Proc. N. S. Nat. Mus. **25**, 11 (1902).
 83. Casas Grandes, (Om); anal. E. Cohen u. Hildebrand, Mus. Nat. Ver. f. Neuvorp. u. Rügen **35**, 13 (1903).
 84. Casas Grandes, (Om); anal. J. E. Whitfield, Mem. Nat. Ac. Sci. **14**, 7 (1916).
 85. Charlotte, (Of); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [3] **10**, 351 (1875).
 86. Chesterville, (K Me); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] **7**, 449 (1841).

	87.	88.	89.	90.	91.	92.
δ	—	7,8209	7,76	—	—	—
Fe	93,15	93,80	92,56	91,61	90,23	88,78
Ni	5,82	5,50	7,11	7,37	8,76	9,80
Co	0,73	0,75	0,12	0,50	1,21	0,81
Cu	—	0,02	Sp.	—	—	0,02
Cr	—	Sp.	—	—	—	Sp.
C	—	0,02	Sp.	—	—	—
P	0,34	0,34	0,12	0,17	Sp.	0,13
S	—	0,03	0,04	—	—	0,13
Unbest. . .	—	—	—	—	Sp.	—
Verl. . . .	—	—	0,05	—	—	—
	100,04	100,46	100,00	99,65	100,20	99,67

87. Chesterville, (K Me); anal. O. Sjöström, Am. Journ. [2] **7**, 449 (1849).
 88. Chesterville, (K Me); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. **14**, 150 (1898).
 89. Chilkoote, (Om); anal. Label, State Mining. Bureau Collection San Francisco, Calif. 1905.
 90. Chulafinnee, (Om); anal. J. B. Makintosh, Am. Journ. [3] **20**, 74 (1880).
 91. Chupaderos, (Of); anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturh. Hofmus. **6**, 147 (1891).
 92. Chupaderos, (Of); anal. O. Bürger u. E. Cohen, Meteoritenk. **3** (Stuttgart 1905) 354.

¹⁾ Hiervon 0,145% C an andere Elemente gebunden.

	93.	94.	95.		96.	97.	98.	99.
δ . . .	7,6895	7,521	7,8678		—	7,825	7,692	—
Fe . . .	94,47	89,59	94,82		94,009	97,90	92,95	94,62
Ni . . .	5,43	8,79	5,62		5,050	2,10	6,62	4,79
Co . . .	0,68	0,67	0,60		0,599	Sp.	0,48	0,60
Cu . . .	0,01	0,12	—		—	—	Sp.	0,04
Cr . . .	—	—	Sp.		—	Sp.	—	Sp.
P . . .	0,05	0,32	0,29	{ in Rhabdit in fest. Lös. }	0,210 0,067 }	—	0,02	0,18
S . . .	0,05	0,006	—		0,027	—	—	Sp.
Unlösbl. . .	—	—	0,06	{ W Mn Cu As Cr }	— — — — — }	Mg Sp.	—	—
Versch. . .	—	—	—					
	100,69	99,50	101,39		99,962	100,00	100,07	100,23

93. Cincinnati, (K Me); anal. O. Sjöström, Ber. Akad. Berlin 1898, 428.
 94. Cleveland, (Om); anal. F. A. Genth, Proc. Acad. Sci. Philad. 1886, 366.
 95. Coahuila, (K H); anal. E. Cohen, Ann. d. naturh. Hofmus. **9**, 104 (1894).
 96. Coahuila, (Bolsen de Mapimi, (K H); anal. J. E. Stead, Journ. Iron and Steel Inst. **91**, 140 (1915).
 97. Coahuila, (Bonanza), (K H); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] **43**, 385 (1867).
 98. Coahuila, (Butcher Eisen), (K H); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] **47**, 385 (1869).
 99. Coahuila, (Saltillo), (K H); anal. O. Bürger u. E. Cohen, Meteoritenk. **3** (Stuttgart 1905), 194.

	100.	101.	102.	103.		104.	105.	106.
δ . . .	—	—	—	6,22		—	7,26	—
Fe . . .	96,07	91,86	87,00	93,91		91,64	91,90	89,72
Ni . . .	3,26	7,42	12,00	4,55		5,85	6,70	10,12
Co . . .	0,55	0,50	—	—		0,81	0,33	0,42
Cu . . .	—	—	—	—		0,22 ¹⁾	—	—
C . . .	—	—	3,50	—		—	—	—
Si . . .	—	—	—	—		0,08	0,18	—
P . . .	1,05	0,27	—	—		0,19	0,09	0,11
S . . .	—	—	—	—		—	—	Sp.
Unlösbl. . .	—	—	—	0,10	{ Mn	0,09	—	—
Versch. . .	—	—	—	—	{ Graphit	0,30	—	—
Verl. . .	—	—	0,50	—				
	100,93	100,05	100,00	98,56		99,68	99,20	100,37

100. Coahuila, (Santa Rosa), (K H); anal. H. Wichelhaus, Ann. Phys. u. Chem. **118**, 631 (1863).
 101. Coahuila, (Santa Rosa), (K H); anal. N. F. Lupton, Am. Journ. [3] **29**, 233 (1886).
 102. Cocke County, (Cosby Creek); (Og); anal. G. Troost, Am. Journ. [1] **38**, 254 (1840).
 103. Cocke County, (Cosby Creek), (Og); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [1] **43**, 354 (1842).

¹⁾ Bei Cu Sp Sn.

104. Cocke County, (Cosby Creek), (Og); anal. C. A. Joy, Ann. d. Chem. u. Pharm. **86**, 39 (1853).

105. Cocke County, (Cosby Creek), (Og); anal. C. Bergmann, Ann. d. Phys. u. Chem. **100**, 254 (1857).

106. Cocke County, (Cosby Creek); (Og); R. v. Reichenbach, Pogg. Ann. **94**, 250 (1861).

	107.	108.	109.	110.	111.	112.	113.	
δ . . .	—	—	—	—	7,85	—	7,805	
Fe . . .	92,75	88,45	88,05	61,329	89,59	91,65	85,26	
Ni . . .	6,91	10,31	10,37	6,380	9,12	7,71	13,23	
Co. . .	0,51	0,57	0,68	0,370	0,35	0,44	1,02	
Cu. . .	0,02	0,04	0,04	—	Sp.	—	0,02	
C . . .	—	—	—	0,204	—	—	0,03	
Si . . .	—	0,02	0,02	—	—	—	0,01	
P . . .	0,37	0,19	0,21	0,170	0,04	0,10	0,22	
S . . .	—	0,09	0,08	0,377	—	0,26	0,01	
Versch.	—	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NiO} \quad 1,100 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad 27,890^1) \\ \text{Glühverl.} \quad 2,750 \\ \text{SO}_3 \quad 0,085 \end{array} \right\}$		—	—	Sn Mn Sp.
	100,56	99,67	99,45	100,655	99,10	100,16	99,80	

107. Cocke County, (Cosby Creek), (Og); anal. J. Fahrenheitst, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 373 (1900).

108. Colfax, (Of); anal. S. W. Cramer, Trans. N. J. Acad. Sci. **9**, 197 (1890).

109. Colfax, (Of); anal. L. G. Eakins, Proc. Color. Sci. Soc. 1895.

110. Cookeville, (Og); anal. J. E. Whitfield, Proc. U. St. Nat. Mus. **51**, 325 (1916).¹⁾

111. Coopertown, (Om); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] **31**, 266 (1861).

112. Costilla, (Om); anal. L. G. Eakins, Proc. Color. Sci. Soc. 1895.

113. Cowra, (Of); anal. J. C. H. Mingaye, Rec. Geol. Surv. N.S.W. **7**, 31 (1904).

	114.	115.	116.	117.	118.	119.
δ . . .	7,63	7,725	7,748	—	—	7,4538
Fe . . .	91,57	88,98	89,70	91,469	87,01	85,99
Ni . . .	8,31	10,30	8,76	7,575	11,69	13,44
Co. . .	Sp.	—	1,19	0,550	0,79	0,70
Cu. . .	0,02	—	0,05	0,016	—	0,03
Cr . . .	—	—	—	—	—	0,03
C . . .	Sp.	—	—	0,004	—	0,02
Si . . .	—	—	—	0,001	0,53	—
P . . .	0,07	—	0,33	0,095	0,04	0,06
S . . .	—	—	0,12	0,025	—	—
Cl . . .	—	—	—	—	0,39	0,02
Unlösl.	—	—	—	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad 0,350 \\ \text{Ir} \quad 0,002 \\ \text{Pt} \quad \text{Sp.} \end{array} \right\}$		—
	99,97	99,28	100,15	100,87	100,45	100,29

114. Crow Creek, (Silver Crown), (Og); anal. H. L. Mc Itwain, Am. Journ. [3] **36**, 277 (1888).

¹⁾ Eisenoxyde.

115. Cuernavaca, (Toluca), (Of); anal. J. E. Whitfield, Proc. Acad. Sci. **4**, 79 (1902).
 116. Cuernavaca, (Toluca), (Of); anal. Hildebrand, Mitt. d. nat. Ver. f. Neuvorp.
 u. Rügen **34**, 2 (1902).
 117. Dalton, (Om); anal. J. E. Whitfield, Proc. U. St. Nat. Mus. **51**, 447 (1916).
 118. Deep Springs, (Pl. Me); anal. F. P. Venable, Am. Journ. [3] **40**, 162 (1870).
 119. Deep Springs, (Pl. Me); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**.
 355 (1900).

	120.	121.	122.	123.	124.	125.
δ . .	7,8892	—	—	7,3248	7,67	7,42
Fe . .	86,20	87,40	87,39	89,786	94,02	92,10
Ni . .	14,20	11,93	12,01	9,246	5,43	7 53
Co . .	—	0,60	0,53	0,554	Sp.	Sp.
Cu . .	—	—	—	0,008	—	—
C . .	—	—	—	0,016	—	—
Si . .	—	—	—	0,014	—	—
P . .	—	—	—	0,277	—	0,001
Cl . .	—	—	—	0,096	—	—
Unlös.	—	—	—	{ Mn 0,003 Pt Sp. Ca Sp. Mg Sp. }	0,33	—
Versch.	— Schreibersit	0,07 Schreibersit	0,07	—	—	—
	100,40 ¹⁾	100,00	100,00	100,00	99,78	99,63

120. Dehesa, (Chile), (Off); anal. J. Domeyko, Mineralogia, Santiago 1879.
 121. u. 122. Dehesa, (Chile), (Off); anal. E. Dittler, Tsch. min. Mit. **34**, 272 (1917).
 123. Delegate, (Om); anal. J. C. H. Mingaye, Rec. geol. Surv. N. S. Wales **9**,
 158 (1916).
 124. Denton County, (Om Me); anal. W. P. Riddell, Trans. Acad. St. Louis **1**,
 623 (1860).
 125. Denton County, (Om Me); anal. A. Madelung u. O. Buchner, Meteoriten
 1863, 193.

	126.	127.	128.	128a.	129.	130.	131.
δ . .	7,38	7,609	7,46	—	—	7,782	7,80—7,83
Fe . .	89,51	90,09	94,24	91,76	91,78	96,60	97,50
Ni . .	8,05	} 9,07	5,17	} 7,44	8,35	0,99	2,50
Co . .	1,94		0,37		0,01	2,39	—
Cu . .	—	0,24	Sp.	—	—	—	—
C . .	—	—	—	0,53	—	0,13	—
P . .	—	—	0,14	0,25	Sp.	—	—
S . .	0,45	—	—	—	—	—	—
Unlös.	—	0,66	0,15	—	—	—	—
Versch.	P, Cr, Verl.	0,05	—	Si 0,01	—	—	—
	100,00	100,06	100,07	99,99	100,14	100,11	100,00

126. Descubridora, (Om); anal. P. Murphy, N. H. etc. 1875, 26.
 127. Descubridora, (Om); anal. J. B. Mackintosh, Am. Journ. [3] **33**, 235 (1887).

¹⁾ In einer 50 g-Probe wurde ohne Erfolg auf Sn, Au, V gesucht, Pt 0,0015 gefunden, Cl ist in FeCl₂ und FeCl₃ vorhanden.

128. Duel Hill, (Og); anal. B. S. Burton, Am. Journ. [3] **12**, 439 (1876).
 128a. Dungannon, anal. J. E. Whitfield, Proc. U. S. Nat. Mus. **62**, 18 (1923).
 129. Durango, (Rancho de la Pila), (Om, z. T. Om Me); anal. Janke, Beitr. Abh. natur. Ver. Bremen **8**, 517 (1884).
 130. Durango, (O); anal. J. S. Agraz, Bol. Sociedad Geol. Mexicana 1909, 9. (Nickelgehalt augenscheinlich zu gering gefunden, da oktaedrische Struktur angegeben.)
 131. Elbogen, (Om); anal. M. H. Klaproth, Beitr. Mineralkörper **6**, 306—308 (1815).

	132.	133.	134.	135.	136.	137.
δ . . .	7,76	7,74—7,87	7,78	—	—	—
Fe . . .	87,50	88,23	89,90	94,69	90,51	94,90
Ni . . .	8,75	8,52	8,43	2,47	8,40	4,18
Co . . .	—	1,85	0,76	0,61	1,59	0,33
Cu . . .	—	—	—	—	0,05	—
Cr . . .	Sp.	—	—	0,12	—	—
P . . .	—	—	—	—	0,24	Sp.
S . . .	—	Sp.	—	—	Sp.	0,22
Versch. .	Mn Sp.	{ PNiFe 2,21 Mg 0,28 Mn Sp. }	—	{ Al 0,19 Mg 0,88 }	—	—
Verl. . .	—	—	0,06	—	—	—
	96,25	101,09	99,15	98,96	100,79	99,63

132. Elbogen, (Om) z. T. Om Me; anal. J. F. John, Journ. Chem. Phys. **32**, 253 (1821).
 133. Elbogen, (Om); anal. J. J. Berzelius, Ann. d. Phys. u. Chem. **32**, 135 (1834).
 134. Elbogen, (Om); anal. A. Wehrle, O. Buchner, Meteoriten 1863, 151.
 135. Elbogen, (Om); anal. P. A. v. Holger, O. Buchner, Meteoriten 1863, 151.
 136. Elbogen, (Om); anal. H. N. Stokes, Am. Journ. [3] **1**, 252 (1895).
 137. Forsyth County, (K Me); anal. E. A. Schweinitz, Am. Journ. [4] **1**, 208 (1896).

	138.	139.	140.	141.	142.	143.
δ	7,522	7,699	7,72	—	7,84	8,13
Fe	94,90	92,02	91,90	92,58	94,65	96,04
Ni	} 4,87	} 6,10	} 7,03	6,66	4,82	3,11
Co				0,73	1,07	0,42
Cu				—	0,04	—
Cr	—	—	—	—	0,04	—
C	Sp.	—	—	—	—	—
P	0,23	—	—	0,28	0,23	—
S	Sp.	—	—	—	0,32	—
Unlös. . .	—	1,80	—	0,01	—	0,57
Unbest. . .	—	—	—	—	0,02	—
	100,00	99,92	98,93	100,26	101,19	100,14

138. Fort Duncan, (K H); anal. J. B. Mackintosh, Am. Journ. [3] **32**, 306 (1886).
 139. Fort Duncan, (K H); anal. St. Meunier, C. R. **104**, 872 (1887).
 140. Fort Duncan, (K H); anal. St. Meunier, Bull. soc. d'inst. nat. d'Autun **6**, 17 (1893).
 141. Fort Duncan, (K H); anal. E. Cohen, N. JB. etc. 1889, 227.
 142. Fort Duncan, (K H); anal. O. Hildebrand u. E. Cohen, Meteoritenk. **3** (Stuttgart 1905), 194.
 143. Fort Duncan, (Sancha Estate), (K H); anal. F. A. Genth, Am. Journ. [2] **17**, 239 (1854).

	144.	145.	146.	147.	147a.	148.	149.	150
δ . . .	7,81	7,87	7,69	7,566	—	—	7,1	7,66
Fe . . .	95,82	91,10	90,58	83,85	—	88,76	88,81	87,93
Ni . . .	3,18	8,06	8,53	15,03	7,27	9,86	7,28	11,15
Co . . .	0,35		0,36	—	0,620	0,51	0,17	0,33
Cu . . .	Sp.	—	Sp.	—	—	0,03	—	—
Si . . .	—	Sp.	—	—	Spur	0,04	—	—
P . . .	0,24	—	0,05	—	0,121	0,18	0,12	0,36
S . . .	—	—	—	—	0,11	0,01	—	—
C . . .	—	—	—	—	0,062	—	—	—
Cl . . .	—	—	—	—	0,363	—	—	—
NiO + } FeO + } Fe ₂ O ₃ }	—	—	—	—	19,220	—	—	—
Glühverl.	—	—	—	—	1,650	—	—	—
Versch.	—	Pt Sp.	—	—	—	} Zn 0,03 } Mn Sp.	—	—
	99,59	99,16	99,52	98,88	100,04		99,42	96,38

144. Fort Duncan, (Sancha Estate), (KH); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] 19, 160 (1855).

145. Franceville, (Om); anal. J. M. Davison, Proc. Acad. Sci. Rochester 4, 75 (1902).

146. Frankfort, (Om); anal. J. B. Smith, Am. Journ. [2] 49, 33 (1870).

147. Gay Gulch (ident. mit Klondike [Dawson]); anal. R. A. A. Johnston, Canada Geol. Surv. Min. Bull. Nr. 15 (1915); vgl. auch Skookum.

147a. Glasgow (Kentucky), anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [5] 5, 53 (1923).

148. Glorietta, (Of); anal. L. C. Eakins; Proc. Sci. Soc. Colorado 2, 14 (1885).

149. Glorietta, (Of); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [3] 29, 469 (1885).

150. Glorietta, (Of); anal. J. B. Mackintosh, Am. Journ. [3] 30, 238 (1885).

	151.	152.	153.	154.	155.
δ . . .	—	7,87	—	7,160	7,939
Fe . . .	94,54	88,71	91,59	89,99	88,69
Ni . . .	3,82	10,69	7,11	9,05	10,55
Co . . .	0,40	0,07	0,60	Sp.	0,54
Cu . . .	—	—	Sp.	—	—
Cr . . .	—	—	—	—	0,02
C . . .	—	0,06	—	—	0,02
P . . .	—	0,26	0,08	—	0,02
S . . .	—	0,03	—	Schreibersit 0,68	—
Unlös.	0,12	—	—	Schwefeleisen 0,44	—
Verschied.	—	{ Mg 0,02 Graph. 0,07	—	—	—
Unbest.	—		—	0,12	—
	99,88	99,91	99,50	100,16	99,86

151. Grand Rapids, (Of); anal. F. W. Taylor, Am. Journ. [3] 28, 300 (1884).

152. Grand Rapids, (Of); anal. R. B. Riggs, Am. Journ. [3] 30, 312 (1885).

153. Greenbrier County, (Of Me); anal. L. Fletcher, Min. Mag. 7, 183 (1887).

154. Guatemala Chinautla, (Of); anal. St. Meunier, C. R. 134, 755 (1902).

155. Guffey, (Of Me?); anal. J. C. Booth, H. Garret u. Blair, Am. Mus. Journ. 9, 237 (1909).

	156.	157.	158.	159.	160.	161.
δ . . .	7,67	7,601–7,703	7,288–7,506	7,67	—	7,8225
Fe . . .	92,75	89,78	91,62	91,32	93,33	93,59
Ni . . .	3,15	7,65	7,34	5,88	5,58	5,68
Co . . .	Sp.	1,32	1,01	0,81	0,84	0,66
Cu . . .	—	Sp.	0,04	Sp.	—	0,04
Cr . . .	—	—	0,01	—	—	0,02
C . . .	—	Sp.	0,06	—	—	—
P . . .	—	0,51	0,52	—	—	0,23
S . . .	—	—	0,01	Sp.	—	0,08
Cl . . .	—	—	0,01	—	—	—
Unlös. .	—	—	—	1,04	—	0,03
Versch. .	{Fe ₂ O ₃ } {FeO}	{Sn {SiO ₂	Sp. 0,56	—	—	—
Unbest. .	—	—	—	—	0,94	—
	96,65	99,82	100,62	99,05	100,69	100,43

156. Guilford County, (Om); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [3] 29, 469 (1885).
157. Hammond, (Of Me); anal. D. Fisher u. C. G. Allmendinger, Am. Journ. [3] 34, 383 (1887).

158. Hammond, (Of Me); anal. J. Fahrenheitst, Ann. d. naturh. Hofmus. 15, 356 (1900).

159. Hassi Jekna, (Of?) anal. St. Meunier, C. R. 115, 531 (1892).

160. Hex River, (K H); anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturh. Hofmus. 6, 143 (1891).

161. Hex River, (R H); anal. R. Knauer in E. Cohen, Meteoritenk. 30, 3 (Stuttgart 1905) 225.

	162.	163.	164.	165.	166.	167.	168.
δ . . .	—	7,801	—	—	7,821	7,8606	—
Fe . . .	93,06	94,60	95,20	90,54	87,02	83,24	91,53
Ni . . .	5,35	4,97	4,64	7,70	12,29	15,76	7,14
Co . . .	1,00	0,21	0,40	0,94	0,65	1,07	0,41
Cu . . .	—	—	0,04	—	Sp.	0,01	Sp.
Cr . . .	0,23	—	—	—	—	—	—
C . . .	—	Sp.	—	—	—	—	—
Si . . .	—	—	—	0,04	—	—	—
P . . .	0,31	0,21	0,07	0,13	0,02	0,08	0,44
S . . .	0,08	Sp.	0,13	—	—	Sp.	—
Cl . . .	—	—	—	0,35	—	—	—
Unlös. .	0,08	—	—	—	—	—	—
Versch. .	—	—	{ Mn Sp. } { Sn Sp. }	—	—	—	—
	100,11	99,99	100,48	99,70	99,98	100,16	99,52

162. Hollands Store, (R Me); anal. Zaubitzer, E. Cohen, Meteoritenk. 3 (Stuttgart 1905), 240.

163. Hollands Store, (R Me); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [3] 34, 472 (1887).

164. Hopewell Mounds, (Om); anal. H. W. Nichols, Field Mus. Publ. Geol. Sec. 1, 308 (1902).

165. Hopper, (Henry Co.), (Om); anal. F. P. Venable, Am. Journ. [3] 40, 63 (1890).

166. Howard County, (Kokomo), (Pl); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [3] 7, 392 (1874).

167. Howard County, (Kokomo), (Pl); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. **13**, 118 (1898).

168. Ilimaë, (Om); anal. E. Ludwig, Denkschrift Akad. Wien. [1] **31**, 194 (1871).

	169.	170.	171.	172.	173.	174.
δ . . .	7,7	7,8329	7,95	7,925	7,8334	—
Fe . . .	92,51	86,77	93,59	83,83	83,49	93,75
Ni . . .	6,70	12,67	5,56	15,86	15,41	5,51
Co . . .	0,16	0,81	0,53	0,19	0,94	0,52
Cu . . .	—	0,02	Sp.	—	0,02	—
Cr . . .	—	0,01	—	—	Sp.	—
C . . .	0,01	—	—	—	0,03	—
Si . . .	Sp.	—	Sp.	—	—	—
P . . .	0,62	0,08	0,27	0,05	0,07	0,20
S . . .	—	Sp.	0,01	—	0,02	0,06
Unlösl. . .	—	—	—	0,07	—	—
	100,00	100,36	99,96	100,00	99,98	100,04

169. Illinois Gulch, (Of Me); anal. Mariner u. Hoskins, Am. Journ. [4] **9**, 201 (1900).

170. Illinois Gulch, (Of Me); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 353 (1900).

171. Indian Valley, (Floyd County), (k KH); anal. L. G. Eakins, Am. Journ. [3] **43**, 424 (1892).

172. Iquique, (Pl); anal. C. Rammelsberg, Festschr. Ges. d. Naturfreunde, Berlin 1873, 37.

173. Iquique, (Pl); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. **13**, 153 (1898).

174. Iredell, (KH); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [4] **8**, 415 (1899).

	175.	176.	177.	178.	179.
δ . . .	7,65	—	—	—	7,344
Fe . . .	94,98	91,12	92,68	90,24	91,56
Ni . . .	4,52	6,92	7,43	9,75	8,31
Co . . .	—	1,73	0,66	—	—
Cu . . .	—	—	—	Sp.	—
Cr . . .	—	—	0,01	—	—
C . . .	0,10	—	0,03	—	—
P . . .	0,07	—	—	0,05	0,13
	99,67	99,77	100,81	100,04	100,00

175. Ivanpah, (Om); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [3] **19**, 381 (1880).

176. Ivanpah, (Om); anal. O. Koestler, Ann. d. naturh. Hofmus. **6**, 145 (1891).

177. Ivanpah, (Om); anal. E. Manteuffel, Ann. d. naturh. Hofmus. **6**, 149 (1892).

178. Jamestown, (Of); anal. O. W. Huntington, Proc. Amer. Acad. [2] **17**, 229 (1890).

179. Jenny's Creek, (Og); anal. J. B. Mackintosh, Am. Journ. [3] **31**, 147 (1886).

	180.	181.	182.	183.
δ . . .	—	7,863–7,958	—	—
Fe . . .	91,12	90,45	91,22	91,67
Ni . . .	7,82	8,80	} Diff. 8,62	7,53
Co . . .	0,43	0,54		0,99
Cu . . .	Sp.	Sp.	—	—
C . . .	—	Sp.	—	—
P . . .	0,08	0,26	0,16	Sp.
	99,45	100,05	100,00	100,19

180. Jewell Hill, (Of); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] **30**, 240 (1860).
 181. Joels Eisen, (Om); anal. L. Fletcher, Min. Mag. **8**, 264 (1889).
 182. Joe Wright, (Independence County), (Of); anal. J. B. Mackintosh, Am. Journ. [3] **31**, 462 (1886).
 183. Joe Wright, (Independence County) (Of); anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturh. Hofmus. **6**, 158 (1891).

	184.	185.	186.	187.	188.	189.
δ . . .	—	7,544	7,66	6,63–7,94	7,60	7,71
Fe . . .	92,03	78,90	85,61	81,20	81,30	82,77
Ni . . .	7,00	15,28	12,27	15,09	15,23	14,32
Co . . .	0,62	1,00	0,89	2,56	2,01	2,52
Cu . . .	—	—	—	Sp.	Sp.	Sp.
P . . .	0,21	—	—	0,09	0,08	0,26
S . . .	—	—	—	Sp.	Sp.	—
Unlös. . .	—	—	—	0,95		
Versch. . .	—	{ Ca 1,41 Al 0,16 Mg 0,15 Mn 1,76 Graphit 1,34 }	—	Sn Sp.	{ P Ni Fe 0,88 Sn Sp.	— —
	99,86	100,00	98,77	99,89	99,50	99,87

184. Juncal, (Om); anal. A. A. Damour, C. R. **66**, 569 (1868).
 185. Kapeisen, (Pl); anal. V. Holger, Z. f. Phys. u. Math. **8**, 279 (1830).
 186. Kapeisen, (Pl); anal. A. Wehrle, Z. f. Phys. u. Math. [2] **3**, 222 (1835).
 187. Kapeisen, (Pl); anal. E. Uricoecher, Ann. d. Chem. u. Pharm. **41**, 252 (1854).
 188. Kapeisen, (Pl); anal. M. Böcking. Ann. d. Chem. u. Pharm. **46**, 243 (1855).
 189. Kapeisen, (Pl); anal. H. Baumhauer u. Seelheim, Arch. Néerland. **2**, 376 (1867).

	190.	190a.	191.	192.	193.	194.	195.	196.
δ . . .	7,8543	—	7,48–7,50	—	—	7,63	7,7876	7,8084
Fe . . .	82,87	90,79	89,47	92,65	91,59	92,38	91,21	92,20
Ni . . .	15,67	8,27	7,72	5,64	7,65	6,98	8,01	7,30
Co . . .	0,95	0,68	0,25	0,78	0,84	0,50	0,63	0,67
Cu . . .	0,03	0,03	—	0,03	Sp.	0,02	0,02	0,03
Cr . . .	0,04	—	—	0,01	—	—	—	—
C . . .	0,03	—	—	1,62	0,12	—	0,03	0,08
Si . . .	—	—	0,60	—	—	0,01	—	—
P . . .	0,09	0,24	0,09	0,34	Sp.	0,10	0,22	0,19
S . . .	—	Sp.	0,40	0,03	Sp.	0,01	Sp.	0,03
Cl . . .	0,01	—	Sp.	0,01	—	—	0,05	0,03
Versch. . .	—	Unl. 0,03	1,19	—	—	—	—	—
	99,69	100,04	99,72	101,11	100,20	100,10	100,17	100,53

190. Kapeisen, (Pl); anal. J. Fahrenheitst, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 87 (1900).
 190a. Karee Kloof, anal. G. T. Prior. Min. Mag. **20**, 134 (1923).
 191. Karthago, (Do); anal. E. Boričky, N. H. etc. 1866, 808.
 192. Kendall County, (k K H); anal. Scherer, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 387 (1900).
 193. Kenton County, (Om); anal. J. M. Davison, Am. Journ. [3] **44**, 164 (1892).

194. Kingston, (Om); anal. E. O. Hovey, Ann. acad. New York, **22**, 335 (1912).
 195. Kokstad, (Om K); anal. J. Fahrenhorst, Ann. South. Afr. Mus. **2**, 14 (1900).
 196. Kokstad, (Matatiela), (Om K); anal. J. Fahrenhorst, Ann. Sonth. Afr. Mus. **2**, 1 (1900).

	197.	198.	199.	200.	201.	202.	203.	
δ	7,43	7,64	7,89	—	—	—	7,79	
Fe	92,50	89,63	91,21	91,92	85,33	85,04	90,90	
Ni	5,90	9,83	7,81	7,61	13,34	8,12	8,50	
Co	Sp.	—	0,25	0,62	0,87	3,59	0,665	
Cu	—	—	Sp.	0,01	—	—	0,002	
Cr	Sp.	—	—	0,02	Sp.	—	—	
C	—	0,12	—	—	—	—	—	
Si	0,90	—	—	—	0,16	0,01	—	
P	—	—	0,05	0,03	Sp.	—	—	
S	—	—	—	0,02	—	—	—	
Unlös. u. Verl.	—	0,42	—	—	—	{ Ca 1,63 Al 0,77 Mn 0,61 Mg 0,23	—	
Verschied. . .	—	—	—	—	—		—	
	99,30	100,00	99,32	100,23	99,70		100,00	100,07

197. La Caille, (Om Me); anal. L. E. Rivot, Ann. Min. [5] **6**, 554 (1854).
 198. La Caille, (Om Me); anal. J. B. Boussingault, C. R. **74**, 1287 (1872).
 199. Lagrange, (Of); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] **31**, 265 (1861).
 200. Lagrange, (Of); anal. O. Bürger, E. Cohen, Meteoritenk. **3** (Stuttgart 1905), 358.
 201. Laurens County, (Of); anal. J. B. Mackintosh, Am. Journ. [3] **31**, 463 (1886).
 202. Lenarto, (Om); anal. P. A. v. Holger, Beitr. in Ett. Zeitschr. f. Phys. u. Math. **7**, 2, 129 (1830).
 203. Lenarto, (Om); anal. A. Wehrle, Rammelsberg Handwörterb. (Berlin 1841), 423.

	204.	205.	206.	207.	208.	209.
δ	7,73	7,98	7,73	70,0–7,405	—	—
Fe	90,15	90,88	91,50	92,42	93,00	93,15
Ni	6,55	8,45	8,58	6,08	5,74	5,51
Co	0,50	0,67	—	0,93	0,52	0,76
Cu	0,08	—	Sp.	—	Sp.	0,01
P	—	—	—	Sp.	0,36	0,45
S	0,48	—	—	—	Sp.	0,01
Cl	—	—	—	—	Sp.	—
Unlös. . . .	1,23	—	0,30	0,26	—	0,09
Verschied. .	{ Mn 0,15 Sn 0,08 }	—	—	Sn Sp.	—	{ Cr 0,01 C 0,01
		99,22	100,00	100,38	99,69	

204. Lenarto, (Om); anal. W. S. Clark, Metallic Meteorites, 1852, 40.
 205. Lenarto, (Om); anal. A. Wehrle, ebenda.
 206. Lenarto, (Om); anal. A. J. Boussingault, C. R. **74**, 1288 (1872).
 207. Lexington County, (Og); anal. C. U. Shepard jr., Am. Journ. [3] **21**, 119 (1884).
 208. Lick Creek, (K H); anal. J. L. Smith u. J. B. Mackintosh, Am. Journ. **3**, 20, 324 (1880).

209. Lime Creek, (Clairborne), (K H); anal. Dr. Scherer, Ann. d. naturh. Hofmus. **9**, 114 (1894).

	210.	211.	212.	213.	214.	215.
δ	5,75–6,00–6,50	6,82	—	—	7,4727	7,52
Fe	66,56	83,57	65,03	84,56	83,13	94,88
Ni	24,71	12,67	29,99	14,95	16,32	5,69
Co	—	—	1,48	0,33	0,76	—
Cu	—	—	—	—	0,02	—
C	—	—	—	Sp.	0,11	—
P	—	—	0,19	Sp.	0,23	—
S	4,00	—	—	0,12	0,02	—
Cl	1,48	0,91	—	—	—	—
Verschied. . .	{ Cr u. Mn	3,24	FeS ₂ 2,39	—	—	—
Verl. . . .		—	0,46	—	—	—
	99,99	100,00	96,69	99,96	100,59	100,57

210. Lime Creek, (Clairborne), (K H); anal. C. T. Jackson, Am. Journ. [1] **34**, 335 (1838).

211. Lime Creek, (Clairborne), (K H); anal. A. A. Hayes, Am. Journ. [1] **48**, 153 (1845).

212. Lime Creek, (Clairborne), (K H); anal. R. Knauer, E. Cohen, Meteoritenk. **3** (Stuttgart 1905), 131.

213. Linville, (Pl); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [3] **36**, 276 (1888).

214. Linville, (Pl); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. **13**, 147 (1898).

215. Lockport, (Cambria), (Of); anal. D. Olmsted jr., Am. Journ. [1] **48**, 388 (1845).

	216.	217.	218.	219.	220.	221.
δ	—	—	7,7083	—	—	—
Fe	92,58	89,06	94,30	95,76	91,31	90,12
Ni	5,71	10,65	5,57	3,66	8,17	8,72
Co	—	0,08	0,64	Sp.	0,16	0,32
Cu	Sp.	0,04	Sp.	—	—	Sp.
Cr	—	—	—	Sp.	—	—
C	—	—	0,02	—	0,01	—
Si	—	—	—	—	Sp.	—
P	—	—	0,18	—	0,33	0,10
S	—	0,17	0,05	—	0,01	—
Cl	—	—	0,01	—	—	—
Unlös. . . .	1,40	—	—	0,58	—	—
Verschied. . .	As Sp.	—	—	Ca Sp.	—	—
	99,69	100,00	100,77	100,00	99,99	99,26

216. Lockport (Cambria), (Of); anal. B. Silliman jr. u. T. S. Hunt, Am. Journ. [2] **374** (1846).

217. Lockport (Cambria), (Of); anal. C. Rammelsberg, Ber. Akad. Berlin 1870, 444.

218. Locust Grove, (K Me); anal. O. Sjöström, Ber. Akad. Berlin 1897, 76.

219. Losttown, (Om Me); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] **47**, 234 (1869).

220. Luis Lopez, (Om); anal. Mariner u. Hoskins, Am. Journ. [4] **9**, 284 (1900).

221. Marshall County (Om Me); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] **30**, 240 (1860).

	222.	223.	224.	225.	226.	227.
δ	—	7,8084	—	—	7,83	7,84
Fe	89,68	92,20	91,26	92,38	91,35	95,01
Ni	9,20	7,30	7,84	7,33	7,89	4,22
Co	0,33	0,67	0,65	0,61	0,56	0,51
Cu	0,04	0,03	—	0,02	Sp.	Sp.
Cr	Sp.	—	—	—	Sp.	—
C	—	0,08	—	—	0,07	—
Si	—	—	—	—	0,14	—
P	0,16	0,19	0,30	0,08	0,22	0,08
S	0,12	0,03	—	0,07	—	—
Cl	—	0,03	—	—	—	—
Unlös. . .	—	—	—	0,02	—	—
Verschied. .	—	—	—	—	Sn Sp.	—
	99,43	100,53	100,05	100,51	100,13	99,82

222. Mart, (Of); anal. J. B. Mackintosh, Am. Journ. [3] **31**, 463 (1886).

223. Matatiela, (Om); anal. J. Fahrenhorst, Ann. S. Afric. Mus. **2**, 17 (1900).

224. Mazapil, (Om); anal. J. B. Mackintosh, Am. Journ. [3] **33**, 225 (1887).

225. Merceditas, (Om); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 380 (1900).

226. Moonbi, (Of); anal. J. C. H. Mingaye, Journ. Roy. Soc. N. S. W. **27**, 82 (1893).

227. Morito, (Om Me); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [3] **2**, 335 (1871).

	228.	229.	230.	231.	232.
δ	7,8543	7,893	—	—	7,86
Fe	79,67	91,10	92,76	91,73	89,500
Ni	18,77	8,02	7,10	6,59	9,450
Co	1,18	0,69	0,31	0,69	0,625
Cu	0,06	0,01	—	—	0,013
Cr	0,06	0,01	—	—	—
C	—	—	—	0,51	0,017
P	0,18	0,05	—	0,12	0,316
S	0,27	—	—	0,12	0,005
Verschied. .	—	—	—	—	Si 0,005
	100,19	99,88	100,17	99,76	99,931

228. Morradal, (Pl); anal. O. Sjöström, Vidensk. Selsk. Skrifter [1] **7**.

229. Mounionalusta, (Of); anal. R. Mauzelius, Bull. Geol. Inst. Upsala **9**, 229 (1910).

230. Mount Ayliff, (Og); anal. M. Dittrich; C u. Cu nicht geprüft.

231. Mount Ayliff, (Og); anal. G. T. Prior, Min. Mag. **19**, 163 (1921).

232. Mount Edith, (Of); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. **37**, 391 (1914)

	233.	234.	235.	236.	237
δ	7,904	—	—	7,8408	7,8408
Fe	90,77	93,80	—	91,07	92,29
Ni	8,83	4,81	—	8,18	7,77
Co	0,55	0,51	—	0,63	0,57
Cu	Sp.	0,005	0,008	0,03	—
Cr	—	—	0,006	0,02	—
C	—	—	—	0,01	—
P	0,10	0,19	—	0,06	0,06
S	—	0,01	—	0,04	—
Cl	—	—	0,255	—	—
Verschied. .	—	—	{ Pt Sp. Mn 0,075	—	{ Cu, C, Cr, S, Cl } 0,10
	100,25	99,33	100,04	—	100,79

233. Mount Hicks (Mantos Blancos), (Of); anal. L. Fletcher, Min. Mag. 8, 258 (1889).
 234. Mount Joy, (KO); anal. L. G. Eakins, Am. Journ. [3] 44, 416 (1892).
 235. Mount Joy, (Ogg); Zahlen bestimmt von J. E. Whithfield, Mem. Nat. Acad. 14, 7 (1916); auf V, Mo, W, Au, Ag, Pb, Sn mit negativem Erfolg geprüft.
 236. Mukerop (Bethany), (Of); anal. J. F. Fahrenhorst, Ann. South. Afr. Mus. 2, 28 (1900).
 237. Mukerop (Bethany), (Of Me); anal. J. F. Fahrenhorst, ebenda.

	238.	239.	240.	241.	242.	243.
δ . . .	—	7,783	7,45	—	7,4	—
Fe . . .	90,96	91,37	93,90	92,06	90,31	87,96
Ni . . .	8,19	7,97	6,70	7,79	8,23	10,99
Co . . .	0,46	0,50	—	0,69	1,36	0,88
Cu . . .	0,04	0,02	—	0,03	—	0,08
Cr . . .	—	0,04	—	0,01	—	0,03
C . . .	0,02	0,05	—	—	0,01	—
Si . . .	—	—	—	—	Sp.	—
P . . .	0,18	0,03	Sp.	0,05	0,09	0,17
S . . .	Sp.	0,02	Sp.	0,10	Sp.	0,21
Cl . . .	0,01	—	—	—	—	—
Unlös. . .	0,01	—	—	—	—	—
Verschied. .	—	—	{ K ₂ O Sp.	—	—	—
			{ Sn Sp.	—	—	—
	99,87	100,00	100,00	100,73	100,00	100,32

238. Mukerop (Bethany), (Of); anal. O. Hildebrand, JB. d. Ver. f. vaterländ. Naturk. Württemb. 58, 292 (1902).
 239. Mukerop (Bethany), (Of); anal. i. Laboratorium Krupp, ebenda.
 240. Mukerop (Löwenfluß), (Of); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] 15, 1 (1853).
 241. Mukerop (Löwenfluß), (Of); anal. O. Sjöström u. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. 12, 43 (1897).
 242. Mungindi, (Of); anal. Mariner u. Hoskins, Am. Journ. [4] 5, 139 (1898).
 243. Mungindi, (Of); anal. R. Knauer, E. Cohen, Meteoritenk. 3 (Stuttgart 1905), 269.

	244.	245.	246.	247.	248.	249.
δ . . .	—	7,7642	7,57	7,73	7,74	7,8613
Fe . . .	96,00	93,93	88,60	94,29	90,76	92,61
Ni . . .	2,40	5,52	9,74	7,19	7,61	6,20
Co . . .	—	0,61	0,47	0,60	0,89	0,49
Cu . . .	—	0,02	0,01	—	Sp.	Sp.
C . . .	—	0,04	—	—	—	—
Si . . .	—	—	—	—	—	0,25
P . . .	—	0,34	0,43	—	Sp.	0,02
S . . .	—	—	Sp.	Sp.	—	0,05
Cl . . .	—	0,06	—	—	—	—
Unlös. . .	—	—	0,72	—	0,05	—
Verschied. .	—	—	0,01	{ Ca 0,35	—	—
				{ Mg 0,65	—	—
Unbest.	1,60	—	—	—	—	—
	100,00	100,52	99,98	103,08	99,31	99,62

244. Murfreesboro, (Om Me); anal. G. Troost, Am. Journ. [2] 5, 351 (1848).
 245. Murphi, (KH); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. 15, 368 (1900).
 Doelter, Handb. d. Mineralchemie. Bd. III. 2. 38

246. Narraburra Creek, (K O); anal. A. Liversidge, Proc. Roy. Soc. N. S. W. **37**, 240 (1903).
 247. Nebraska (Fort Pierre), (Om Me); anal. H. A. Prout, Trans. Acad. St. Louis **1**, 711 (1860).
 248. Nebraska (Fort Pierre), (Om Me); anal. A. Madelung, Büchner Meteoriten 1863, 197.
 249. Nedagolla, (K Me); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. **12**, 121 (1897).

	250.	251.	252.	253.	254.	255.
δ	7,89	—	—	6,21	7,8241	6,6722
Fe	91,04	93,10	94,50	93,04	94,33	89,28
Ni	7,40	6,11	5,31	6,16	5,48	9,26
Co	0,66	0,41	—	—	0,71	0,60
Cu	Sp.	Sp.	—	—	—	0,04
Cr	—	—	—	—	—	0,11
C	—	—	—	—	—	0,04
P	0,10	0,05	—	0,22	0,29	0,05
S	Sp.	—	—	—	—	0,77
Unlös.	—	—	—	—	—	0,24
Verschied.	—	—	—	—	—	{ Cl 0,01 Chromit 0,09
Unbest.	0,59	—	—	—	—	—
	99,79	99,67	99,81	99,42	100,81	100,49

250. Nejed, (Om); anal. L. Fletcher, Min. Mag. **7**, 179 (1887).
 251. Nelson County (K O); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] **30**, 240 (1860).
 252. Nenntmannsdorf, (k K H); anal. G. E. Lichtenberger, Sitzber. Iris Dresden 1873, 4.
 253. Nenntmannsdorf, (k K H); anal. E. Geinitz, N. JB. Min. etc. 1876, 609.
 254. Nenntmannsdorf, (k K H); anal. E. Cohen, Ann. d. naturh. Hofmus. **12**, 42 (1897).
 255. N. Goureyma, (k Of); anal. E. Cohen, Mitt. Nat. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen **33**, 14 (1901).

	256.	257.	258.	259.	260.	261.
δ	7,31	7,12	—	7,79	7,58	7,12
Fe	91,99	92,67	89,28	93,57	86,86	90,95
Ni	7,15	7,37	10,68	5,79	9,92	} 8,01
Co	Sp.	0,13	0,00	0,41	0,74	
Cu	—	—	—	Sp.	—	—
C	—	—	0,030	0,01	—	—
Si	—	—	0,004	—	—	—
P	—	—	0,057	0,13	0,07	0,64
S	—	—	Sp.	Sp.	0,55	—
Cl	—	—	—	Sp.	—	—
Unlös.	—	—	—	—	0,97	—
Versch. { FeS 0,05 Graphit etc. 0,17	—	—	{ Pt Sp. Cl Sp. Al Sp. Mg Sp.	Mg 0,09	—	—
	99,36	100,17	100,051	100,00	99,21	99,60

256. N. Goureyma, (k Of); anal. St. Meunier, C. R. **132**, 444 (1901).
 257. Niagara, (Og); anal. J. M. Davison, Journ. Geol. **10**, 518 (1902).
 258. N. Khandla, (Of); anal. G. S. Stanley, South. Afr. Journ. Sci. **10**, Nr. 5 (1914).

259. Nuleri, (K O); anal. E. S. Simpson, Westaustral. Geol. Surv. Bull. **26**, 24 (1907).

260. Oaxaca (Misteca), (Om Me); anal. C. Bergemann, Pogg. Ann. **100**, 246 (1857).

261. Obernkirchen (Bückeberg), (Of); anal. Wöhler u. W. Wicke, Götting. Nach. 1863, 364.

	262.	263.	264.	265.	266.	267.	268.	268a.	269.
δ	—	—	7,98	6,854	—	—	—	—	7,886
Fe	92,45	90,69	94,85	37,69	37,24	90,48	90,79	89,89	93,26
Ni	7,55	7,25	4,44	59,69	62,01	} 8,94	7,66	7,65	6,34
Co	0,83	0,74	0,48	0,40	0,72		0,57	0,45	0,50
Cu	0,02	0,02	Sp.	0,90	0,28	—	—	Sp.	Sp.
Cr	0,01	Sp.	—	—	—	Sp.	—	—	—
C	0,01	0,35	—	—	—	—	—	—	—
P	0,12	0,23	0,23	0,10	0,15	—	0,27	0,007	0,23
S	0,01	0,03	—	—	—	—	0,07	0,122	—
Cl	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—
Unlösl.	—	—	—	Si 0,12	—	—	—	—	—
Versch. {	—	Pt fehlt	—	Al 0,12	—	Chladn. 0,56	—	—	—
	—	Mn fehlt	—	Ca 0,09	—	Schreib. 0,02	—	—	—
	101,02	99,31	100,00	99,19	100,40	100,00	99,36	—	100,34

262. Obernkirchen (Bückeberg), (Of); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 367 (1900).

263. Odessa, (Og); anal. E. V. Shannon, Am. Journ. Sci. [4] **3**, 335 (1922).

264. Okano, (K H); anal. M. Chikashige u. T. Hiki, Mem. College Sci., Kyoto Imp. Univ. **5**, Nr. 1 (1912).

265. Oktibbeha, Meteoritencharakter zweifelhaft; anal. W. J. Taylor, Am. Journ. [2] **24**, 294 (1857).

266. Oktibbeha, Meteoritencharakter zweifelhaft; anal. E. Cohen, Ann. d. naturh. Hofmus. **7**, 146 (1892).

267. Orange River, (Om); anal. L. Fletchér, Min. Mag. **7**, 179 (1887).

268. Oscuro Mountains, (k Om); anal. R. C. Hiller, Proc. Sci. Soc. Colorado 1897.

268a. Owens Valley; anal. S. R. Brinkley, Mem. Nat. Ac. Sci. **19**, 5 (1922). Zusammensetzung des im HCl löslichen Anteiles (98.119%); die Reaktionen auf Pt, As, Sb, Sn, Au, Ag, Pb, Hg, Cd, Bi, Se, Te, Mo, Al, Zr, Ti, Zn, Mn, Cr, Va, U, Wo, Alkalien und alkalische Erden fielen negativ aus.

269. Paulding, (Om); anal. W. M. Thornton, Am. Journ. [4] **36**, 165 (1913).

	270.	271.	272.		
δ	7,61	—	7,76		
Fe	89,015	94,36	97,29		
Ni	9,660	3,72	2,07		
Co	0,545	0,25	—		
Cu	0,025	0,29	—		
P	0,365	0,27	—		
S	0,002	—	—		
Verschiedenes {	C	0,015	Mn	0,01	—
	Si	0,003	MgO	Sp.	—
	FeO	0,370	FeO	Sp.	—
	Pt, Ir, Pa, Ru	Sp.	Al ₂ O ₃ , Pt	Sp.	—
			SiO ₂	0,81	—
	100,00	99,71 ¹⁾	99,36		

1) Ausschließlich 22,5% S.

270. Perryville, (Of); anal. J. E. Whitfield, Proc. U. St. Nat. Min. **43**, 595 (1912); bemerkenswert durch den Nachweis von 0,014 g Ru in 160 g des Eisens.

271. Persimmon Creek, (K Of); anal. W. Tassin, Smith. Inst. Nat. Mus. Proc. Washington **27**, 955 (1904).

272. Petropawlowsk, (Om); anal. Sokolowsky, Arch.-Kunde Rußl. I, 317 (1841).

	273.	274.	275.	276.
δ	—	7,23	—	—
Fe	93,57	91,50	92,81	93,38
Ni	6,98	6,67	4,66	5,89
Co	—	0,45	0,39	1,24
Cu	—	Sp.	0,03	0,05
Cr	—	—	—	0,02
P	—	—	0,25	0,15
S	—	0,02	0,04	0,07
Verschied.	—	{ Sn 0,04 Si 1,40 Mn 0,05	—	Chromit 0,07
	100,55	100,13	98,82	100,87

273. Petropawlowsk, (Om); anal. Iwanow, Arch.-Kunde Rußl. I, 723 (1841).

274. Pitts, (Og); anal. E. Everhart, Am. Journ. Sci. [5], **3**, 215, 1922.

275. Pittsburg, (K O); anal. F. A. Genth, Am. Journ. [3] **12**, 42 (1876).

276. Pittsburg, (KO); anal. O. Hildebrand, Mitt. f. Neuvorpommern u. Rügen **35**, 4 (1903).

	277.	278.	279.	280.	281.	282.
δ	—	7,952	7,952	7,48	7,83	—
Fe	88,67	91,74	91,74	96,71	94,36	88,60
Ni	8,55	6,53	7,08	2,86	5,37	11,20
Co	0,66	—	—	—	—	—
Cu	0,24	—	—	—	—	0,004
C	—	—	—	—	—	Sp.
Si	—	—	—	—	—	0,20
P	1,25	0,01	0,01	—	—	—
S	0,07	—	—	—	—	—
Verschied.	Graphit 0,11	Sn 0,06	Sn 0,06	—	—	MgO Sp.
	99,55	98,34	98,89	99,57	99,73	100,00

277. Plymouth, (Om); anal. J. M. Davison, Am. Journ. [3] **49**, 53 (1895).

278. Ponca Creek, (K H); anal. C. T. Jackson, Am. Journ. [2] **36**, 261 (1863).

279. Ponca Creek, (K H); anal. C. T. Jackson, ebenda.

280. Prambanan, (Of Me); anal. M. Van der Boom Mesch, Arch. Neerland. **1**, 468 (1866).

281. Prambanan, (Of Me); anal. E. H. v. Baumhauer, ebenda.

282. Prambanan, (Of Me); anal. Vlaanderen, Natuurk. Tijdschr. v. nederl. Ind. **29**, 298 (1867).

	283.	284.	285.	286.	287.	288.
δ	—	—	—	7,93	7,69	—
Fe	94,72	91,87	93,04	88,67	89,52	90,28
Ni	4,72	6,61	5,99	9,83	8,82	7,89
Co	0,71	0,40	0,33	0,71	Sp.	0,79
Cu	—	—	—	0,04	—	0,07
Cr	—	—	—	—	—	0,17
C	0,03	—	—	0,04	—	—
Si	—	—	—	Sp.	—	—
P	0,18	0,65	0,74	0,17	—	0,11
S	0,02	0,13	0,14	0,09	—	0,25
Unlös.	—	0,04	0,04	—	—	—
Verschied.	—	—	—	—	{ Sn, P, S Mg, Ca 1,66	—
	100,38	99,70	100,28	99,55	100,00	99,56

283. Primitiva, (KH); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. 12, 123 (1897).
 284. Puerta de Arauco, (k Of?); anal. E. H. Ducloux, Rev. d. Mus. de la Plata [2] 15, 84 (1908).
 285. Puerta de Arauca, (k Of?); anal. E. H. Ducloux, ebenda.
 286. Puquios, (Of); anal. L. G. Eakins, Am. Journ. [3] 40, 226 (1890).
 287. Putnam County, (Of); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] 17, 334 (1854).
 288. Putnam County, (Of); anal. R. Knauer u. O. Bürger, E. Cohen, Meteoritenk. 3 (Stuttgart 1905), 345.

	289.	290.	291.	292.	293.	294.	295.
δ	—	—	7,596	7,69	7,59	7,6	7,33—7,77
Fe	87,97	91,63	89,87	88,94	89,54	90,76	92,35
Ni	10,75	7,33	9,54	6,98	9,40	7,87	6,71
Co	1,07	0,73	0,61	0,21	0,98	—	0,25
Cu	0,04	Sp.	0,03	—	0,02	—	Sp.
Cr	—	—	0,01	—	0,02	—	—
C	—	—	0,18	—	0,01	—	—
Si	—	0,02	—	Sp.	—	—	—
P	0,19	0,20	0,06	0,15	0,12	—	0,35.
S	Sp.	—	0,11	0,005	0,02	—	Sp.
Cl	—	—	—	—	0,02	—	—
Versch.	—	—	—	—	Chromit 0,01	—	{ PNiFe 0,37 Silicat 0,08 Sn Sp.
	100,02	99,91	100,41	96,29	100,14	98,63	100,11

289. Quesa, (Of); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. 15, 379 (1900).
 290. Quinn Canyon, (Om); anal. H. W. Nichol's Field Mus. Public. 145, Geol. Ser. 3, 175 (1910).
 291. Rافرüti, (Of Me); anal. E. Cohen u. Hildebrand, Mitt. Nat. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen 34, 87 (1902).
 292. Ranchito (Bacubirito), (Of); anal. J. E. Whitfield, Proc. Roch. Acad. Sci. 4, 74 (1902).
 293. Ranchito (Bacubirito), (Of); anal. E. Cohen u. Hildebrand, Mitt. Nat. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen 33, 13 (1903).

294. Rasgata, (k O Me); anal. M. de Rivero u. Boussingault, Ann. d. Chem. u. Pharm. **25**, 442 (1824).

295. Rasgata, (k Om); anal. F. Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. **82**, 243 (1852).

	296.	297.	298.	299.	300.	301.
δ	7,654	7,54	7,40–7,82	7,6	—	—
Fe	92,81	90,02	90,91	89,39	88,85	86,95
Ni	6,70	9,67	8,46	8,18	9,07	11,27
Co	0,64	—	—	—	0,34	1,20
Cu	0,01	—	—	—	—	0,01
Cr	Sp.	—	—	—	—	0,03
C	0,19	—	—	—	—	—
P	0,28	—	—	—	0,27	0,25
S	0,08	—	—	—	0,75	0,01
Unlös. . .	—	—	0,50	—	—	0,07
Verl. . . .	—	0,31	—	—	—	—
	100,71	100,00	99,87	97,57	99,28	99,79

296. Rasgata, (k O Me); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. **13**, 143 (1898).

297. Red River, (Om); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [1] **16**, 217 (1829).

298. Red River, (Om); anal. B. Silliman jr. u. F. S. Hunt, Am. Journ. [2] **2**, 372 (1846).

299. Reed City, (Om Me); anal. J. E. Whitfield, Journ. Geol. **11**, 233 (1903).

300. Rhine Valley, (Om); anal. W. S. Chapman, Ann. Rep. South.-Austr. Sch. Miner. 1900, 227.

301. Rodeo, (Of Me); anal. O. Bürger, E. Cohen, Meteoritenk. **3** (Stuttgart 1905), 299.

	302.	303.	304.	305.	306.	307.	308.	
δ	—	—	—	—	7,01–7,10	—	—	
Fe	89,84	90,91	91,05	91,25	96,00	90,95	90,65	
Ni	8,70	8,33	} 9,08	8,58	3,12	6,01	8,55	
Co	0,28	0,06		0,37	—	Sp.	0,50	
Cu	0,07	—	Sp.	Sp.	—	—	0,02	
Cr	—	—	—	—	—	Sp.	—	
C	0,09	Sp.	—	—	—	—	0,02	
Si	—	0,01	—	—	—	—	—	
P	0,80	0,16	—	—	—	—	0,23	
S	0,02	Sp.	—	—	—	—	0,02	
Unlös. . .	—	—	—	—	—	2,35	—	
Versch. . .	—	Mn Sp.	—	—	—	Schreibersit 0,50	{ Si — Pt — Pd — Ir — Ru —	
	99,80	99,47	100,13	100,20	99,12	99,81		99,99

302. Rodeo, (Of Me); anal. H. W. Nichols, Publ. Fjeld Mus. Geol. Ser. **3**, 4 (1905).

303. Roebourne, (Om R); anal. Mariner u. Hoskins, Am. Journ. [3] **5**, 136 (1898).

304. Rowton, (Om); anal. W. Flight, Philos. Trans. 1882, 894.

305. Rowton, (Om); anal. W. Flight, ebenda.

306. Ruffs Mountain, (Om k); anal. C. U. Shepard, Proc. Amer. Assoc. of Sci. 3, 152 (1850).

307. Ruffs Mountain, (Om k); anal. M. Boeking, N. JB. Min. etc. 1856, 51.

308. Ruffs Mountain, (Om k); anal. J. E. Whitfield, Mem. Nat. Acad. Sci. Washington XIV, mem. 4 (1919).

	309.	310.	311.	312.	313.	314.
δ . . .	7,72	7,692	7,7	7,02-7,11	7,746	—
Fe . . .	90,61	90,65	91,39	92,10	92,68	91,58
Ni . . .	7,84	7,87	7,86	2,60	6,97	7,98
Co . . .	0,78	0,01	0,52	Sp.	0,52	0,29
Cu . . .	Sp.	—	—	—	0,02	—
C . . .	—	—	—	Sp.	—	—
Si . . .	—	—	—	Sp.	—	0,02
P . . .	0,02	—	—	Sp.	0,34	0,20
S . . .	—	—	—	—	0,01	Sp.
Cl . . .	—	—	—	—	0,03	—
Unlösl.	— { Schreibersit } Si Cr		0,95	—	0,01	—
Versch.	—	Sn 0,02	—	Schreibersit 5,00	—	—
	99,25	99,50	99,77	99,70	100,58	100,07

309. Russel Gulch, (Of); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] 42, 218 (1866).

310. Russel Gulch, (Of); anal. C. T. Jackson, Am. Journ. [2] 47, 281 (1867).

311. Sacramento Mount. (Om); anal. Mariner u. Hoskins, Am. Journ. [4] 5, 272 (1898).

312. Saint Francois County (Südöstl. Missouri), (Og); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] 47, 233 (1869).

313. Saint Francois County (Südöstl. Missouri), (Og); anal. J. Fahrenheit, Ann. d. naturh. Hofmus. 15, 371 (1900).

314. Saint Genevieve County, (Of); anal. J. E. Whitfield, Proc. Roch. Acad. Sci. 4, 65 (1901).

	315.	316.	317.
δ	—	7,6648	7,794
Fe	90,74	90,89	83,800
Ni	9,36	8,70	9,160
Co	—	0,85	0,640
Cu	—	0,04	0,016
C	—	0,02	0,100
Si	—	—	0,009
P	—	0,34	—
S	Sp.	Sp.	0,056
Unlösl.	0,26	—	—
Verschied.	Mg, Na	Sp.	Schreibersit 6,194
	100,36	100,84	99,975

315. Salt River, (Off); anal. W. H. Brewer, Proc. Amer. Assoc. Adrenc. of Sci. 4, 36 (1851).

316. Salt River, (Of); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 76 (1900).
 317. Sams Valley, (Of?); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. **39**, 80 (1915).

	318.	319.	320.	321.	322.
δ	—	—	7,8593	7,83	7,7687
Fe	89,357	91,96	73,72	93,38	93,36
Ni	9,762	7,86	25,60	5,89	5,46
Co	0,682	Sp.	1,00	0,39	0,87
Cu	0,017	0,04	—	—	0,03
C	0,106	Sp.	—	—	—
Si	0,009	0,01	—	—	—
P	—	0,10	0,18	0,23	0,16
S	0,059	0,03	—	—	0,15
Verschied. . .	—	Mn Sp.	—	—	—
	99,992	100,00	100,50	99,89	100,03

318. Sams Valley, (Of?); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. **39**, 80 (1915); Zusammensetzung ausschließlich Schreibersit.

319. San Angelo, (Om); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [4] **3**, 66 (1897).

320. San Cristobal (Tä Pl); anal. R. Knauer, Sitzber. Berliner Ak. 1899, 607.

321. San Francisco del Mezquital, (K Me); anal. A. A. Damour, C. R. **66**, 573 (1868).

322. San Francisco del Mezquital, (K Me); anal. J. Fahrenhorst, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 365 (1900).

	323.	324.	325.	326.	327.	328.
δ	7,30–7,60	7,6896	7,783	—	7,77	7,848
Fe	91,46	92,30	89,39	95,94	93,18	94,32
Ni	7,72	6,52	} 8,27	2,66	5,77	5,01
Co	—	0,78		—	1,05	Sp.
Cu	—	0,02	Sp.	—	—	—
Cr	—	Sp.	—	—	—	—
C	—	0,18	—	—	—	0,12
Si	—	—	—	0,02	—	—
P	—	0,36	0,26	—	—	0,16
S	—	0,04	—	—	—	0,34
Unlös.	0,28	—	—	—	0,10	—
Verschied. . .	—	—	—	{ Sn 0,02 PNiFe 1,32	—	—
	99,46	100,20	97,92	99,96	100,10	99,95

323. Santa Rosa (Marktplatz), (k Of); anal. M. de Rivero u. Boussingault, Ann. d. Phys. u. Chem. **25**, 434 (1824).

324. Santa Rosa, (k Of); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. **14**, 138 (1899).

325. São Julião, (K O); anal. C. v. Bonhorst, N. JB. Min. etc. 1888, 372.

326. Sarepta, (Og); anal. J. Auerbach, Sitzber. Wiener Ak. [2] **49**, 497 (1864).

327. Schwetz, (O M); anal. C. Rammelsberg, Ann. d. Phys. u. Chem. **84**, 153 (1851).

328. Scottsville, (K H); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [3] **33**, 500 (1883).

	329.	330.	331.	332.	333.	334.	
δ . . .	—	7,5959	7,63–7,71	7,73	—	7,7752	
Fe . . .	93,14	94,03	90,00	92,33	92,40	94,07	
Ni . . .	5,73	5,33	5,31	6,23	7,60	5,21	
Co . . .	0,99	0,95	0,43	0,67	—	0,77	
Cu . . .	0,10	0,04	0,10	—	—	0,01	
Cr . . .	—	0,02	—	—	Sp.	—	
C . . .	—	—	—	0,52	—	0,01	
Si . . .	—	—	1,16	0,02	—	—	
P . . .	0,15	0,23	—	—	Sp.	0,26	
S . . .	—	0,07	—	—	Sp.	0,04	
Unlösl. .	0,02	0,01	0,83	0,18	—	—	
Versch. .	—	—	Mn 0,91	Cu+Sn 0,05	Mg } Sn }	Sp.	—
	100,13	100,68	98,74	100,00	100,00	100,37	

329. Scottsville, (K H); anal. C. Fischer, N. JB. Min. etc. 1889, 1, 227.
 330. Scottsville, (K H); anal. R. Knauer, E. Coken, Meteoritenk. 3 (Stuttgart 1905), 220.
 331. Seeläsgen, (K O); anal. A. Duflos, Ann. d. Phys. u. Chem. 84, 61 (1848).
 332. Seeläsgen, (K O); anal. C. Rammelsberg, Ann. d. Phys. u. Chem. 74, 443 (1848).
 333. Seneca River, (K O); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [2] 15, 366 (1853).
 334. Senegal (Siratik), (K Me); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. 13, 131 (1898).

	335.	336.	337.	338.	339.	340.	341.
δ . . .	7,863	7,80	7,9053	—	7,8943	7,88	—
Fe . . .	91,28	88,02	80,74	81,48	82,21	89,49	90,84
Ni . . .	8,00	8,88	15,73	17,17	16,69	9,30	8,80
Co . . .	0,44	—	—	0,60	0,65	0,82	Sp.
Cu . . .	Sp.	—	—	—	0,02	0,14	—
Cr . . .	—	—	—	0,02	0,02	—	—
Sn . . .	—	—	0,01	—	—	0,01	—
C . . .	—	—	—	0,07	0,03	0,22	—
Si . . .	—	—	—	0,03	—	—	—
P . . .	0,05	—	—	0,31	0,34	0,06	0,29
S . . .	—	—	—	0,01	0,05	0,22	0,01
Unlösl. .	—	3,50	—	—	—	0,03	—
Versch. .	—	—	P etc. 3,52	Cr 0,16 Al 0,09 Mn 0,01 K 0,03	—	—	—
	99,77	100,40	100,00	99,98	100,01	100,29	99,94

335. Serrania de Varras, (Of); anal. L. Fletcher, Min. Mag. 8, 259 (1899).
 336. Shingle Springs, (Pl); anal. C. U. Shepard, Am. Journ. [3] 3, 438 (1872).
 337. Shingle Springs, (Pl); anal. C. T. Jackson, Am. Journ. [3] 4, 495 (1872).
 338. Shingle Springs, (Pl); anal. F. A. Cairns, Am. Journ. [3] 5, 21 (1873).
 339. Shingle Springs, (Pl); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. 13, 479, 1898.
 340. Shirohagi, (Of); anal. Koderä, Beiträge z. Min. v. Japan, herausgeg. v. T. Wada, Nr. 2, 30 (1906).

341. Shrewsbury, (Om); anal. Dickmann u. Mackenzie, Am. Journ. **29**, 350 (1910).

	342.	343.	344.	345.	346.	347.	347a.	348.
δ . .	—	7,561	7,7115	—	7,78	—	—	7,69
Fe . .	91,47	80,65	82,83	90,68	99,88	91,57	93,256	91,44
Ni . .	7,860	18,20	16,42	9,07	8,02	7,02	6,42	7,56
Co . .	0,600	—	0,94	0,11	0,50	0,62	0,325	0,61
Cu . .	0,015	—	—	—	0,03	Sp.	—	0,02
Cr . .	—	—	0,06	—	—	—	—	—
C . .	—	—	—	—	—	—	0,015	0,14
Si . .	0,002	—	—	—	—	—	0,01	0,11
P . .	0,041	—	0,09	0,14	0,03	0,18	0,037	0,07
S . .	—	—	0,17	—	—	—	—	0,02
Cl . .	—	—	—	—	—	—	—	Sp.
Versch.	0,004 Sr	—	—	—	—	C Rückst. 0,15 Sn	—	Sp.
	99,992	99,85	100,51	100,00	99,46	99,54	100,063	99,97

342. Signal Mountain; anal. J. E. Whitfield, Proc. U. S. Nat. Mus. **61**, 1 (1922).

343. Skookum (ident. mit Klondike [Dawson]); anal. R. A. A. Johnston, Canada Geol. Surv. Bull. Nr. 15 (1915).

344. Smithland, (Pl); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. **13**, 47 (1898).

345. Smith's Mountain, (Of); anal. F. A. Genth, Am. Journ. [3] **13**, 214 (1877).

346. Smith's Mountain, (Of); anal. J. L. Smith, ebenda.

347. Smithville, (Og); anal. O. W. Huntington, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. **29**, 253 (1894).

347a. Somerset County; anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [5] **5**, 175 (1923) (wohl identisch mit Mt Joy).

348. Staunton, (Om); anal. J. P. Santos, Am. Journ. [3] **15**, 337 (1878).

	349.	350.	351.	352.	353.	354.	355.
δ . .	—	7,85	7,86	7,84	—	6,949	7,7308
Fe . .	90,29	88,71	88,36	89,01	89,85	93,39	91,01
Ni . .	8,85	10,16	10,24	9,96	7,56	5,62	7,65
Co . .	0,49	0,40	0,43	0,39	0,60	0,58	0,89
Cu . .	0,02	0,003	0,003	0,003	0,06	—	0,07
Cr . .	Sp.	—	—	—	—	—	0,04
C . .	0,18	0,17	0,18	0,12	0,05	—	0,02
Si . .	0,09	0,07	0,06	0,06	0,05	—	—
P . .	0,24	0,34	0,36	0,37	0,16	0,31	0,22
S . .	0,01	0,02	0,008	0,03	0,01	—	0,08
Cl . .	Sp.	0,003	0,002	0,004	—	—	0,02
Versch. .	{Sn 0,005 Mn Sp.	{Sn 0,002 Mn Sp.	{Sn 0,002 Mn Sp.	{Sn 0,003 Mn Sp.	O 1,56	—	—
	100,175	99,88	99,64	99,95	99,90	99,90	100,00

349. Staunton, (Om); anal. J. W. Mallet, Am. Journ. [3] **33**, 59 (1887).

350. Staunton 1., (Om); anal. J. W. Mallet, Am. Journ. [3] **2**, 13 (1871).

351. Staunton 2., (Om); anal. J. W. Mallet, ebenda.

352. Staunton 3., (Om); anal. J. W. Mallet, ebenda.

353. Staunton 7., (Om); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [4] **15**, 469 (1903).

354. Summit, (KMe); anal. F. P. Venable, Am. Journ. [3] **40**, 322 (1890).

355. Surprise Springs, (Og); anal. E. Cohen, Mitt. Naturw. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen (1900) 32.

	356.	357.	358.	359.
δ	7,74	7,64	7,60	7,89
Fe	92,76	90,73	90,11	82,70
Ni	5,69	8,20	8,56	14,82
Co	0,79	0,22	0,13	0,46
Cu	—	—	—	0,07
Cr	—	0,35	—	—
C	—	0,24	—	—
Si	—	0,01	—	—
P	0,86	0,23	0,42	0,18
S	—	Sp.	—	0,08
Cl	—	—	—	0,02
Verschied.	PNiFe 0,28	—	—	{ MgO 0,24 SiO ₂ 0,65
	100,38	99,98	99,22	99,22

356. Tabarz, (Og); anal. W. Eberhard, Ann. d. Chem. u. Pharm. **46**, 286 (1855).
 357. Tamarugal (Inca), (Om); anal. Halbach, N. JB. Min. etc. Festband **230** (1907).
 358. Tanokami, (Om), anal. Kodera, Beiträge z. Min. v. Japan, herausgegeben v. T. Wada, Nr. 2, 30 (1906).
 359. Tazewell, (Of); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [3] **43**, 425 (1892).

	360.	361.	362.	363.
δ	7,614	—	—	—
Fe	83,02	82,17	91,54	89,17
Ni	16,22	16,22	8,49	9,92
Co	1,63	1,42	0,56	1,04
Cu	Sp.	—	0,02	—
Cr	—	—	Sp.	—
P	—	0,11	0,17	0,25
S	—	0,13	0,02	0,05
Unlös.	—	—	0,01	—
Verschied.	—	—	—	{ Cu Sp. Cr
	100,87	100,05	100,81	100,43

360. Ternera, (Pl Me); anal. E. Weinschenk, Am. Journ. [3] **43**, 425 (1892).
 361. Ternera, (Pl Me); anal. Lindner, Sitzber. Berliner Ak. 1904, 151.
 362. Thunda, (Om); anal. J. Fahrenheit, Ann. d. naturh. Hofmus. **15**, 382 (1900).
 363. Thurlow, (Of); anal. O. Bürger, E. Cohen, Meteoritenk. **3** (Stuttgart 1905), 379.

	364.	365.	366.	367.	368.	369.
δ	7,72	—	—	—	—	—
Fe	91,38	90,40	90,37	90,72	87,88	87,89
Ni	8,62	5,02	7,79	8,49	8,86	9,06
Co	—	0,04	—	0,44	0,89	1,07
Cu	—	—	—	—	—	Sp.
Si	—	—	—	0,25	—	0,62
P	—	0,16	—	0,18	0,86	—
Unlös.	—	—	1,91	—	—	—
Versch.	—	{ PNiFe 2,99 Mn Sp.	—	—	Graphit 1,24	{ Graphit 0,22 PNiFe 0,34 Mn 0,20 Sn Sp.
	100,00	98,61	100,07	100,08	99,73	99,40

364. Toluca, (Om, z. T. Om Me); anal. P. Berthier, Am. Journ. [3] **15**, 20 (1853).
 365. Toluca, (Om); anal. E. Uricoecher, Journ. prakt. Chem. **63**, 317 (1854).
 366. Toluca, (Om); anal. W. J. Taylor, Proc. Phil. Acad. Sci. **8**, 3 (1856).
 367. Toluca, (Om); anal. W. J. Taylor, Am. Journ. [2] **22**, 374 (1856).
 368. Toluca, (Om); anal. E. Pugh, Ann. d. Chem. u. Pharm. **48**, 383 (1856).
 369. Toluca, (Om); anal. E. Pugh, ebenda.

	370.	371.	372.	373.	374.	375.
Fe . . .	88,29	90,08	90,43	87,09	89,07	90,13
Ni . . .	8,90	7,10	7,62	9,80	7,29	} 7,24
Co . . .	1,04	—	0,72	0,77	0,98	
Cu . . .	—	—	—	0,01	Sp.	
P . . .	0,78	—	0,15	—	—	0,38
S . . .	—	1,24	0,03	0,79	0,85	—
Unlös. .	—	—	—	0,02	0,04	0,22
Versch. .	—	—	{ Graphit 0,34 PNiFe 0,56 Cu + Sn 0,03	Schreib. 0,73	{ Mn Sp. FeS Sp.	—
Verl. . .	—	—	—	—	—	2,03
	99,01	98,42	99,88	99,21	98,23	100,00

370. Toluca, (Om); anal. E. Pugh, Ann. d. Chem. u. Pharm. **48**, 383 (1856).
 371. Toluca, (Om); anal. E. Pugh, ebenda.
 372. Toluca, (Om); anal. E. Pugh, ebenda.
 373. Toluca, (Om); anal. M. Böcking. N. JB. Min. etc. 304.
 374. Toluca, (Om); anal. M. Böcking, ebenda.
 375. Toluca, (Om); anal. H. B. Nason, Journ. prakt. Chem. **71**, 123 (1857).

	376.	377.	378.	379.	380.	381.
Fe	91,89	90,56	95,02	95,14	95,18	95,41
Ni	6,32	7,71	4,11	} 4,82	4,32	4,04
Co	1,58	1,07	0,40		0,69	0,74
Cu	—	0,14	—	0,05	0,04	0,04
Cr	—	—	—	0,01	—	0,02
C	—	0,01	0,16	—	0,07	—
Si	—	0,01	—	—	—	—
P	—	0,24	0,32	0,29	0,20	0,14
S	—	0,03	Sp.	0,06	—	0,05
Unlös. . . .	—	—	—	—	—	0,02
Verschied. .	Mn Sp.	Mn Sp.	—	—	—	—
	99,79	99,77	100,01	100,37	100,50	100,46

376. Toluca, (Om); anal. C. H. L. v. Babs, O. Buchner, Meteoriten 1863, 141.
 377. Toluca (Las Reyes), (Om); anal. H. W. Nichols, Publ. Field Mus. Geol. Ser. **1**, 308 (1902).
 378. Tombigbee River (De Sotoville), (k KH); anal. J. E. Whitfield, Am. Journ. [4] **8**, 154 (1899).
 379. Tombigbee River (De Sotoville), (k KH); anal. R. Knauer, E. Cohen, Meteoritenk. **3** (Stuttgart 1905), 213.
 380. Tombigbee River (De Sotoville), (k KH); anal. Hildebrand u. E. Cohen, ebenda.
 381. Tombigbee River (De Sotoville), (k KH); anal. R. Knauer u. E. Cohen, ebenda.

	382.	383.	384.	385.	386.	387.
δ . .	7,45	—	7,82	7,33	6,52–7,13	—
Fe . .	91,18	95,18	91,03	89,22	85,54	83,55
Ni . .	7,93	3,38	7,20	10,79	8,55	9,20
Co . .	0,39	0,14	0,53	Sp.	0,61	0,39
Cu . .	Sp.	—	Sp.	—	0,03	0,01
Cr . .	—	—	—	—	—	0,17
C . .	—	0,12	—	—	—	—
Si . .	—	0,08	—	—	SiO ₂ 3,02	SiO ₂ 3,01
P . .	0,10	0,05	0,14	0,69	0,12	0,13
Cl . .	—	0,04	—	—	—	—
Unlös. .	—	—	0,45	—	—	—
Versch. .	—	{ Mn 0,09 As 0,02 Mg 0,03 Ca 0,21	—	—	{ MgO 2,04 Cr ₂ O ₃ 0,21 As ₂ O ₃ Sp.	{ Labrad. 1,05 CaO 0,51 MgO 2,26 K ₂ O 0,10 Na ₂ O 0,17
	99,60	99,34	99,35	100,70	100,12	100,55

382. Tonganoxie, (Om); anal. E. H. S. Bailey, Am. Journ. [3] **42**, 386 (1891).
 383. Toubil, (Om Me); anal. J. Antipoff, Bull. Acad. Sci. Petersburg **5**, 9, 91 (1898).
 384. Trenton, (Om); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] **47**, 271 (1869).
 385. Trenton, (Om); anal. G. Bode, Ann. Rep. Smith's Inst. 1869, 417.
 386. Tucson (Muchachos), (Of Me); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] **19**, 161 (1855).
 387. Tucson (Muchachos), (Of Me); anal. F. A. Genth, Am. Journ. [2] **20**, 119 (1855).

	388.	389.	390.	391.	392.
δ . .	7,29	7,2248	—	7,547	7,85
Fe . .	81,56	84,56	84,60	92,33	89,22
Ni . .	9,17	8,84	9,24	} 7,38	9,51
Co . .	0,44	1,36	0,95		
Cu . .	0,08	0,03	0,02	—	—
Cr . .	—	0,02	0,02	—	—
C . .	—	0,04	0,04	—	Sp.
SiO ₂ .	3,63	1,72	1,76	—	—
P . .	0,49	0,16	0,17	—	0,20
S . .	—	Sp.	0,01	—	—
Cl . .	—	0,04	0,04	—	—
Versch. .	{ FeO 0,12 CaO 1,16 MgO 2,43 O 0,61	{ MgO 0,59 Chrys. 3,68	MgO 0,51 Chrys. 3,39	PNiFe 0,42 Sn etc. 0,03	Schreibers. 0,06 C etc. 0,24
	99,69	101,09	100,75	100,16	99,23

388. Tucson (Carleton Tucson), (Of Me); anal. G. J. Brush, Am. Journ. [2] **36**, 153 (1863).
 389. Tucson (Carleton Tucson), (Of Me); anal. J. Fahrenhorst u. E. Cohen, Festschr. d. Nat. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen 1900, 39, Grafswald.

390. Tucson (Ainsa Tucson), (Of Me); anal. J. Fahrenheit, ebenda.
 391. Tucuman (Campo de Cielo), (K Me); anal. N. S. Manross, Am. Journ. [2] 15, 22 (1853).
 392. Tucuman (Campo de Cielo), (K Me); anal. C. Martius, Ann. d. Chem. u. Pharm. 115, 92.

	393.	394.	395.	395a.	396.	397.	398.
δ . .	7,7679	7,332	—	7,89	7,862	7,692	7,7806
Fe . .	94,25	93,50	96,40	89,07	93,36	88,83	94,14
Ni . .	5,11	2,50	2,63	9,93	5,78	10,14	5,30
Co . .	0,57	—	—	—	0,75	0,53	0,64
Cu . .	0,03	—	—	—	—	Sp.	0,06
Cr . .	0,03	—	—	—	—	—	0,05
P . .	0,18	—	—	—	0,25	0,28	0,28
S . .	0,05	—	—	—	—	—	0,19
Cl . .	Sp.	—	—	—	—	—	—
Versch.	—	{ Sn Sp. Sn Schreib. 0,90 Schreib. 0,90	0,07	—	C 0,03	—	—
Unbest. } Rest }	—	—	—	1,0	—	—	—
	100,28	96,90	100,00	100,00	100,17	99,78	100,66

393. Tucuman (Campo de Cielo),[†] (K Me); anal. O. Sjöström, Ann. d. naturh. Hofmus. 13, 124 (1898).
 394. Tula (Netschaëvo), (Om Me); anal. W. Haidinger, Am. Journ. [2] 32, 144 (1861).
 395. Tula (Netschaëvo), (Om Me); anal. J. Auerbach, N. JB. Min. etc. 1863, 362.
 395a. Unter Mässing; anal. Kolb, Jahresber. d. Naturhist. Ges. Nürnberg für 1920.
 396. Uwet, (K H); anal. G. T. Prior, Min. Mag. 17, 127 (1914).
 397. Victoria West, (Of Me); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [3] 5, 108 (1873).
 398. Walker County, (K H); anal. O. Hildebrand, E. Cohen, Meteoritenk. 3 (Stuttgart 1905), 173.

	399.	400.	401.	402.	403.	404.
δ . . .	7,90	7,12	7,99	7,98	7,87	—
Fe . . .	93,61	80,78	81,81	79,60	91,17	91,02
Ni . . .	6,01	17,92	16,63	18,80	8,54	7,31
Co . . .	0,73	0,84	1,18	1,60	0,06	0,70
Cu . . .	Sp.	—	—	—	—	0,13
P . . .	0,13	0,12	Sp.	Sp.	—	0,03
S . . .	—	0,15	Sp.	Sp.	0,07	0,07
Unlösl.	—	0,15	—	—	—	—
Versch. .	Mg Sp.	—	Mn Sp.	Mn Sp.	—	{ Mg 0,03 PNiFe 0,12
	100,48	99,96	99,62	100,00	99,84	99,41

399. Wayne County (Wooster), (Om); anal. J. L. Smith, Am. Journ. [2] 38, 385 (1864).
 400. Weaver, (Pl); anal. Lindner, Sitzber. Berliner Ak. 32 (1904).
 401. Weaver, (Pl); anal. F. Hawley, Mineralogy of Arizona 22 (1910).
 402. Weaver, (Pl); anal. W. B. Alexander, ebenda.

403. Welland, (Om); anal. J. M. Davison, Proc. Rochester Acad. Sci. 1, 87 (1890).

404. Werchne-Udinsk., (Om); anal. H. Laspeyres, Z. Kryst. 24, 494 (1895).

	405.	406.	407.	408.	409.	410.
δ	7,986	—	7,7	—	7,304	—
Fe	94,66	91,46	91,65	91,54	92,35	92,67
Ni	4,80	8,30	7,88	7,26	5,98	6,46
Co	0,34	—	0,21	0,52	1,43	0,55
Cu	—	—	—	0,03	0,017	Sp.
Cr	Sp.	—	—	0,05	—	—
C	—	—	—	0,004	0,073	—
P	—	—	—	0,12	0,161	0,24
S	Sp.	—	0,09	0,17	Sp.	—
Unlös.	—	—	—	—	—	0,04
Versch. Mn Sp.	—	—	—	—	{ Cl 0,003 SiO ₂ 0,140	Mg 0,42
	99,80	99,76	99,83	99,694	100,154	100,38

405. Whitfield County, (Om); anal. C. U. Shepard jr., Am. Journ. [3] 26, 338 (1883).

406. Willamette, (Om k); anal. J. E. Whitfield, Proc. Rochester Acad. Sci. 4, 148 (1904).

407. Willamette, (Om k); anal. J. M. Davison, ebenda.

408. Williamstown, (Om); anal. W. Tassin, Am. Journ. 25, 49 (1908).

409. Yenberrie, (Og); anal. J. C. H. Mingaye, Journ. Washington Acad. Sci. 10, 314 (1920).

410. Younegin, (Og); anal. F. Fletcher, Min. Mag. 7, 125 (1887).

	411.	412.	413.	414.	415.
δ	7,20	7,625	7,50	—	—
Fe	89,84	90,91	91,30	92,09	94,73
Ni	5,96	5,65	5,82	5,98	4,62
Co	0,62	0,42	0,41	0,91	0,18
Cu	Sp.	—	Sp.	—	—
Cr	—	—	—	0,74	—
C	—	—	—	—	0,01
Si	—	0,50	—	—	—
P	—	0,13	0,25	1,02	0,44
S	0,13	0,07	—	—	0,02
Unlös.	3,08	2,17	2,19	0,04	—
Versch. Mg Sp.	—	—	Mg Sp.	—	—
	99,63	99,95	99,97	100,78	100,00

411. Zacatecas, (K O); anal. H. Müller, Journ. prakt. Chem. 79, 25 (1860).

412. Zacatecas, (K O); anal. H. Müller, ebenda.

413. Zacatecas, (K O); anal. H. Müller, ebenda.

414. Zacatecas, (K O); anal. E. Cohen, Ann. d. naturh. Hofmus. 12, 51 (1897).

415. Zentral-Missouri, (K O); anal. Mariner u. Hoskins, Am. Journ. 4, 9, 286 (1900).

Mittelwerte, berechnet von P. Tschirwinsky nach den von O. C. Farrington zusammengestellten Analysen
(noch nicht publiziert).

	I. Hexaedrite														
	II. Oktaedrite														
	A ₁ . Extragrobkörnige O.														
	A ₂ . Grobkörnige O.														
	A ₃ . Mittelkörnige O.														
	A ₄ . Feinkörnige O.														
	A ₅ . Extrafeinkörnige O.														
	B. Hammond O.														
	C. Breccienartige O.														
	III. Ataxite														
	A. Nickelarme A.														
	B. Nickelreiche A.														
	C. A. mit accessor. Forsterit														
	D. A. mit kubischer Struktur														
	Mittlere Zusammensetzung der Siderite, berechnet von O. C. Farrington aus 318 Analysen (Field Columbian Mus. Publ. 120)														
	Mittel aus 360 Analysen, von P. Tschirwinsky berechnet														
	Eisen der Pallasite, Mittel von P. Tschirwinsky berechnet														
Fe	94,03	92,33	92,01	91,18	90,89	88,36	90,03	91,87	92,99	76,72	83,96	82,79	90,85	90,57	88,63
Ni	5,05	6,01	6,87	7,89	8,59	10,42	8,69	6,74	6,21	21,98	9,01	15,25	8,52	8,71	9,77
Co	0,65	0,55	0,49	0,67	0,62	0,68	0,88	0,63	0,59	1,01	0,75	1,22	0,59	0,69	0,55
Cu	0,05	0,05	0,02	0,06	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,22	0,03	0,02	0,02	0,06	0,06
Cr	0,05	0,02	—	0,12	0,04	0,02	0,01	0,43	0,02	0,04	0,07	0,03	0,01	0,06	—
P	0,27	0,16	0,19	0,23	0,19	0,20	0,37	0,34	0,22	0,13	0,21	0,14	0,17	0,22	0,14
S	0,11	0,04	0,16	0,19	0,07	0,06	0,04	0,23	0,07	0,68	0,01	0,05	0,04	0,16	0,17
C	0,31	0,32	0,12	0,09	0,03	0,03	0,06	0,11	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,11	0,31
Summe	100,52	99,48	99,86	100,43	100,49	99,81	100,11	100,38	100,18	100,83	98,28 ¹⁾	99,54	100,23	100,58	99,63
Spez. Gew.	7,734	7,798	7,501	7,707	7,720	7,718	7,568	7,519	7,709	7,715	7,258	7,777		7,693 ²⁾	7,772

¹⁾ Einschließlich 2,63 SiO₂ und 1,57 MgO.

²⁾ Aus 200 Bestimmungen.

Eingeschlossene Gase:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Volumen .	2,20	3,59	2,85	47,13	1,29	6,38
H ₂ . . .	71,40	45,79	85,68	18,19	76,79	77,78
CO ₂ . . .	13,30	0,12	—	12,56	8,59	5,15
CO . . .	15,30	31,88	4,46	67,71	14,62	7,34
N ₂ . . .	—	17,66	9,86	1,54	—	9,72
CH ₄ . . .	—	4,55	—	—	—	—

1. Charlotte; anal. A. W. Wright, Am. Journ. [3] 11, 257 (1876).
2. Cranbourne; anal. W. Flight, Phil. Trans. Roy. Soc. London 893, 896 (1882).
3. Lenarto; anal. Th. Graham, Proc. Roy. Soc. London 15, 502 (1866).
4. Arva; anal. A. W. Wright, Am. Journ. [3] 11, 257 (1876).
5. Red River (Cross Timbers); anal. A. W. Wright, ebenda.
6. Rowton; anal. W. Flight, Phil. Trans. Roy. Soc. London 893, 896 (1882).

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Volumen .	24,42	10,09	1,85	0,97	3,17	3,17
H ₂ . . .	17,84	18,49	14,54	68,81	35,83	42,66
CO ₂ . . .	43,29	22,32	6,40	13,64	9,75	14,40
CO . . .	35,48	53,99	71,05	12,47	38,33	41,23
N ₂ . . .	1,93	3,19	5,53	5,08	16,09	1,71
CH ₄ . . .	1,44	1,91	2,35	—	—	—

7. Toluca, rostige Späne; anal. R. T. Chamberlin, Journ. of geol. 17, 534 (1909).
8. Toluca, sehr rostarme Späne, ebenda.
9. Toluca, rostfreie Späne, ebenda.
10. Shingle Springs; anal. A. W. Wright, Am. Journ. [3] 11, 257 (1876).
11. Staunton; anal. J. W. Mallet, Proc. Roy. Soc. London 20, 365 (1871).
12. Tazewell (Knoxville); anal. A. W. Wright, Am. Journ. [3] 12, 257 (1876).

Die Analysen 7, 8, 9 zeigen deutlich den Einfluß des Rostes; ferner sind nachgewiesen He und Ar durch W. Ramsay in Auginta Co. und durch H. D. Campbell und J. L. Howe in Staunton.

Synonyma:

Bethany—Mukerop	Limestone Creek—Lime Creek
Bucheberg—Oberskirchen	Magura—Arva
Cambria—Lockport	Mantos blancos—Mount Hicks
Campo del Cielo—Tucuman	Misteca—Oaxaca
Cap Eisen—Kapeisen	Muchachos—Tucson
Central Missouri—Zentral Missouri	Netschaevo—Tula
Clairborne—Lime Creek 1834	Rancho de la Pila—Durango
Cosby Creek—Cocke County	Silver Crown—Crow Creek
De Sottville—Tombigbee River	Siratik—Senegal
El Inca—Tamarugal	Varas—Serrania de Varas
Fort Pierre—Nebraska	Viktoria—Iron Creek
Hraschina—Agram	Wichita—Brazos River
Independence Co.—Joe Wright	Wooster—Wayne County
Kokomo—Howard County	

Die bis 1900 bekannten wissenschaftlichen Resultate über die Meteoriten sind gesammelt in E. Cohen, Meteoritenkunde, 3 Hefte, Stuttgart 1899, 1903,

1905. Die seit 1900 erschienene Literatur ist berücksichtigt in den „Fortschritten der Meteoritenkunde“, enthalten in den „Fortschritten der Mineralogie, Krystallographie und Petrographie“, Band 1, 2, 3, 5, 7, von F. Berwerth (1, 2, 3, 5) und H. Michel (7).

Die hier nach Auswahl zusammengestellten Analysen von Meteoriten sind nach den gebräuchlichsten Namen der Fund- und Fallorte aneinander gereiht.¹⁾ Die Anordnung der Analysen nach den Lokalitäten der betreffenden Eisen bietet den Vorteil einer bequemen Auffindung der Analysen eines gesuchten Falles.²⁾ In der Vergangenheit ist ein Meteorit durchwegs als ein gleichmäßig zusammengesetzter Körper angesehen worden. In der großen Mehrheit seiner Glieder ist ein Meteorit jedoch ein Gemenge zweier Eisen-nickellegerungen, die im Eisenkörper eine ungleiche Massenverteilung haben, so daß zwei vom selben Meteoriten entnommene Eisenproben recht häufig eine verschiedene Zusammensetzung ausweisen. Ebenso haben die Mängel der chemischen Trennungsmethoden die Analysenresultate selbst angesehener Analytiker nachteiligst beeinflußt und wurde die Zusammensetzung desselben Meteorits auch aus methodischen Ursachen verschieden gefunden. Bei einer Anordnung der Analysen auf chemischer Grundlage kämen Analysen desselben Meteorits wie z. B. von Canon diablo oder Lime Creek an weit auseinandergerückte Stellen zu stehen. In der Analysenliste ist nach der Lokalität die klassifikatorische Buchstabenbezeichnung des betreffenden Eisens eingesetzt. Die Grundlagen der neuen natürlichen Systematik der Meteoriten sind unten in dem Absatze über die Einteilung derselben mitgeteilt.

Elementare Bestandteile der Meteoriten. In den Meteoriten sind bisher folgende Elemente ausgewiesen: Cr, Fe, Ni, Co, V, Mn, Cu, Zn, Sn, Au, Ir, Pt, Pd, Ru, C, Si, P, S, Cl, As, Mg, Al, Ca, Na, K. Von den in Meteoriten eingeschlossenen Gasen sind bekannt H, CO₂, CO, N, CH₄. Neuerer Zeit wurden Ar und He von W. Ramsay in Augusta County,³⁾ dann von H. D. Campbell und J. L. Howe⁴⁾ in Staunton nachgewiesen.

Historisches. Die ersten Analysen von Meteoriten (Böhmen, Senegal, Südamerika) haben E. Howard und C. de Bournon⁵⁾ 1802 ausgeführt. 1803 analysiert dann M. H. Klaproth⁶⁾ das Eisen von Agram. Er findet einen Nickelgehalt von 3,50 % und spricht denselben als ein Kennzeichen meteoritischer Eisen an. Den Kobaltgehalt hat zuerst F. Stromeyer⁷⁾ im Kapeisen 1815 und im Jahre 1833 einen Gehalt an Kupfer in den Meteoriten aufgefunden. Er sieht den Kupfergehalt als einen regelmäßigen Bestandteil der Meteoriten an, was später L. Smith⁸⁾ durch zahlreiche Analysen bestätigt. Die Gegenwart von Chrom entdeckt 1817 A. Laugier.⁹⁾ Den Phosphor

¹⁾ Benutzt wurde zum Teil die Analysenliste von O. C. Farrington: Field Mus. Public. **120**, Geol. Ser. **3**, 59 (1907).

²⁾ M. E. Wadsworth hat eine Liste von 193 Analysen meteorischer und terrestrischer Eisen, geordnet nach fallendem Eisengehalt, veröffentlicht in seinem „Lithological Studies“ Mem. of the Mus. of comparative Zoology **11**, Part. 1, 6–16, Table 11, Cambridge 1884.

³⁾ W. Ramsay, Nat. London **52**, 224 (1895) und C. R. **120**, 1049 (1895).

⁴⁾ H. D. Campbell u. J. L. Howe, Am. Journ. [4] **15**, 469 (1903).

⁵⁾ E. Howard, C. de Bournon, Phil. Trans. Roy. Soc. London 1802.

⁶⁾ M. H. Klaproth, Abh. Akad. Wiss. Berlin 21 (1803).

⁷⁾ F. Stromeyer, Götting. Gelehrt. Anz. 1816, 2041 und 1833, 369.

⁸⁾ L. Smith, Am. Journ. [2] **49**, 332 (1870).

⁹⁾ A. Laugier, Ann. d. Chem. u. Pharm. **4**, 363 (1817).

findet zuerst J. J. Berzelius¹⁾ in ungelösten Rückständen des Eisens von Bohumilitz. Nach Auffindung des Schwefels in Meteorsteinen wird derselbe bei Prüfungen auf seine Anwesenheit in vielen Meteorsteinen vorgefunden. Kohlenstoff als Graphit hat S. Tennant²⁾ 1806 zuerst in Kapeisen aufgefunden. Später wurde er in den Lösungsrückständen sehr häufig nachgewiesen, sein Betrag aber anfänglich selten bestimmt. Silicium wurde schon sehr frühe entdeckt. 1838 weist C. T. Jackson in Eisen von Lime Creek Chlor nach. Platinmetalle und Gold werden von A. Liversidge³⁾ aus dem Eisen von Boogaldi angegeben und neuerdings von J. C. H. Mingaye⁴⁾ und J. E. Whitfield⁵⁾ mehrfach in Meteorsteinen gefunden.

Wesentliche und accessorische Bestandteile. Die wesentlichen Bestandteile des Meteorsteins sind Eisen und Nickel. Das Kobalt ist mit einem Gehalt von unter 1% ein steter Begleiter des Nickels. Zu den regelmäßigen Nebenbestandteilen wird auch das Kupfer zu zählen sein, da es bei Nachprüfungen fast regelmäßig in geringen Mengen vorgefunden wird. Das Eisen und das Nickel gehen in eine nickelarmer (Kamacit) und nickelreicher (Taenit) Eisennickellegierung ein und bilden als Kamacit und Taenit die beiden wesentlichen mineralogischen Gemengteile der Meteorsteinen. Von den unwesentlichen Gemengteilen ist der Kohlenstoff in gebundener Form selten nachgewiesen worden. Gewöhnlich ist er als Graphit [Cliftonit⁶⁾ — Graphit nach Diamant] vorhanden. Aus Canyon diablo ist der Kohlenstoff als Diamant bekannt. Außerdem erscheint er als Gemengteil eines Carbides, des in manchen Eisen reichlich vorhandenen Cementites (Cohenit) und ganz vereinzelt in Moissanit (siehe den Aufsatz O. Hönigschmid „Carbide“ in diesem Handbuch I, 548). Der Gehalt von Schwefel ist auf die Anwesenheit von Troilit (Schwefeleisen) oder Daubrélith zurückzuführen. Es scheint, daß sich der Troilit auch in sehr feiner Verteilung in den Eisen findet. Der Phosphorgehalt bezieht sich stets auf die Gegenwart von Phosphornickeleisen (Schreibersit, Rhabdit). Chrom ist an Daubrélith oder Chromit gebunden. Gelegentlich scheint das Chrom mit dem Eisen legiert zu sein. Die primäre Natur des Chlor ist ganz zweifelhaft (vorhanden als Eisenchlorür, Nickelchlorür, Lawrencit, Eisenoxychlorid). Die Angaben über den Gehalt von Arsen (neuestens aus Boogaldi angegeben) und Zink sind vereinzelt. Etwas häufiger werden Mangan und Zinn erwähnt (an einem Stück Kapeisen hat F. Berwerth Zinn als künstlichen Oberflächenbelag gefunden, die Analysen weisen kein Zinn aus). Die letzten drei Metalle sind bei Vorhandensein mit Eisen legiert. Der Gehalt an Silicium ist in der Regel auf Beimengungen von Silicaten zurückzuführen, denen auch Aluminium, Magnesium, Calcium, Natrium und Kalium zugehören. (Plagioklase, Pyroxene, Olivin.) In Canyon diablo hat H. Moissan⁷⁾ das Silicium gebunden an Kohlenstoff als Siliciumkohlenstoff (Moissanit) beobachtet. An der Zusammensetzung der

¹⁾ J. J. Berzelius, Ann. d. Phys. u. Chem. **27**, 128 (1832).

²⁾ S. Tennant, Phil. Mag. London **25**, 182 (1806).

³⁾ A. Liversidge, Journ. and Proc. Roy. Soc. N.-S.-Wales **36**, 341 (1902).

⁴⁾ J. C. H. Mingaye, Journ. Wash. Acad. Sci. X, 314 (1920).

⁵⁾ J. E. Whitfield u. G. P. Merrill, Nat. Acad. of Sci. Mem. XIV, 7 (1916).

⁶⁾ Nach neueren Untersuchungen von J. M. Davison [Am. Journ. **13**, 467—468 (1902)] ist der Cliftonit nicht eine Pseudomorphose nach Diamant, sondern direkt kubooktaedrisch auskristallisierter Graphit.

⁷⁾ H. Moissan, C. R. **139**, 773 (1904); **149**, 277 (1905) und G. F. Kunz, ZB. Min. etc. 1905, 154.

Meteoreisen sind als Nebengemengteile fast ausnahmslos beteiligt: Phosphornickeleisen, Schreibersit, Schwefeleisen, Troilit und Kohlenstoff in der Form von Graphit oder kohligter Substanz, dann seltener Cementit (Cohenit), Chromit, Silicatörnchen, Daubrélith ($\text{Cr}_2\text{S}_3\text{FeS}$), Moissanit (SiC) und absorbierte Gase (siehe Schluß der Analysenliste).

Radioaktivität der Meteoreisen. R. J. Strutt¹⁾ hat 1906 die Radioaktivität einiger Meteoriten gemessen und für die Meteoreisen den Wert 0 erhalten; T. T. Quirke und L. Finkelstein²⁾ haben von sieben untersuchten Proben nur im Toluca Eisen und im Eisen von Coahuila Spuren von Radioaktivität nachgewiesen, im letzteren Eisen kann die Radioaktivität auf Silikateinschlüsse zurückgeführt werden. Für Steinmeteoriten hatten T. T. Quirke u. L. Finkelstein Werte erhalten, die etwa ein Viertel der für irdische Gesteine gefundene Zahlen betragen. Nach einer verbesserten Methode hat im Institute des Prof. H. Mache in Wien Frau Dr. E. Halledauer³⁾ an Material des naturhistorischen Museums die bisher noch nicht veröffentlichten Werte für die Eisen von Hex River, Roebourne, Cocke Co., Mount Joy, Nelson Co. erhalten. Die Veröffentlichung wird in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie erfolgen.

Fallort		Autor	Finwage in g	g Ra in 1 g Probe
Thunda	Om	Strutt	60	0
Staunton	Om	"	32	0
Santa Catarina	irdisch	"	50	0
Disco	irdisch	"	200	0,424 · 10 ⁻¹²
Mukerop	Off	Quirke u. Finkelstein.	10,24	0
Tonganoxie	Om	"	14,95	0
Toluca	Om	"	9,01	2,13 · 10 ⁻¹³
Canon Diablo	Og	"	10,42	0
Coahuila	H	"	10,06	7,69 · 10 ⁻¹⁴
Hex River	H	Halledauer	5,286	8,57 · 10 ⁻¹⁴
Roebourne	Om	"	4,777	8,41 · 10 ⁻¹⁴
Cocke County	Og	"	11,02	3,97 · 10 ⁻¹⁴
Mount Joy	Ogg	"	11,43	4,65 · 10 ⁻¹⁴
Nelson Co.	Ogg	"	12,60	1,80 · 10 ⁻¹⁴

Durch **spektroskopische Untersuchung** ist im Eisen von N Khandla die Anwesenheit von Fe, Ni, Co, Cr, Ba, Ca durch J. Lunt⁴⁾ festgestellt worden, wovon besonders Ba merkwürdig erscheint. Ebenso fand J. Lunt in den Eisen von Matatiela, Hex River, Goamus (Mukerop) die gleichen Elemente spektroskopisch. Dagegen wurden nicht gefunden Mg, Pt, Cu, die in Spuren analytisch in N Khandla nachgewiesen worden waren, auch nicht Rb, Pb, Ag, weiters nicht die in wägbaren Mengen auftretenden Elemente C, S, Cl, P. In dem Eisen von Ponte de Lima wurden durch A. Pereira Forjaz⁵⁾ spektroskopisch nachgewiesen Fe, P, O, S, Ni, Co, Mg, Al, Mn, Ca, Sr, K, Ce.

¹⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **77**, 480 (1906).

²⁾ T. T. Quirke u. L. Finkelstein, Am. Journ. [4] **44**, 237 (1917).

³⁾ E. Halledauer, unveröffentlichte Messungen.

⁴⁾ J. Lunt, South African Journ. Sci. **11**, 243 (1915).

⁵⁾ A. Pereira Forjaz, C. R. Paris **173**, 1170 (1921).

Analytische Methoden. Über die angewandten analytischen Methoden haben in den letzten Jahrzehnten folgende Analytiker ausführlicher berichtet: F. Wöhler,¹⁾ C. Grewingck und C. Schmidt,²⁾ F. Crook,³⁾ G. Lindström,⁴⁾ L. Smith,⁵⁾ N. Story-Maskelyne,⁶⁾ F. A. Cairns,⁷⁾ Cl. Winkler,⁸⁾ W. Pillitz,⁹⁾ A. Eberhard,¹⁰⁾ C. Klement,¹¹⁾ L. Fletcher,¹²⁾ C. Friedheim,¹³⁾ W. Will und J. Pinnow,¹⁴⁾ E. Cohen und E. Weinschenk,¹⁵⁾ O. Nordenskjöld,¹⁶⁾ E. Cohen,¹⁷⁾ O. Sjöström.¹⁸⁾

Von der frühesten Zeit an haben den analytischen Methoden, die zur Trennung des Eisens und Nickels benutzt wurden, große Mängel angehaftet. Sie machten sich hauptsächlich darin geltend, daß der Nickelgehalt zu niedrig gefunden wurde, was besonders in den älteren Analysen hervortritt. Wenn daher vom selben Meteoreisen zwei Analysen vorhanden sind, so ist jene mit dem höheren Nickelgehalte als die bessere Analyse anzusehen. E. Cohen ist bei den mit E. Weinschenk gemeinschaftlich ausgeführten analytischen Untersuchungen zum Resultate gelangt, daß bei einer zwei- bis dreimaligen Fällung des Eisens mit Natriumacetat eine durchaus befriedigende Trennung des Eisens und Nickels erzielt wird. Bezüglich des unter Anwendung neuer Erfahrungen einzuschlagenden Weges bei Meteoreisenanalysen verweise ich auf die ausführlichen Darstellungen E. Cohens (zit. 12, 12) und die später von O. Sjöström mit kritischen Bemerkungen versehene Abhandlung über die chemische Untersuchung der Meteoreisen. M. Dittrich empfahl in einer Mitteilung an F. Berwerth zur Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt mehrmalige Fällung mit ganz reinem, namentlich pyridinfreiem Ammoniak. Eine ausführlichere Darstellung des Trennungsganges, wobei gleichzeitig Mangan, Chrom mit bestimmt werden, sollte in einiger Zeit erfolgen. — Gegenwärtig wird die Abscheidung des Nickels mittels Dimethylglyoxim sehr empfohlen, von welcher auch E. Dittler¹⁹⁾ bei dem von ihm angegebenen Wege zur Bestimmung des Ni und Co in Meteoriten Gebrauch macht. In der zitierten Mitteilung verweist E. Dittler zunächst darauf, daß es für die Trennung des Ni und Co ausgezeichnete Methoden wie die Acetat- und Natriumsuccinatmethode gibt,²⁰⁾ daß die weitere Trennung des Ni von Co nach der elektrolytischen Abscheidung

¹⁾ F. Wöhler, Sitzber. Wiener Ak. **8**, 501 (1852).

²⁾ C. Grewingck u. C. Schmidt, Arch. Naturk. Liv.-, Ehst.- u. Kurl. **3**, 462 (1864).

³⁾ F. Crook, Inaug.-Diss. Göttingen 1868, 17—21.

⁴⁾ G. Lindström, Öfv. af Ak. Förh. **26**, 716 (1869).

⁵⁾ L. Smith, Am. Journ. [2] **49**, 332 (1870).

⁶⁾ N. Story-Maskelyne, Philos. Trans. Roy. Soc. London **50**, 189 (1870); **51**, 359 (1871).

⁷⁾ F. A. Cairns, Am. Journ. [3] **6**, 21 (1873).

⁸⁾ Cl. Winkler, Nova acta Leop. Akad. d. Naturf. Halle **50**, 40, 338 (1878).

⁹⁾ W. Pillitz, Z. f. anal. Chem. **18**, 58 (1879).

¹⁰⁾ A. Eberhard, Arch. Naturk. Liv.-, Ehst.- u. Kurl. [1] **9**, 122 (1882).

¹¹⁾ C. Klement, Bull. Mus. Roy. d'hist. Nat. Belg. **4**, 274 (1886).

¹²⁾ L. Fletcher, Min. Mag. **7**, 124 (1887).

¹³⁾ C. Friedheim, Sitzber. Berliner Ak. 187 (1888).

¹⁴⁾ W. Will u. J. Pinnow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 345 (1890).

¹⁵⁾ E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturh. Hofmus. **6**, 131 (1891).

¹⁶⁾ O. Nordenskjöld, Geol. För. Förh. Stockholm **13**, 471 (1891).

¹⁷⁾ E. Cohen, Ann. d. naturh. Hofmus. **7**, 143 (1892) und Meteoritenk. Heft 1, Stuttgart (1894).

¹⁸⁾ O. Sjöström, Mitt. Naturw. Ver. Neuorp. u. Rügen, 30. Jahrg. (1898).

¹⁹⁾ E. Dittler, ZB. Min. 1921, 741.

²⁰⁾ E. P. Treadwell, Analyt. Chemie II, 108, 134, 135 (1920).

beider Metalle mit dem O. Brunckschen Reagens Dimethylglyoxim oder nach der von O. Brunck¹⁾ modifizierten Kaliumnitritmethode von N. W. Fischer²⁾ erfolgen kann und gibt im Detail den folgenden Gang der Analyse an:

„Man isoliert diejenigen Partien, deren Analyse durchgeführt werden soll, und bringt 0,5 g Material davon zur Einwage. Man behandelt in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale mit etwa 10—12 ccm konz. HCl unter Zusatz einiger Tropfen konz. HNO₃ bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, dampft zur Trockne und filtriert von der Gangart ab, hierauf leitet man, falls auch das Cu bestimmt werden soll, H₂S ein, entfernt diesen nach der Fällung der Metalle dieser Gruppe durch Eindampfen, oxydiert mit Bromwasser und geht an die Acetattrennung;³⁾ es wurde in einigen Fällen versucht, die Acetattrennung vor der H₂S-Fällung durchzuführen, weil die Anwesenheit von SO₄-Ionen diese Trennungsmethode stark beeinträchtigt. Man kann, bei Vorhandensein von wenig Cu, den Rückstand von der Acetattrennung (Fe- und Al-Oxyd) in HCl lösen und die Metalle der H₂S-Gruppe auch nachher bestimmen.

Die Acetattrennung ist bei Meteoriten, wenn es sich um möglichst exakte Bestimmung des Nickels handelt, 3—4 mal durchzuführen (insbesondere, wenn vorher mit H₂S gearbeitet wurde); erst dann kann man sicher sein, daß der Eisenhydroxydniederschlag frei von Ni und Co ist. Die Filtrate der Acetattrennung werden zur Vertreibung der Essigsäure mit HCl eingedampft, und zwar bis zur Trockne, damit man sicher nur Chloride vor sich hat. In der Lösung der Chloride wird nun Ni und Co am besten elektrolytisch bestimmt. Da von der Acetattrennung her viel zu viel Salze vorhanden sind, welche die quantitative Abscheidung der beiden Metalle schädlich beeinflussen (zu hohe Stromdichte), so empfiehlt es sich, vorher Co und Ni als Sulfide abzuscheiden. Die Lösung wird in einem Becherglas so neutralisiert, daß sie nur ganz schwach ammoniakalisch ist, für je 100 ccm 2,5 g NH₄Cl hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise frisch bereitetes (NH₄)₂S hinzugegeben (man verdünne Ammoniak mit H₂O im Verhältnis 1:1 und leite H₂S ein, bis kein Geruch nach NH₃ mehr auftritt), bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Ein Überschuß von (NH₄)₂S ist unbedingt zu vermeiden. Durch abwechselndes Erhitzen und Absitzenlassen bekommt man bald eine klare Lösung; man läßt am besten im Dunkeln etwa 10—12 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag, wäscht einige Male mit 5% NH₄Cl-haltigem Wasser, dem 1 Tropfen (NH₄)₂S zugesetzt ist, löst tropfenweise in etwas Königswasser und raucht mit etwa 2,7 ccm H₂SO₄ ab; nach dem Erkalten fügt man 50 ccm konz. HN₃ hinzu und scheidet Ni und Co gemeinsam auf einer Netzelektrode nach der Vorschrift von F. P. Treadwell ab.) (Es ist zu bemerken, daß Co etwas längere Zeit zur elektrolytischen Abscheidung und etwas mehr NH₃ braucht.)⁴⁾

Nach dem Wägen der Elektrode und Lösen in HNO₃ (1:1) verdünnt man für je 0,5 g Ni mit etwa 150 ccm H₂O, erhitzt zum Sieden und versetzt mit der fünffachen Menge des zu erwartenden Ni mit 1% Dimethylglyoximlösung und macht jetzt erst schwach ammoniakalisch. Das so bestimmte Ni

¹⁾ O. Brunck, Z. f. angew. Chem. 1847 (1907).

²⁾ N. W. Fischer, Pogg. Ann. 71, 545 (1847).

³⁾ F. P. Treadwell, Lehrb. der analyt. Chemie 1921, 126.

⁴⁾ F. P. Treadwell, Analyt. Chemie II, 116 (1920).

wird von der Summe der Metalle Ni + Co in Abzug gebracht. Die so erhaltenen Resultate sind einwandfrei.“

Spezifisches Gewicht. Die Bestimmungen des spez. Gew. der Meteoriten beziehen sich immer auf Stücke mit fremden Beimengungen. Die geringe Menge der letzteren und deren eigenes hohes spez. Gew. vermögen aber das Resultat nur wenig zu beeinflussen. Die gesamten gefundenen Resultate schwanken zwischen 6,5 und 8,1. Am häufigsten sind die Werte zwischen 7,6 und 7,9, während für reines Eisen 7,88 und reines Nickel 8,8 angegeben sind. Manche älteren Angaben von spez. Gew. mögen daher als wenig vertrauenswürdig betrachtet werden. E. Cohen hat neuester Zeit 60 Bestimmungen des spez. Gew. an Meteoriten aus allen Gruppen von demselben Beobachter durchführen lassen. Nach Ausscheidung der Bestimmungen mit niedrigen Werten, die auf Porosität oder Hohlräumen beruhen, wurden die Werte zwischen 7,65 und 7,89 gefunden. Bei einem Vergleiche der Zahlen untereinander ergibt sich keine direkte Beziehung zum Gehalte an Ni und Co. Vergleicht man jedoch die Mittelwerte der Gruppen von ähnlicher chemischer Zusammensetzung, so bemerkt man mit zunehmendem Nickelgehalte ein Steigen des spez. Gew. Eisen mit 5,5—8,06 % Ni haben das spez. Gew. 7,79, mit 8—11 % Ni 7,82 und jene mit 10—20 % Nickelgehalt 7,85. Das Gewicht der Kamacite (hexaedrisches Eisen) schwankt zwischen 7,78—7,87. Über die Beeinflussung des spez. Gew. durch einen veränderten physikalischen Zustand des Eisens bestehen bis jetzt keine Untersuchungen.

Strukturverhältnisse der Eisenmodifikationen. Wie in dem Abschnitt von R. Vogel, Physikalisch-chemisches über das Meteoriten, ausgeführt wurde, entspricht das meteorische Nickeisen der α -Modifikation des Eisens und Nickels, während die technischen Eisennickellegierungen Mischkristallen der γ -Modifikation des Eisens und β -Modifikation des Nickels entsprechen. Durch Umstehen in festem Zustande bildet sich bei sehr langsamer Abkühlung jenes Gemenge von Kamacit, Taenit und Plessit, das in wechselnder Mannigfaltigkeit die Meteoriten aufbaut. Die folgenden Angaben über den Kristallbau der α - und γ -Modifikation des Eisens wurden erhalten durch Untersuchung technischen Eisens, doch ist eine Übertragung auf die meteorischen Eisen (normale Meteoriten = α -Modifikation, Metacrite = γ -Modifikation des Nickeisens) erlaubt.

F. Giolitti¹⁾ hat in einer leider unzugänglich gebliebenen Arbeit die Kristallographie von α - und β -Eisen behandelt.

Mittels des von Seemann u. Bohlin angegebenen fokussierenden Verfahrens hat F. Kirchner²⁾ Eisennickellegierungen untersucht, welche, wie schon lange bekannt ist [J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. **47**, 23, 138 (1889)], merkwürdige Verhältnisse in bezug auf Magnetisierbarkeit zeigen. Die Legierung ist magnetisierbar, wenn sie vorher in einer Kältemischung abgekühlt war; ihre Permeabilität ist dann ähnlich der von hartem Nickel. Erhitzt man die Legierung über 580°, wird sie unmagnetisch und bleibt auch unmagnetisierbar, wenn man sie wieder auf Zimmertemperatur abkühlt. (Die Permeabilität beträgt in diesem Zustande nur 1,4.) Auch hinsichtlich anderer physikalischer Eigenschaften unterscheiden sich die beiden Zustände, so beträgt z. B. der

¹⁾ F. Giolitti, Chem. Metallurg. Engineering **22**, 585 (1920).

²⁾ F. Kirchner, Ann. d. Phys. **69**, 59 (1922).

spezifische elektrische Widerstand im magnetischen Zustande 0,00052, im unmagnetischen Zustande 0,00072, der Zerreimodul im magnetischen Zustande 135 kg/mm, im unmagnetischen Zustande nur 80 kg/mm. Es ist also wahrscheinlich, daß die beiden Formen irgendwelche Verschiedenheit in den Gittern zeigen. Für den unmagnetischen Zustand (γ -Zustand) wurde ein flächenzentriertes kubisches Gitter mit $d = 3,580 \text{ \AA}$ erhalten (spez. Gewicht = 8,15). Für den magnetisierbaren Zustand (α -Zustand) ergibt sich ein raumzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante zu $2,862\text{--}2,869 \text{ \AA}$ (spez. Gewicht = 7,98). Eine Änderung der Dimensionen des flächenzentrierten Gitters ließ sich beim Übergang in den magnetischen Zustand nicht feststellen. Dagegen war auch im unmagnetischen Zustande stets eine Andeutung des raumzentrierten Gitters zu erkennen. Die Verschiedenheit der Gitterstruktur der beiden Zustände des Nickelstahls besteht also darin, daß der Anteil der raumzentrierten Kristallite, der im unmagnetischen Zustande sehr gering ist, sich beim Abschrecken beträchtlich vergrößert.

A. Westgren u. A. E. Lindh,¹⁾ weiters A. Westgren mit G. Phragmén haben sich gleichzeitig mit dem Kristallbau des Eisens und Stahls beschäftigt und folgende Feststellungen gemacht. α -Eisen besitzt ein raumzentriertes kubisches Gitter mit $2,88 \text{ \AA}$ Kantenlänge, das β - und δ -Eisen besitzt das gleiche Gitter, das γ -Eisen ein flächenzentriertes Gitter mit $3,60 \text{ \AA}$ Kantenlänge. Damit ist das Ergebnis von A. W. Hull [Phys. Review. **9**, 84 (1917); **10**, 661 (1917)], daß reines Eisen bei gewöhnlicher Temperatur ein raumzentriertes kubisches Gitter mit $2,86 \text{ \AA}$ Kantenlänge besitzt, bestätigt worden und ebenso die Vermutung von F. Osmond und G. Cartaud [Journ. Ir. Steel Inst. **71**, 444, (1906)], daß das γ -Eisen flächenzentriertes kubisches Gitter, das β -Eisen raumzentriertes kubisches Gitter besitzt, dagegen nicht ihre Vermutung, daß α -Eisen einfaches kubisches Gitter zeigen sollte. Die Trennungslinie zwischen den α - und β -Gebieten hat also wegzufallen, doch ist das β -Eisenproblem damit noch nicht gelöst. Die spontane Energieänderung des Eisens um 768° bei Erhitzung oder Abkühlung muß noch erklärt werden und den Verfassern erscheint es wahrscheinlich, daß die von C. Benedicks [Journ. Ir. Steel Inst. **86**, 242 (1912)] aufgestellte Theorie sich als richtig erweisen wird. Darnach soll die Umwandlung des γ -Eisens in das α -Eisen gewissermaßen kontinuierlich verlaufen, so daß der Umbau des Gitters bei A_3 nicht vollständig ist. Es sollte bei der Abkühlung also das flächenzentrierte Gitter in gewissen Punkten des Systems erhalten bleiben und sich erst bei niedrigeren Temperaturen umwandeln. A_2 sollte die Temperatur sein, bei der die letzten Rückstände umkristallisieren, wofür auch Ergebnisse von A. W. Hull [Phys. Rev. **10**, 691 (1917)] und F. Kirchner [Ann. d. Phys. **69**, 59 (1922)] sprechen. Die Gitterkonstanten für das γ -Eisen wurden an austenitischen Sthlen erhalten. Die Kantenlängen des Elementarkubus des α -Eisens wächst von $2,87 \text{ \AA}$ bei normaler Temperatur auf $2,90 \text{ \AA}$ bei 800° und $2,93 \text{ \AA}$ bei 1425° . Diese Ausdehnung stimmt sehr gut überein mit dem bekannten Dilatationskoeffizienten des α -Eisens, dessen Durchschnittswert von $20\text{--}800^\circ$ $15 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Für das γ -Eisen zeigt sich die Wärmeausdehnung in folgenden Zahlen: 1100° $3,63 \text{ \AA}$, 1400° $3,68 \text{ \AA}$, was gut mit dem erheblich größeren Ausdehnungskoeffizienten des γ -Eisens übereinstimmt. Daneben wurde festgestellt, daß auf-

¹⁾ A. Westgren und A. E. Lindh, A. Westgren u. G. Phragmén, Z. f. phys. Chem. **98**, 181 (1921); **102**, 1 (1922).

gelöster Kohlenstoff einen deformierenden Einfluß auf das γ -Eisengitter ausübt und zwar wird das γ -Eisengitter von dem aufgelösten Kohlenstoff gleichförmig vergrößert.

Die **Elektrizitätsleitung** bei natürlichem und künstlichem Meteoreisen wurde von C. Benedicks¹⁾ studiert, es ergab sich, daß der Widerstand im allgemeinen mit dem Nickelgehalte zunimmt. Je gröber die Lamellenbreite des Kamacits ist, desto geringer ist der Widerstand. Das von C. B. Benedicks²⁾ 1910 hergestellte synthetische Meteoreisen mit 11,7% Ni schließt sich auch hinsichtlich des elektrischen Widerstandes an die natürlichen Meteoreisen an. Bei geringerem Nickelgehalt muß sehr langsam abgekühlt werden, um den für meteorisches Eisen bezeichneten geringen Widerstand zu finden.

Mit der **Passivität** des Meteoreisens, einer ungeklärten Erscheinung, haben sich in letzter Zeit P. N. Laschtschenko und W. J. Iwanis,³⁾ sowie P. N. Tschirwinsky⁴⁾ beschäftigt. F. Wöhler⁵⁾ hatte im Jahre 1859 gefunden, daß sich Meteoreisen zur neutralen Lösung des Kupfervitriols verschieden verhält, einige Eisen reduzieren das Kupfer aus einer solchen Lösung (aktive Eisen), die anderen nicht (passive Eisen), einige erlangen diese Eigenschaft erst nach einiger Zeit. Daran hat sich eine reiche Literatur geschlossen und es hat nicht an Bedenken gegen die vorgebrachten Meinungen über die Passivitätserscheinung gefehlt, die mit Polarisationserscheinungen im Zusammenhang zu stehen schien. P. N. Laschtschenko und W. J. Iwanis haben an dem Meteoreisen der Farm Goamus in den Lösungen von schwefelsaurem Kali und Kaliumnitrat das Anodpotential gemessen und Kurven mit einem scharfen Knick dank dem plötzlichen Fallen bei der nachträglichen Polarisation erhalten, die sich von den unter denselben Bedingungen bestimmten Kurven für chemisch reines Eisen und Nickel unterscheiden.

Ätzen der Meteoreisen. Zur Beobachtung der Meteoreisenstrukturen sind nur tadellos hergestellte Eisenschliffe zu verwenden. Da sich solche präparative Arbeiten mit den Präparationen sonstiger Metallegierungen decken, so können die von R. Ruer⁶⁾ gegebenen Anleitungen zur Herstellung von Metallschliffen und verwendeten Ätzmethoden zur Einsichtnahme empfohlen werden. Zur Hervorrufung der Meteoreisenstruktur auf polierten Flächen wird gewöhnlich Salpetersäure in verschiedenen Graden der Verdünnung angewendet. Der erste Versuch kann mit einer Mischung von 1 Teil konz. Säure und 40 Teilen Wasser begonnen und nach Bedarf allmählich mit konzentrierteren Mischungen fortgesetzt werden. An dünnen Ätzbildern beobachtet man am besten alle Einzelheiten der Struktur. Tiefere Ätzungen sind nur nach Bedarf vorzunehmen. Da die Meteoreisen schon bei einigen 100° C. Erhitzung ihre Struktur verändern, so ist ein Trocknen des Eisens nach dem Ätzen durch Erhitzen zu unterlassen. Es empfiehlt sich die Säure mit Alkohol wegzufüttern und das

¹⁾ C. Benedicks, Zeitschr. f. Metallogr. **9**, 105 (1917).

²⁾ Derselbe, Internat. Kongr. Bergbau Düsseldorf 1910, Ber. f. theor. Hüttenwesen, S. 3.

³⁾ P. N. Laschtschenko und W. J. Iwanis, Nachr. d. Don. Polytechnikums **4**, 27 (1915).

⁴⁾ P. N. Tschirwinsky, Z. Kryst. **57**, 643 (1923).

⁵⁾ F. Wöhler, Pogg. Ann. **85**, 448 (1852); Ann. Chem. Pharm. **82**, 248 (1852).

⁶⁾ R. Ruer, Metallographie in elementarer Darstellung. Hamburg u. Leipzig 1907, 294.

rasche Trocknen durch ein Gebläse oder einfaches Anblasen mit einem „Blasebalg“ herbeizuführen.

O. C. Farrington¹⁾ hat in letzter Zeit empfohlen, das zu ätzende Eisen an einem Magneten aufzuhängen und die nach unten gerichtete Fläche nur soweit in die Ätzflüssigkeit einzutauchen, daß die Fläche gerade benetzt wird. Dadurch wird das zu tiefe Eindringen der Ätzflüssigkeit verhindert. Nach durchgeführter Ätzung wird das Eisen mit Kalkwasser gewaschen, mit einem Lack überzogen und schwach getrocknet. Zum Überziehen von Ausscheidungen im Eisen, welche geschützt werden sollen, wird „Steel glass“ in Verdünnung mit Benzin empfohlen. Vor der Ätzung ist die Platte mit Benzin zu reinigen.

Versuche zur Herstellung künstlichen Meteoreisens. Diesbezüglich verweise ich auf die Mitteilung von R. Vogel im Kapitel „Physikalisch-Chemisches über Meteoreisen“ (sub Eisen in diesem Bande) und beschränke mich auf Anführung der über diesen Gegenstand vorhandenen Literatur in chronologischer Anordnung: H. Moissan,²⁾ F. Osmond und G. Cartaud,³⁾ F. Berwerth,⁴⁾ F. Rinne,⁵⁾ F. Rinne und H. E. Boeke,⁶⁾ W. Fränkel und G. Tammann,⁷⁾ W. Gürtler,⁸⁾ N. F. Belaiew⁹⁾ und C. Benedicks.¹⁰⁾

Einteilung der Meteoreisen.

Eine klassifikatorische Einteilung der Meteoreisen ist von folgenden Forschern vorgenommen worden: P. Partsch,¹¹⁾ C. U. Shepard,¹²⁾ K. v. Reichenbach,¹³⁾ G. Rose,¹⁴⁾ N. S. Maskelyne,¹⁵⁾ A. Daubrée,¹⁶⁾ St. Meunier,¹⁷⁾ C. Rammelsberg,¹⁸⁾ G. Tschermak,¹⁹⁾ A. Brezina²⁰⁾ und E. Cohen.²¹⁾

G. Rose sah in den Meteoriten den Gesteinsarten analoge Gebilde und brachte demgemäß bei deren Einteilung den mineralogischen Standpunkt zur

¹⁾ O. C. Farrington, Am. Min. **5**, 57 (1920).

²⁾ H. Moissan, Le four électrique, Paris 1897; C. R. **140**, 185 (1905).

³⁾ F. Osmond u. G. Cartaud, Rev. de Metallurgie **1**, 69 (1904).

⁴⁾ F. Berwerth, Sitzber. Wiener Ak., Abt. 1, 114, 345 (1905); Steel and Meteoric Iron, Journ. of de Iron u. Steel Inst. **3**, 37 (1907).

⁵⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1905, 1, 122.

⁶⁾ F. Rinne u. H. E. Boeke, N. JB. Min etc. Festband 1907, 227.

⁷⁾ W. Fränkel u. G. Tammann, Z. f. angew. Chem. **60**, 416 (1908).

⁸⁾ W. Gürtler, Z. f. phys. Chem. **74**, 428 (1910).

⁹⁾ N. F. Belaiew, Ann. d. kais. russ. techn. Ver. **1—3**, 1—92 (1909) (russisch mit deutschem Auszug).

¹⁰⁾ C. Benedicks, Intern. Kongreß, Düsseldorf 1910, Nova acta reg. societ. scient. Upsalensis [4] **2**, Nr. 10, 1—26 (1910); Rev. de Metallurgie **8**, 85 (1911).

¹¹⁾ P. Partsch, Die Meteoriten oder vom Himmel gefallene Stein- u. Eisenmassen im k. k. Hofmineralienkabinett in Wien. Wien 1843.

¹²⁾ C. U. Shepard, Am. Journ. [2] **2**, 389 (1846), [2] **6**, 402 (1848), [2] **43**, 22 (1867).

¹³⁾ K. v. Reichenbach, Ann. d. Phys. u. Chem. **107**, 155 (1859).

¹⁴⁾ G. Rose, Abh. Akad. Wiss. Berlin 1863, 23; Ann. d. Phys. u. Chem. **124**, 193 (1865); Z. Dtsch. geol. Ges. **17**, 4 (1865).

¹⁵⁾ N. S. Maskelyne, Phil. Mag. [4] **25**, 49 (1863).

¹⁶⁾ A. Daubrée, C. R. **65**, 60 (1867); **76**, 316 (1873).

¹⁷⁾ St. Meunier, Cosmos, 15. u. 22. Jan., **5**, 12. u. 19. Febr. (1817).

¹⁸⁾ C. Rammelsberg, Abh. Akad. Wiss. Berlin 1870, 77 und 1879, 3.

¹⁹⁾ G. Tschermak, Tsch. min. Mit. 1872, 165; Sitzber. Wiener Ak., Abt. 1, **88**, 347 (1883).

²⁰⁾ A. Brezina, J. k. k. geol. R.A. **35**, 151 (1885); Ann. d. naturh. Hofmus. **10**, 231 (1895).

²¹⁾ E. Cohen, Verzeichn. d. Met. i. d. Greifswalder Sammlg. Mitt. d. naturw. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen. 32. Jahrgang (1900).

Geltung. Von G. Tschermak wurde in G. Roses Sinne die Gliederung weiter geführt und zur Benennung der Arten die Buchstabenbezeichnung eingeführt, welche heute in Österreich, Deutschland, Amerika und in England in Gebrauch ist. Alle diese älteren systematischen Einteilungen der Meteor Eisen gründeten sich im wesentlichen auf die Unterscheidung nach äußeren Merkmalen. Eine Übersicht derselben enthält E. Cohens Meteoritenkunde, Heft 3.

Erst die neuester Zeit angestellten chemisch-physikalischen Betrachtungen ermöglichten es, bei Meteor Eisen ein ihrem inneren Aufbau entsprechendes natürliches System zu bringen.

Um die Wende des 19. Jahrhunderts begannen nämlich die auf Bakhuis Roozebooms¹⁾ Lehre von den heterogenen Gleichgewichten vom Standpunkte der Phasenlehre aufgebauten Studien über die Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge an Metallegierungen, die zunächst für die technische Herstellung der Eisenkohlenstofflegierungen (des Kohlenstoffstahls) von Bedeutung wurden. An anderer Stelle dieses Werkes (sub Eisen) berichtet R. Vogel über die Fortschritte der Studien an den künstlichen und natürlichen Eisen-nickellegierungen und sind die bezüglichen Ableitungen über die Auffassung ihrer Konstitution daselbst einzusehen.

Die drei Hauptglieder, bzw. Strukturelemente der Meteor Eisen sind der *Kamacit* (gesättigter Mischkristall mit einem Nickelgehalt von 6%), *Taenit* (Nickelgehalt wahrscheinlich 27%, nach den zwei höchst gefundenen Bestimmungen 37 oder 49% betragend) und *Plessit* (eutektoide Mischung von Kamacit und Taenit, nach den analytischen Erfahrungen mit einem Nickelgehalt von etwa 18%).

Der *Kamacit* (Balkeneisen) ist ausgebildet in riesengroßen, gleichsam einkörnigen individualisierten Massen, in groben bis feinkristallinen Körnern, groben Stengeln und breiten bis dünnplattigen Tafeln (Lamellen). Er kristallisiert tesseral und hat gute Spaltbarkeit nach dem Würfel. Fast beständig nach (112) polysynthetisch verzwilligt. Die Zwillinglamellen kommen nach Anätzung mit Salpetersäure als zwei nach sechs Flächenpaaren verlaufende Kanäle zum Vorschein und heißen die „Neumannschen Linien“. Selbständig bildet er die Komaciteisen.

Der *Taenit* (Bandeisen) erscheint als ein äußerlich hervorstechendes Strukturelement zusammen mit Kamacit und Plessit in der oktaedrischen Eisen-gruppe, die das charakteristische Ätzbild der sogenannten „Widmannstättenschen Figuren“ zeigen, hervorgerufen durch die ungleiche Ätzbarkeit der nach Oktaederflächen gelagerten Kamacit- und Taenitlamellen. Der Taenit ist in dünnen Blechen zwischen die Kamacitlamellen oder diese und den Plessit eingeschaltet, besitzt gelbliche Farbe und einen sehr hohen metallischen Glanz. Auf dem Kamacit erscheint der Taenit als dicht anliegender und scharf abschneidender Belag, während er zum Plessit Übergänge zeigt und die Grenze zwischen dem sogenannten Bandtaenit und dem Taenitanteil des Plessits aufgehoben erscheint. Zum andernmal bildet der Taenit zusammen mit Kamacit einen Bestandteil des *Plessits* (Fülleisen), welcher die Lücken zwischen den Kamacitbalken ausfüllt, in Form oktaedrischer Kleinstruktur oder feinkristalliner Ausbildung. Vom Kamacit und Taenit unterscheidet sich der Plessit bei

¹⁾ Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Hefte 1, 2, 3 u. 32. Braunschweig 1901, 1904, 1911, 1913.

feiner Ausbildung durch sein mattes graues Aussehen. Selbständig erscheint er in Form der Plessiteisen.

Außer den normalen Gemengteilen Kamacit, Taenit und Plessit (Trias Reichenbachs) erscheint in Eisen, die einer kräftigen künstlichen Erhitzung ausgesetzt waren, der Kamacit nach Anätzung in Form eines meist fetzig-körnigen Aggregates, das zufolge der Erhitzung durch Umkristallisation an Stelle des individualisierten hexaedrischen Kamacits getreten ist. Diesen durch Umlagerung künstlich entstandenen Kamacit hat F. Berwerth als *Metabolit* bezeichnet. Nach W. Fränkel und G. Tammann ist der Metabolit ein Nickel-eisen im Zustandsfelde des technischen γ -Nickeleisens. Nach dem Roozeboomschen hypothetischen Entmischungsschema haben sich die Meteor-eisen-

strukturen bei sehr langsamer Kristallisation im festen Zustande herausgebildet. Den ersten Versuch, die Meteor-eisen in das Schema einzugliedern, hat F. Rinne¹⁾ gemacht (Fig. 46).

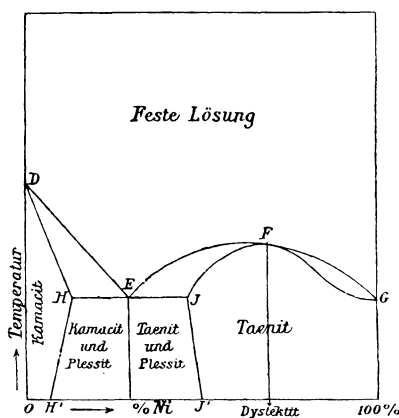


Fig. 46.

In dem vorstehendem, von F. Rinne gezeichneten Roozeboomschen Zustandsdiagramm bedeutet die Kurve DEFG den Beginn der Entmischung. Bei der Temperatur der Horizontalen HEJ besteht von $O-H^0/0$ und $J-100^0/0$ Mischbarkeit von Fe und Ni, letztere Strecke unterbrochen durch die chemische Verbindung F. Auf der Strecke HEJ besteht Nichtmischbarkeit, sie entspricht der Mischungslücke = Lacune.

Die Reihe gliedert sich somit in drei

Teile. 1. $O-H^0/0$ Ni = sublacunitische Gruppe mit völliger Mischbarkeit zwischen Fe und Ni. 2. $H-J^0/0$ Ni = lacunitische Gruppe mit Nichtmischbarkeit zwischen Fe und Ni, also Zerfall in H und J. 3. $J-F$ und $F-100^0/0$ superlacunitische Gruppe mit Mischbarkeit zwischen Fe und Ni. 4. Dystektische Gruppe, entsprechend der chemischen Verbindung $F^0/0$ Ni. Danach werden die Gruppen der meteorischen Nickeleisen, wie sie den ihr Wesen beherrschenden Mischungsverhältnissen entsprechen, mit folgenden Namen benannt: 1. Sublacunite, 2. Lacunite, 3. Superlacunite, 4. Dystektite (Verbindung Ni_2Fe = Awaruit). Die Gruppe der Lacunite zerfällt in die Unterteilungen: a) Hypeutektoide Lacunite (Kamacit-Plessit-Siderite), b) eutektoide Lacunite (Plessit-Siderite), c) hyperutektoide Lacunite (Taenit-Plessit-Siderite). In dem aufgestellten hypothetischen Schema ist die natürliche Einteilung der Meteor-eisen vorgezeichnet und F. Berwerth²⁾ hat den Versuch unternommen, an der Hand der neugeschaffenen und ihrem inneren Wesen angepaßten Einteilungsprinzipien die Meteor-eisen in ein dem praktischen Bedarfe dienliches System einzuordnen.

Wenn man die Abszisse des Roozeboomschen Schemas herauszeichnet

¹⁾ F. Rinne, Physikalisch-chemische Bemerkungen über technisches und meteorisches Eisen. N. JB. Min. etc. 1905, 1, 122—158.

²⁾ F. Berwerth, Sitzber. Wiener Ak., Math.-nat. Klasse I, 123, 1047 (1914).

und darauf die Prozentgehalte des Nickels aufträgt, so erscheinen auf dieser Linie zunächst die Abgrenzungen jener Strecken als wichtig, auf denen Mischbarkeit und Nichtmischbarkeit von Fe und Ni besteht (Fig. 47). Von 0—6% Ni besteht völlige Mischbarkeit. Die Mischung entspricht dem Kamacit. Von 6—27% oder höheren Nickelgehalt (wahrscheinlich) besteht Nichtmischbarkeit zwischen Fe und Ni. Diese Strecke entspricht der Mischungslücke. Die feste Lösung entmischt sich auf der nickelarmen Seite zu Kamacit, Taenit und Plessit und auf der nickelreichen Seite zu Taenit und Plessit. Zwischen der nickelarmen und nickelreichen Reihe liegt die Zone des eutek-

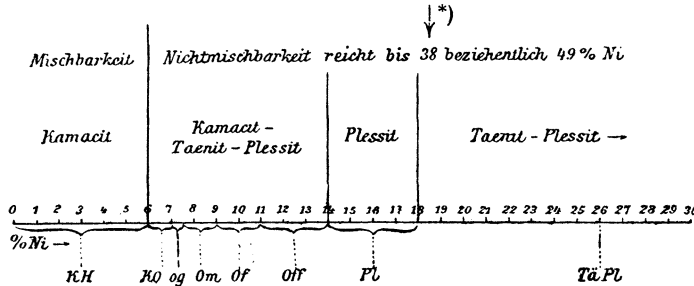


Fig. 47.

toiden Gemenges von Kamacit und Taenit, d. i. des Plessits. Der Höchstgehalt an Ni in Meteoriteisen ist bisher mit 26% gefunden. Aus der Zone von 27—100%, wo sich Mischkristalle von Taenit ausscheiden müßten, ist bis jetzt kein Meteoriteisen bekannt. Das Eisen von St. Cristobal steht an der Grenze. Von links nach rechts sehen wir also in Fig. 47 die als Kamaciteisen (6% Ni = K) selbständige Kamacitmasse an die unterste Grenze der Mischungslücke herantreten und von hier an in allmählichem Übergange zu ganz groben (6 bis 7% Ni = KO), groben (7—7,5% Ni = Og), mittleren (7,5—9% Ni = Om), feinen (9—11% Ni = Of), und ganz feinen (11—14% Ni = Off) Kamacitlamellen begriffen bei stetigem Anwachsen und schließlichem Herrschen des Plessits (14—18% Ni). Von jenseits des Plessits aus der Zone des Taenitplessits ist nur das Meteoriteisen von San Cristobal 26% Ni = TÄ.PL) bekannt.

Im Entmischungsschema der Meteoriteisennickellegierungen findet der Bandtaenit keinen Platz. Sein Auftreten als selbständiger Gemengteil unterhalb der eutektoiden Horizontalen erscheint als eine Unregelmäßigkeit. F. Rinne¹⁾ erklärt die Entstehung des Bandtaenits als eine Rückschlagsbildung oder durch Löslichkeitsveränderungen des Nickeleisens bei Temperaturniedrigung unter die eutektoiden Horizontale. Die Anreicherung des Taenits in der Nachbarschaft der großen Kamacitlamellen läßt sich auch mit dem von W. Gürtler²⁾ als „Einformung“ bezeichneten Prozesse in Übereinstimmung bringen, bei dem die großen Kamacitlamellen auf Kosten des Plessitkamacits angewachsen sind. Mit dem Erkennen des Bandtaenits als einer unregelmäßigen Erscheinung im Strukturbild der oktaedrischen Eisen und bei der genetischen Verknüpfung mit dem Plessit wäre der Taenit als selbständiges Strukturglied aus der Reichenbachschen Trias auszuscheiden, was die Überführung der-

¹⁾ F. Rinne, l. c.

²⁾ W. Gürtler, Metallographie 1, 163 (1912). Berlin.

*) Die Zahl 38 ist wahrscheinlich auf 27 richtig zu stellen.

selben in eine Dyas bedeuten würde, wofür alle theoretischen Folgerungen über vorstehend erörterten Aufbau der oktaedrischen Eisen sprechen würden. Wegen seiner ausgeprägten Erscheinung im Strukturbilde wurde dem Bandtaenit jedoch seine Rolle als gleichwertiges Strukturglied neben dem Kamacit und dem Plessit belassen. Die Frage der Sonderstellung des Taenites haben in neuerer Zeit S. W. J. Smith und G. Tammann ausführlicher behandelt.

G. Tammann¹⁾ hat in einer Arbeit über das meteorische Nickeleisen und den Polymorphismus von Kohlenstoff-Eisen Kritik an der Osmond-Roozeboomschen Auffassung des meteorischen Nickeleisens geübt, ausgehend von der Tatsache, daß die Umwandlungskurven der ferromagnetischen α -NiFe-Legierungen in die paramagnetischen Legierungen des β -Ni und des γ_2 -Fe ganz anders verlaufen, als nach der Hypothese von F. Osmond und Bakhuis Roozeboom zu erwarten wäre. Die Gleichgewichtskurve, die zwischen den Kurven des Verlustes und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit liegen muß, kann die der reversiblen Umwandlung von α - in γ -NiFe nicht zwischen 6 und etwa 25 % Ni bei Temperaturen schneiden, bei denen im FeNi noch merkliche Diffusion besteht, was nach der Hypothese von F. Osmond und Bakhuis Roozeboom der Fall sein müßte. Außerdem ist im technischen FeNi beim Auftreten seiner Magnetisierbarkeit keine Entmischung zu beobachten. Auch durch die Verlegung der hypothetischen eutektischen Temperatur des Kamacites und Taenites zu tieferen Temperaturen, etwa 0° C, wird die Schwierigkeit nicht gemildert, denn dann ergibt sich als neue Schwierigkeit, daß bei so niedriger Temperatur ein Platzwechsel der Ni- und Fe-Atome im Gitter nicht mehr merklich ist und daher eine Entmischung auch nicht mehr stattfinden kann. Dazu kommt noch das Verhalten des meteorischen NiFe beim Erhitzen; die hierbei auftretende Umwandlung des meteorischen NiFe, des Kamacites in das technische NiFe offenbart sich durch eine bei 400° bereits sichtbar werdende Körnung im Kamacit und tritt, wie besondere Versuche gezeigt haben, unterhalb der Temperatur des Verlustes und auch unterhalb der Wiederkehr des Ferromagnetismus auf, also im ferromagnetischen α -NiFe. Diese bei 400° sichtbar werdende Körnung erinnert an die Umwandlung von Mischkristallen mit anomaler Doppelbrechung, die beim Erhitzen eintritt, gleichfalls eine nicht reversible Umwandlung, die nur in den Mischkristallen, nicht aber in den Kristallen der reinen Komponenten auftritt.

Der Taenit ist nach F. Osmond und Bakhuis Roozeboom eine besondere Phase; G. Tammann leugnet dies, indem er auf die schwankenden Analysenzahlen verweist, die für den Taenit gefunden wurden. Der Ni- und Co-Gehalt im Taenit schwankt zwischen 23,6 % und 35,5 %, im Kamacit zwischen 4,85 % und 7,16 %. Nach G. Tammann ist der Taenit eine nickelreichere Schliere im Kamacit. Nach der Gleichgewichtshypothese sollte auch der Plessit als Eutektikum von unveränderlicher Zusammensetzung konstante Analysenzahlen liefern, doch schwanken die Zahlen für die Zusammensetzung des Plessites selbst bei dem gleichen Eisen innerhalb weiter Grenzen, so beim Eisen von Welland nach J. M. Davison für kamacitreichen Plessit mit 6,97 % Ni und 0,19 % Co zu einer taenitreichen Form mit 25,87 % Ni und 0,83 % Co. Auch verhalten sich die Plessitfelder beim Ätzen verschieden. Nach den neuen Erfahrungen über die Einwirkungsgrenzen chemischer Agenzien auf Misch-

¹⁾ G. Tammann, Nachrichten v. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math. nat. Kl. 1918, 1.

kristallreihen ist es möglich, daß die Einwirkungsgrenze des Ätzmittels zwischen dem Ni-Gehalt des Kamacites und des Taenites liegt. Dann würde auch für den Fall, daß die Änderung des Ni-Gehaltes an der Grenze von Taenit und Kamacit eine kontinuierliche ist, nach dem Ätzen eine scharfe Grenze entstehen und man wäre nicht berechtigt, deshalb die beiden sich gegen das Ätzmittel verschieden verhaltenden Teile des Konglomerates als besondere Phasen anzusehen (vergl. hierzu die unten zitierte Arbeit von E. Pfann).

Faßt man den Taenit nicht als besondere Phase auf, so fallen nach G. Tammann alle Schwierigkeiten fort, welche sich jetzt dem Verständnis der meteorischen Struktur entgegenstellen. Dann wäre die meteorische Struktur bei der Kristallisation der betreffenden Schmelzen entstanden, es würde sich aber nicht die normale und stabile Verteilung der Ni- und Fe-Atome im Raumgitter herstellen, wie sie beim technischen NiFe entsteht, sondern eine von ihr abweichende instabile. Nimmt man an, daß beim würfeligen Raumgitter mit Atomen an den Ecken und in den Seitenmitten die Gittergeraden parallel den Oktaederkanten mit abnorm vielen Ni-Atomen besetzt sind, so könnte hierin der Unterschied zwischen dem Kamacit und dem technischen NiFe bedingt sein. Es könnte dann auch zur Bildung nickelreicherer Lamellen parallel den Oktaederflächen kommen. Die Zustandsdiagramme des technischen und des meteorischen NiFe wären dann sehr wenig verschieden, die Gleichgewichtskurven des stabileren technischen NiFe würden dann bei ein wenig höheren Temperaturen verlaufen als die des weniger stabilen Kamacites und Taenites. Wie konnte sich aber eine beim Erhitzen so schnell sich umwandelnde Form erhalten, wenn sie aus dem Schmelzfluß entstanden ist?

In Analogie zu dem Verhalten unterkühlter Schmelzen ist es denkbar, daß der Kamacit nach seiner Entstehung aus dem Schmelzfluß auch bei hohen Temperaturen sehr viel beständiger ist, als wenn er nach seiner Abkühlung wieder erhitzt wird. G. Tammann faßt seine Ansicht folgend zusammen: Der Kamacit ist ein Mischkristall, in dem die Verteilung der Ni- und Fe-Atome nicht die normale ist, sondern von niedriger Symmetrie ähnlich der in den Mischkristallen mit anormaler Doppelbrechung, die Taenitblätter sind nickelreiche Schlieren, geordnet nach den Oktaederebenen und der Plessit stellt schlierenreichere Teile dar.

S. W. J. Smith¹⁾ hat thermomagnetische Untersuchungen an Meteoreisen und künstlichen Nickellegierungen durchgeführt und ist zu der Ansicht gekommen, daß der Taenit selbst nicht homogen ist, sondern die eutektische Mischung zwischen Kamacit und einer etwa 40% Nickel enthaltenden Komponente, analog dem Perlit des Gußstahles, der eine eutektische Mischung von Ferrit und Cementit darstellt. Bis etwa 700° stellt die Legierung eine homogene feste Lösung von Nickel und Eisen dar, unter 700° wird der Zustand metastabil, bei 600° ist die Labilitätsgrenze erreicht, es scheidet sich der nickelarme Kamacit aus und wofern die Konzentration der Legierung entsprechend hoch ist, die eutektische Mischung, der Taenit.

Durch metallographische Untersuchung hat aber vor kurzem E. Pfann²⁾ das dem Perlit analoge Eutektikum übereinstimmend mit der herrschenden Ansicht in dem Plessit nachgewiesen und gute Abbildungen hiervon gegeben. Die Arbeit E. Pfanns über den inneren Gefügebau der meteorischen

¹⁾ S. W. J. Smith, Proc. Roy. Soc. London **79**, Ser. A, 132 (1907).

²⁾ E. Pfann, Zeitschr. f. Metallogr. **9**, 65 (1917).

Nickeisen bringt als neues Ergebnis die Zweiteilung des Fülleisens (Plessites) in den eigentlichen eutektoiden Plessit und in ein gleichfalls als Fülleisen auftretendes gröberes Gemenge von Kamacit und Taenit nicht eutektischer Zusammensetzung, welches als zweite Segregation innerhalb der groben Kamacitbalken aufgefaßt wird und mikrooktaedrische Gefüge zeigt. Dieses Fülleisen kann als Mikrooktaedrit oder als Makroplessit bezeichnet werden [E. Pfann sowie F. Berwerth, Sitzber. Wiener Ak. math.-nat. Kl. I **127**, 415 (1918)]. E. Pfann hat auch den Nickelgehalt des Taenits, der mit sehr verschiedenen Werten ermittelt worden war, aus dem Eisen St. Cristobal neu bestimmt, in dem der Taenit als Segregat auftritt und nicht als Produkt der Einformung, und hierfür die Werte 26,35%, 26,25%, 26,45% erhalten. Auf Grund seiner Untersuchungen der dichten Eisen mit typischen Eutektstrukturen ist die Konzentration des eutektoiden Plessits mit 17—18% Ni festgestellt worden. Der Nickelgehalt des Kamacits ergab sich mit 6—7% Ni. Es treten nach diesen Untersuchungen E. Pfanns die drei Strukturelemente Kamacit, Taenit und Plessit in folgenden Erscheinungsformen auf:

Kamacit: 1. Als primäres Kristallisationsprodukt und alleiniger Bestandteil der Meteor Eisen, deren Nickelgehalt unter 6% liegt (hexaedrische Eisen); 2. als Segregat, ein oktaedrisch gelagertes Balkensystem bildend, bei Meteor Eisen mit über 7% Ni (oktaedrische Eisen); 3. als zweites Segregat, Bestandteil der Füllsubstanz der oktaedrischen Eisen, ein parallel gelagertes oder mikrooktaedrisches Balkensystem innerhalb der großen Kamacitsegregate bildend; 4. als Bestandteil des eutektischen Plessits, wo der Kamacit entweder ein inniges Gemenge mit dem Taenit bildet oder in Lamellen neben Taenitlamellen eingelagert erscheint.

Taenit: 1. Als primäres Kristallisationsprodukt in Meteor Eisen mit mehr als 27% Ni (bisher kein Beispiel bekannt); 2. als Segregat bei Eisen zwischen 18—27% Ni (bisher nur im Eisen St. Cristobal); 3. als Produkt der Einformungsvorgänge, aus dem Plessit durch Entziehung der Kamacitpartikeln seitens der Kamacitsegregate entstanden. In dieser Form bildet der Taenit die schmalen den Kamacit einsäumenden Bänder der Widmannstättenischen Strukturen oktaedrischer Eisen; 4. als Bestandteil des eutektoiden Plessits in gleichen Erscheinungsformen wie für Kamacit erwähnt.

Plessit: 1. Als nicht eutektoide Füllsubstanz der oktaedrischen Eisen (zweite Segregation des Kamacits) aus parallel gelagerten makroskopischen Kamacitbalken mit dazwischen liegenden Taenitstreifen bestehend oder ein mikrooktaedrisches, mit Taeniträndern versehenes Kamacitbalkensystem bildend. 2. a) als eutektoider Plessit, ein dichtes Gemenge von Kamacit und Taenit, oft mit durchschimmernder oktaedrischer Orientierung, die Füllsubstanz der oktaedrischen Eisen bildend; b) als eutektoider Plessit, mit ausgeprägten Eutektoidstrukturen, in den plessitreichen Eisen und im Eisen St. Cristobal.

D. Hanson und H. E. Hanson¹⁾ haben in einer Arbeit über die Konstitution von Eisennickellegierungen die Theorie von F. Osmond geprüft, das Verhalten in der Wärme und bei langsamem Abkühlen untersucht, die elektrische Leitfähigkeit gemessen und durch ihre Ergebnisse die F. Osmondsche Theorie gestützt.

Da G. Tschermaks Buchstabenzeichen der oktaedrischen Eisengruppe die Lamellenbreite der Kamacite zur Unterlage hatten, so ist eine Änderung

¹⁾ D. Hanson u. H. E. Hanson, Engineering **110**, 620, 655 (1920).

der alten Zeichen nicht vorgenommen worden, weil ja, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, die Lamellenbreite eine Funktion des Nickelgehaltes ist. Bezüglich neu geschaffener Zeichen verweise ich auf die tabellarische Übersicht der Neueinteilung der Eisenmeteoriten.

Für das Gesamtmaterial der Meteoriten ist die dreiteilige Scheidung N. St. Maskelynes mit folgenden Benennungen angenommen worden: a) Lithometeorite-Steinmeteoriten, b) Lithosiderometeorite oder Mesometeorite = Übergänge zwischen Stein- und Eisenmeteoriten, c) Siderometeorite = Eisenmeteorite.

Eine Übersicht der Eisenmeteorite gibt F. Berwerth¹⁾ nach diesem System in folgender Zusammenstellung.

Übersicht über das System des Meteoreisens nach F. Berwerth.

I. *Kamacit-Meteorite* (F. Rinnes Sublacunite). Ni = 6%.

I. 1. *Kamacite*.

I. 1 a. Kamacit-Hexadrite (KH).

I. 1 b. Körnige oder Granokamacit-Hexadrite (k KH).

I. 1 c. Kamacit-Oktaedrite (KO).

Anhang zu I. Künstliche Kamacit-Metabolite (KMe).

II. *Kamacit-Taenit-Meteorite* (F. Rinnes Lacunite). Ni = 7—26%.

II. 1. *Kamacit-Taenit-Plessit-Meteorite* (F. Rinnes hypereutektoide Lacunite). Ni = 7—14%.

II. 1 a. Oktaedrite (O).

II. 1 a α. Grobe plessitarme Oktaedrite (Og). Ni = um 7—7,5%.

II. 1 a β. Mittlere plessitreichere Oktaedrite (Om). Ni = 7,5—9%.

II. 1 a β₁. Mittlere Oktaedrite mit körnigen Kamacitlamellen (Om_k).

Anhang zu II. 1 a β. Feine künstliche Oktaedrit-Metabolite (OmMe).

II. 1 a γ. Feine plessitreiche Oktaedrite (Of). Ni = 9—11%.

Anhang zu II. 1 a γ. Feine künstliche Oktaedrit-Metabolite (OfMe).

II. 1 a δ. Sehr feine, an Plessit überreiche Oktaedrite (Off). Ni = 11 bis 14%.

II. 1 a ε. Granooktaedrite (k Og, k Om, k Of, k Off).

Anhang zu II. 1 a ε. Künstliche Granooktaedrit-Metabolite (k OMe).

II. 1 b. Tessera-Oktaedrite (TeO). Lamellen nach (111) und (100).

II. 1 c. Dodekaedrite (Do). Lamellen nach (110).

II. 2. *Plessit-Meteorite* (Pl) (F. Rinnes eutektoide Lacunite). Ni = 14—18%.

Anhang zu II. 2. Künstliche Plessit-Metabolite.

II. 3. *Taenit-Plessit-Meteorite* (TaePl). (F. Rinnes hypereutektoide Lacunite). Ni = 26%.

¹⁾ F. Berwerth, Ein natürliches System der Eisenmeteoriten, Sitzber. Wiener Ak., Abt. 1, 23, 1—37 (1914).

Einteilung des Meteoreisens in das System nach F. Berwerth.¹⁾

I. Kamacit-Meteorite.

Kamacit einziger wesentlicher Gemengteil.

I. 1. *Kamacit* (K). Für gewöhnlich ein gesättigter Mischkristall mit 6 % Ni, von großen bis kleinen Dimensionen, einzeln, körnig aggregiert oder oktaedrisch orientiert, mit durchgehender Spaltbarkeit nach dem Hexaeder, polysynthetischen nach (112) eingelagerten Zwillingslamellen, auf welchen vorgenommene Ätzung vertiefte Rinnen erzeugt, genannt die „Neumannschen Linien“.

I. 1a. Kamacit-Hexadrite (KH). Gigantische und kleinere Einzelindividuen von Kamacit.

Vertreten durch die Fälle von: Auburn 1867, Avče, gefallen 2./3. 9 Uhr a. m. 31. März 1908, Braunau, gefallen 14. Juli 1847, Clairborne (Lime Creek) 1834, Coahuila 1837, Fort Duncan 1852 (Mavrick Co. 1882, Smithsonian Eisen 1882, Couch Eisen 1850), Hex River Mounts 1882, Iredell 1898, Lick Creek 1879, Murphi 1899, Ponca Creek (Dacotah) 1893, Scottsville 1867, Walker Co. (Morgan Co.) 1832.

I. 1b. Körnige oder Granokamacit-Hexaedrite (k KH). Aggregate von groben bis kleinen Kamacitkörnern.

Vertreten durch die Fälle von: Barraba 1904, Bingera 1880 (Neumannsche Linien fehlen in beiden Fällen), Copiapo 1863 (enthält steinige Einschlüsse), De Sotoville (Tombigbee River) 1878, Indian Valley (Floyd Co.) 1887, Kendall Co. 1887 (reich an steinigen Zwischenmassen), Nenntmannsdorf 1872 (Körnung nur in größeren Platten kenntlich).

I. 1c. Kamacit-Oktaedrite (KO).

Zusammengesetzt aus unregelmäßigen, aber zu deutlichen groben Balken und Stengeln geformten und nach Oktaedertrassen geordneten Kamacit-Krystalloiden, zum Teil mit den ersten vereinzelt Spuren von Plessit. Übergang zu den Kamacit-Plessit-Meteoriten. Hier sind auch die ehemals mit Ogg bezeichneten Eisen eingeteilt.

Vertreten durch die Fälle von: Central-Missouri 1855, Mount Joy 1887, Narraburra Creek 1854, Nelson Co. 1860, Nuleri (?) 1902, Pittsburg 1850, São Julião 1883, Seeläsgen 1847, Sierra de Deesa 1865, Union Co. 1860, Zacatecas 1520 (?).

Anhang zu I. Künstliche Kamacit-Metabolite (KMe).

Kamacit-Hexaedrite, Granokamacite und Kamacit-Oktaedrite mit sekundären, durch künstliche Erhitzung entstandenen Strukturen, wie fetzig-körnig, fein bis größer polyedrisch und dicht (kryptokrystallin).

Vertreten durch die Fälle von: Ainsworth 1907/08, Campo del Cielo (Tucuman) 1783, Chesterville 1847, Cincinnati 1898, Hollands Store 1887, Locust Grove 1857, Nedagolla, gefallen 23. Januar 1870, Primitiva 1888, San Francisco del Mezquital 1867, Senegal 1763, Summit 1890, Forsyth County 1891.

¹⁾ Die neuen Fälle sind noch nicht eingereiht, bei manchen älteren Fällen würde eine neue Nickelbestimmung wohl abweichende Werte ergeben, so daß die Einreihung schwanken kann.

II. Kamacit-Taenit-Meteorite (F. Rinnes Lacunite). Ni = 7—26‰.

Wesentliche Gemengteile Kamacit und Taenit. Beide bilden für sich oder im eutektoiden Gemenge als Plessit selbständige Strukturelemente.

II. 1. Kamacit-Plessit-Meteorite (F. Rinnes hypereutektoide Lacunite). Ni = 7—14‰.

Aus Kamacitafeln (Lamellen) und Taenitplatten netzförmig aufgebaute Eisen mit Plessit als Füllmasse. Auf polierten geätzten Flächen die Widmannstättenschen Figuren zeigend. Kamacit und Plessit stehen in wechselseitigem Verhältnis zueinander.

II. 1a. Oktaedrite (O). Aufbau netzartig oktaedrisch. Die Kamacitlamellen lagern parallel den Oktaederflächenpaaren und Plessit füllt die Lücken des Kamacitnetzes.

II. 1aα. Grobe, plessitarmer Oktaedrite (Og). Ni = um 7—7,5‰.

Breite der Kamacitlamellen (Balken) = 1,5—2 mm, letztere häufig nach den vier Flächenpaaren des Oktaeders verzwilligt. Die Oktaederfläche ist gleichzeitig Zwillingsebene und Verwachsungsfläche.

Vertreten durch die Fälle von: Arispe (Noon) 1911, Arva (Magura) 1840, Barranca blanca 1855, Beaconsfield 1894, Bendegó 1784, Billings 1903, Bischtübe 1888, Black Mountain 1835, Bohumilitz 1829, Brazos (Wichita Co.) 1836, Caney Fork (Smithville) 1840, Canon diablo 1891, Casey Co. 1877, Cocks County (Cosby Creek) 1840, Cranbourne 1854, Crow Creek (Silver Crown) 1887, Duell Hill 1873, Jennys Creek 1883, Lexington Co. 1880, Lonaconing 1888, Mooranoppin 1893, Mount Ayliff 1907, Mount Stirling 1892, Murnpeowie 1909, Narraburra (Yeo Yeo) 1885, Niagara 1879, Nochtuis 1876, Oregon City 1903, Pan de Azucar 1884, Paulding Co., beschr. 1913, Poopo 1910, Rosario 1897, Sarepta 1854, Smithville (Caney Fork) 1892, Smithville 1892, Südöstliches Missouri 1863, Surprise Springs 1899, Tabarz 1854, Tennants Eisen 1784, Waldron Ridge 1887, Youndegin 1884.

II. 1aβ. Mittlere, plessitreichere Oktaedrite (Om). Ni = 7,5—9‰.

Intersertal Struktur. Lamellenbreite 0,5—1,0 mm. Verzwilligung der gescharten Lamellen nach (111) gewöhnlich. Die Lamellen einheitlich, aber häufig abgekörnt.

Vertreten durch die Fälle von: Abert Eisen 1887, Angara 1885, Arlington 1894, Bald Eagle 1891, Cabin Creek, gefallen 27. März 1886, Canton (Cherokee Co.) 1894, Canyon City 1875, Cap York (Anighito) 1818, Casas grandes 1867, Chilkoot 19 . . ?, Chulafinne 1878, Cleveland 1886, Coopertown 1860, Costilla Peak 1881, Dellys 1863, Descubridora (Catorze) 1780, Durango 1804, Elbogen 1400?, El Capitan Range 1893, Emmetsburg 1854, Franceville 1890, Frankfort 1866, Guilford County 1820, Hayden Creek 1891, Hopewell Mounds 1902, Hopper (Henry Co.) 1889, Ilmae 1870, Inca false 1888, Iron Creek (Viktoria) 1871, Ivanpah 1880, Joels Eisen 1858, Juncal 1866, Kenton County 1889, Kingston (nach einem publizierten Bilde von Foote ist ein Teil einer Platte metabolitisch) 1891, Kouga 1903, Lenarto 1814, Lucky Hill 1855, Luis Lopez 1896, Matatiela 1885, Mazapil, gefallen 27. November 1885, Merceditas 1884, Moctezuma 1899, Nagy Vászony 1890, Nejed 1864, Nocolche 1895, Orange River 1887, Oroville 1894, Petropawlowsk 1840, Pila 1804, Plymouth 1893, Quinn Canyon 1908, Red River 1808, Rhine Valley 1901, Rowton gefallen 20. April 1876, Sacramento Mounts 1896, San Angelo 1897, Schwetz 1850, Shrewsbury 1907, Ssyromolotow 1873,

Staunton (Augusta County 1858, 1869, 1871), Tamarugal (El Inca) 1903, Tanokami 1885, Tepl 1909, Thunda 1886, Toluca (Hazienda Mani, Capparosa, Los Reyes) 1784, Tonganoxie 1885, Trenton 1858, Welland 1888, Werchne Udinsk 1854, Whitfield County (Dalton) 1877, Williamstown 1890, Wooster (Wayne County) 1858.

II. 1a β . Mittlere Oktaedrite mit körnigen Kamacitlamellen (OmK). Kamacitlamellen nicht einheitlich, aus verschiedenen orientierten Körnern zusammengesetzt, Kamacitnetz von scheckig-körnigem Ansehen.

Vertreten durch die Fälle von: Cachiyuyal 1874, Kokstad 1887, Oscuro Mountains 1893, Roebourne 1894, Ruffs Mountain 1850, Seneca 1850, Willamette (Clackamas County) 1902.

Anhang zu II. 1a β . Künstliche mittlere Oktaedrit-Metabolite (OmMe).

Die Kamacitlamellen sind durch die künstliche Erhitzung zumeist in einen fetzig-körnigen Zustand umgewandelt worden.

Vertreten durch die Fälle von: Burlington 1819, Characas 1804, Concepcion 1784, Denton County 1856, Decubridora z. T. 1780, Durango z. T. 1804, Elbogen z. T. um 1400?, Jackson County 1846, La Caille etwa 1600, Losttown 1867, Marshall County 1860, Misteca (Oaxaca) 1843, Morito um 1600, Murfreesboro 1847, Nebraska (Fort Pierre) 1856, Reed City 1895, Taigha 1891, Tarapaca 1894, Toluca z. T. 1784, Toubil 1891, Tula (Netschaevo, mit Mesosideriteinschlüssen) 1846, Werchne Udinsk z. T. 1854.

II. 1a γ . Feine plessitreiche Oktaedrite (Of). Ni = 9—11 %.

Lamellenbreite 0,2 bis 0,4 mm, sonst wie Om.

Vertreten durch die Fälle von: Adelaide? beschr. 1901, Agram (Hraschina), gefallen 26. Mai 1751, Algoma 1887, Alt Biela 1898, Ashville 1839, Augustinowka 1890, Bear Creek 1866, Bella Roca 1888, Boogaldi 1900, Bridgewater 1890, Caperr 1869, Charlotte, gefallen 1. August 1835, Chinautla 1901, Chupaderos 1852, Colfax 1880, Cuernavaca 1880, Glorietta Mountain 1884, Grand Rapids (Walker Town ship) 1883, Independence County (Joe Wright) 1884, Jamestown 1885, Jewell Hill 1854, Jonesboro 1891, Lagrange 1860, Laurens County (Zwilling) 1857, Lion River (siehe Mukerop), Lockport 1818, Madoc 1854, Mart 1898, Moonbi 1892, Mounionalusta 1906, Mount Edith 1913, Mount Hicks (Mantos blancos) 1876, Mukerop z. T. Wiederholungszwilling (Bethanien Zwilling, Lion River) 1899, N'Kandhla, gefallen 1. August 1912, Obernkirchen (Bückeberg) 1863, Perryville 1906, Puquios 1885, Putnam County 1839, Quesa, gefallen 1. August 1898, Ratteldraai?, Russel Gulch 1863, Saint Genevieve Co. 1888, Serrania de Varas 1875, Shirohagi 1890, Smith Mountain 1863, Thurlow 1888, Werchne Dnieprowsk 1876 zu Augustinowka 1890.

Anhang zu II. 1a γ . Künstliche feine Oktaedrit-Metabolite (Of Me).

Vertreten durch die Fälle von: Apoala 1890, Babbs Mill (Green County, Blaksches Eisen) 1818, 1876 möglicherweise ein Kunstprodukt, Cacaria 1867, Canada de Hierro 1846, Goldbachs Eisen 1804, Greenbrier County 1880, Hammond 1884, Illinois Gulch (Ophir) 1899, Mukerop z. T. 1899 (Zwillingsblock) Prambanan 1784, Rafrüti 1886, Rodeo 1852, Russel Gulch 1863, Teposcolula 1804, Tucson 1850, Victoria West 1862, Fr. Wöhlers Eisen 1863.

II. 1a δ . Sehr feine, an Plessit überreiche Oktaedrite (Off). Ni = 11—14 %.

Intersertalstruktur bis porphyrische Struktur. Der Plessit nimmt den Charakter einer Grundmasse an. Lamellenbreite 0,2 mm.

Vertreten durch die Fälle von: Ballinoo 1893, Butler 1874, Carlton 1887, Cowra 1888, Dehesa (Chile 1866), Mungindi 1897, Ranchito (Bacubirito) 1871, Salt River 1850, Tazewell 1853.

II. 1a ε. Granooktaedrite (kOg, kOm, kOf, kOff).

Aggregate kleiner bis sehr großer Oktaedritkomplexe.

Vertreten durch die Fälle von: Arispe 1898 (kOg), Kodaikanal 1898 (kOf), La Rjoja 1907 (kOf), N'Goureyima gefallen 15. Juni 1900 (kOf), Persimmon Creek 1893 (kOf), Puerta de Arauco 1904? (kOf?), Santa Rosa Marktplatz 1810 (kOf).

Anhang zu II. 1a ε. Künstliche Granooktaedrit-Metabolite (kOMe).

Vertreten durch den Fall von Rasgata 1810.

II. 1b. Tessera-Oktaedrite (TeO). Oktaedrisches Kamacitnetz mit Kamacitlamellen nach (100).

Vertreten durch den Fall von Mukerop 1899 (Block Goamns).

II. 1c. Dodekaedrit (Do).

Die Lamellen des Kamacitnetzes lagern nach (110).

Bisher vertreten durch den Fall: Carthago (Caney Fork) 1840. Ist ein künstlicher Metabolit (DoMe).

II. 2. *Plessit-Meteorite* (Pl) (F. Rinnes eutektoide Lacunite). Ni = 14 bis 18%. Nur aus Plessit bestehend, zum Teil mit letzten Spuren von Kamacitspindeln. Dichtes Ansehen, mikroskopische Struktur vorwiegend lamellar.

Vertreten durch die Fälle von: Capeisen 1793, Howard County 1862, Inquique 1871, Linville Mountain 1882, Shingle Springs 1869, Smithland 1840, Deep Springs Farm 1846, Morradal 1892, Weaver 1898.

Anhang zu II. 2. Künstliche Plessit-Metabolite (PIMe).

Vertreten durch die Fälle von: Babbs Mill (Troostsches Eisen) 1842, Botetourt 1850, Capeisen z. T. 1793, Ternera 1891.

II. 3. *Taenit-Plessit Meteorite* (TaePl). F. Rinnes Hypereutektoide Lacunite. Ni = 26%.

Ein Fall bekannt. Großkörniges Taenitaggregat mit wenigen an den Rändern lagernden lamellaren Plessitfeldern.

Vertreten durch San Cristobal 1896.

Eisenglanz.

Von C. Doelter (Wien).

Synonyma: Hämatit, Hämatites, Eisenoxyd, Roteisenstein, Blutstein, Specular Iron, Fer oligiste, Fer speculaire, Ochra.

Varietäten: Eisenglimmer, Roter Glaskopf, Roter Eisenrahm, Roteisnocker, Eisenrose, Basanomelan.

Kristallsystem: Ditrighonal-skalenoedrisch. $a:c = 1:1,36557$ (N. v. Kokscharow). $a:c = 1:1,3654$ (G. Melczer).

Isomorph mit Korund und den analogen Titanaten. (Siehe bei Korund, S. 437).

Analysen.

Eine besondere Anordnung erübrigt sich. Nur die mit unreinen Materialien ausgeführten Analysen, meist zu technischen Zwecken, sind zum Schlusse angeführt.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO } . . .	—	—	0,74	—	—
CaO } . . .	—	—	0,42	—	—
MnO . . .	—	8,60	—	1,08	1,05
FeO . . .	91,42	81,92	98,60	95,91	98,33
Fe ₂ O ₃ . . .	8,58	9,18	—	Spur	Spur
TiO ₂ . . .	—	—	0,49	—	—
SiO ₂ . . .	—	—	—	3,01	0,12
Rest . . .	—	—	—	—	—
	100,00	99,70	100,25	100,00	99,50

1. Vom Binnental (Wallis), ohne nähere Angabe; anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Suppl. III, 1874, 122 (Zitat nach C. Hintze, I, 1852).
2. Von ebenda; anal. Derselbe, Pogg. Ann. **104**, 527 (1858).
3. u. 4. Beide von den Eisenerzgruben von Rio Calamita auf Elba; anal. M. Dittrich, N. JB. Min. etc. 1906, II, 29.
3. Nicht erhitzter Eisenglanz. 4. Erhitzter Eisenglanz, Analysen bei J. Königberger und O. Reichenheim, N. JB. Min. etc. 1906, II, 29.
5. Von ebenda; anal. R. Rohrer, Tsch. min. Mit. **15**, 187 (1896).

	6.	7.	8.	9.
FeO	4,84	7,63	—	—
Fe ₂ O ₃	82,49	83,41	93,70	97,30
TiO ₂	12,67	9,10	8,10	2,60
	100,00	100,58	101,80	99,90

6. Eisenrose mit schwarzem Strich, vom St. Gotthard; anal. F. v. Kobell, Grundriß d. Mineralogie, 1838, 348.
7. Von ebenda; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **104**, 527 (1858) (MnO 0,44%).
8. Von ebenda; anal. wie oben.
9. Aus Biotit-Protogin des Aarmassivs am Bachistock (Schweiz); anal. J. Königberger, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **14**, 87 (1901).

	10.	11.	12.	13.
δ	5,303	—	5,235	—
MgO	0,74	1,40	0,82	—
Fe ₂ O ₃	96,15	98,05	92,91	93,94
FeO	3,11	—	6,17	—
TiO ₂	—	—	—	2,55
	100,00	99,45	99,90	96,49

- 10—13. Sämliche vom Vesuv.
10. Dicktafelige Kristalle; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **104**, 591 (1859).
11. Dünne glänzende Blättchen; anal. Derselbe, ebenda, **104**, 458 (1858).
12. Oktaedrische Kristalle; anal. Derselbe, wie Analyse 1.
13. Kupferrote Varietät; anal. Guiscardi nach F. Zambonini, Miner. vesuv. Napoli 1910, 75.

	14.	15.	16.	17.	18.	19.
δ	—	4,8	5,2406	—	—	—
MnO	0,17	0,20	—	—	—	—
FeO	2,67	1,10	3,26	0,49	0,47	1,80
Al ₂ O ₃	0,25	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	94,68	97,05	93,63	98,71	98,22	98,20
SiO ₂	—	0,70	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	3,55	0,87	0,18	—
Gangart	1,49	—	—	—	—	—
Rest	—	—	—	—	1,13	—
	99,26	100,00	100,44	100,07	100,00	100,00

- 14. Von Stromboli; anal. Hilgenstock bei A. Bergeat, N. JB. Min. etc. 1897, II, 119.
- 15. Von der Nordwestküste der Insel Butte (Schottl.), schwarze Martit-Oktaeder; anal. F Heddle, Min. Mag. 5, 3 (1882). Dazu 0,90% CaO.
- 16. Peder-Ankergrube, Langö bei Kragerö (Norw.), tafelige Kristalle; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. 104, 529 (1858).
- 17. Von ebenda; anal. M. Dittrich, N. JB. Min. etc. 1906, II, 24.
- 18. Von Ouro preto (Brasilien); anal. wie oben bei J. Königsberger und O. Reichenheim.
- 19. Von Franklin Furnace (N. Jersey); anal. Crawford, Am. Journ. 20, 284 (1905).

Physikalische Eigenschaften.

Ohne deutliche Spaltbarkeit. Absonderung nach der Basis und dem Rhomboeder durch schaligen Bau bzw. Zwillingbildung. Bruch muschelrig bis uneben und erdig. Spröde.

Härte über 5 bis über 6. Dichte 4,9—5,3.

Metallglänzend bis halbmatt, schimmernd bis matt. Meist undurchsichtig, nach A. E. Wülfing¹⁾ bis zu einer Dicke von 0,1 mm, mit der Dicke wechselnd von Rot bis Gelblichgrau. Im reflektierten Lichte eisenschwarz bis stahlgrau, oft Anlauffarben. Dichte Varietäten rot. Strich kirschrot, blutrot bis rotbraun. Manche Varietäten wie die Eisenrose vom Gotthard zeigen schwarzen Strich.

Brechungsquotienten: An Eisenglanz von Elba fand A. Wülfing:

	Linie A	a	B	C
N_{ω}	2,904	2,949	9,288	3,042
N_{ϵ}	2,690	2,725	2,759	2,797

Siehe auch C. Försterling.²⁾

Doppelbrechung stark und negativ, mit sehr starker Dispersion.

Pleochroismus nach F. Rinne.³⁾ Nach A. Pocchetino⁴⁾ zeigt Eisenglanz Kathodenluminiscenz. J. Königsberger⁵⁾ bestimmte am Eisenglanz von Elba den Schwächungskoeffizienten für lange Wellen (Wärmewellen).

¹⁾ E. A. Wülfing, Min. Mitt. 15, 71 (1896).
²⁾ C. Försterling, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 15, 359 (1907).
³⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1890, I, 193; siehe auch H. Tertsch, Tsch. min. Mit. 25, 249 (1896).
⁴⁾ A. Pocchetino, Z. Kryst. 43, 412 (1907).
⁵⁾ J. Königsberger, N. JB. Min. etc. 1906, II, 2; ZB. Min. etc. 1905, 459.

Guter Leiter der Elektrizität. Siehe darüber die Untersuchungen von H. Bäckström bei Temperaturen zwischen 0° und 100° . Die Messungen von J. Königsberger und O. Reichenheim ergaben ähnliche Werte wie sie H. Bäckström¹⁾ gefunden hatte. Dabei zeigte sich, daß drei verschiedene Vorkommen von Langö, von Ouro preto und von Elba bezüglich des Leitvermögens nur wenig Unterschiede zeigten.

Zuweilen magnetisch, auch polarmagnetisch. Siehe darüber die Untersuchungen von A. Kenngott,²⁾ A. Abt,^{3, 4)} J. Westmann,⁵⁾ B. Bavink,⁶⁾ Jakob Kunz.⁷⁾

Über die Abhängigkeit der thermoelektromotorischen Kraft von der Richtung siehe H. Bäckström.

Thermisch negativ, nach A. de Sénarmont,⁸⁾ E. Jannetaz.⁹⁾ H. Bäckström. Spezifische Wärme an traubigem Material nach J. Joly¹⁰⁾ 0,1683, an kristallinisch-körnigem Eisenglanz von Langban nach P. W. Öberg¹¹⁾ 0,1645 und an Eisenglanz von Dognacska nach A. Abt 0,17486.

Ausdehnungskoeffizienten. R. Fizeau¹²⁾ gibt folgende Daten:

$$\alpha = 0,00000829, \quad \Delta_{\alpha}/\Delta\theta = 0,7119,$$

$$\alpha' = 0,00000836, \quad \Delta_{\alpha'}/\Delta\theta = 0,7262.$$

H. Bäckström¹³⁾ hat genauere Untersuchungen ausgeführt. Das Material war das von Langö. Die Beobachtungen für die Dilatation in der Richtung der Hauptachse bei Temperaturen zwischen $5,16^{\circ}$ und $80,33^{\circ}$ ausgeführt in der Richtung senkrecht zur Hauptachse zwischen $4,07$ und $22,26$. Er erhielt die Werte:

$$\text{Parallel der Achse: } L_{\theta} = L_0 (1 + 76109 \times 10^{-6}\theta + 4901 \times 10^{-8}\theta^2),$$

$$\text{Senkrecht zur Achse: } L_{\theta} = L_0 (1 + 76918 \times 10^{-6}\theta + 12000 \times 10^{-8}\theta^2).$$

L_{θ} ist die Länge bei θ° , während L_0 die Länge bei 0° bedeutet. Bei einer Temperatur unter 0° müssen die beiden Ausdehnungskoeffizienten gleich werden, nach der Berechnung bei $-5,7$. Unterhalb dieser Temperatur ist die Ausdehnung parallel der Hauptachse, dann die größere.

Elastizitätskoeffizienten. An Material von Langö bestimmte W. Voigt¹⁴⁾ die Moduln an Stäbchen, welche unter 90° und 45° zur Hauptachse geschnitten waren. Die Elastizitätskoeffizienten E sind:

¹⁾ H. Bäckström, Öfv. af Ak. Förh. Stockholm 1888, 533; Z. Kryst. **17**, 424 (1890).

²⁾ A. Kenngott, Übers. min. Forsch. 1859, 101.

³⁾ A. Abt, Siebenb. Museumsver. 1895; Z. Kryst. **35**, 191 (1896).

⁴⁾ A. Abt, Wiedem. Ann. **67**, 658 (1899).

⁵⁾ J. Westmann, Inaug.-Diss. Upsala 1897; Z. Kryst. **31**, 309 (1899).

⁶⁾ B. Bavink, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **19**, 425, 464 (1905).

⁷⁾ J. Kunz, ebenda, 1907, I, 6. — H. Bäckström, Öfv. af Ak. Förh. 1888, 583.

⁸⁾ A. de Sénarmont, C. R. **25**, 459 (1847).

⁹⁾ E. Jannetaz, Bull. soc. min. **15**, 136 (1892).

¹⁰⁾ J. Joly, Z. Kryst. **15**, 523 (1889).

¹¹⁾ P. W. Öberg, Z. Kryst **4**, 622 (1886). — A. Abt, ebenda, **30**, 184 (1899).

¹²⁾ R. Fizeau, nach Th. Liebisch, Phys. Krist. 1894.

¹³⁾ H. Bäckström, Öfv. af Ak. Förh. Stockholm, 1894, 545; Z. Kryst. **26**, 93 (1896).

¹⁴⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. **22**, 129 (1907).

$$\begin{array}{ll}
 E_0 = 0,230 \times 10^{+8}, & E_{90} = 0,231 \times 10^{+8}, \\
 \frac{1}{E_0} = 4,35 \times 10^{-8}, & \frac{1}{E_{90}} = 4,33 \times 10^{-8}, \\
 E_{+45} = 0,218 \times 10^{+8}, & E_{-45} = 0,187 \times 10^{+8}, \\
 \frac{1}{E_{+45}} = 4,59 \times 10^{-8}, & \frac{1}{E_{-45}} = 5,37 \times 10^{-8}.
 \end{array}$$

Das Spektrum des Eisenglanzes untersuchte A. de Gramont¹⁾ und zwar an dem Vulkanischen aus dem Domit. Nur mit sehr starkem Primärstromer und entsprechendem Kondensator erscheinen die Eisenlinien im Grün, Blau und Violett.

Schmelzbarkeit: Vor dem Lötrohr unerschmelzbar, nach A. Brun²⁾ liegt der Schmelzpunkt des Elbaner Eisenglanzes bei 1300°, nach C. Doelter³⁾ bei dem Waldensteiner Eisenglimmer zwischen 1350—1400°. In der Reduktionsflamme wird er magnetisch und schwarz (auch Roteisen). Mit Soda auf Kohle gibt er ein graues magnetisches Pulver. Mit Borax die Eisenreaktion. Titangehalt erkennt man beim Schmelzen in der äußeren Flamme mit Phosphorsalz; es bilden sich in der Perle mikroskopische würfelige Kristalle von $\text{TiO}_2\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. (Nach A. Wunder.⁴⁾)

Löslichkeit.

In konz. Salzsäure löslich, jedoch langsam. (Magnetit löst sich leichter, Titaneisen dagegen schwerer).

Titanhaltiges Eisenoxyd läßt sich daran erkennen, daß beim Kochen in Salzsäure mit Zinn die violette Farbe der Titanreaktion eintritt. G. Melczer⁵⁾ beobachtete beim Behandeln mit Salzsäure auf der am schnellsten angreifbaren Basis rhomboedrische Ätzgrübchen, am schwersten angreifbar sind die Prismenflächen.

Im Gegensatz zu Magneteisen ist Eisenglanz in Flußsäure sehr wenig löslich (nach E. Zalinski⁶⁾).

C. Doelter⁷⁾ behandelte Eisenglanz durch 22 Tage mit destilliertem Wasser in verschlossener Röhre auf dem Wasserbade (Temperatur etwa 80°). Es lösten sich 6,295%, auf die angewandte Wassermenge berechnet 0,13%. Bei einem zweiten Versuche wurde das Mineral bei Zimmertemperatur durch 23 Tage mit gesättigter Chlornatriumlösung behandelt, es lösten sich 2,74%. Bei den Versuchen wurden neugebildete Tafeln beobachtet. Bei einem weiteren Versuch wurde er mit einer 10%igen Lösung von Natriumcarbonat durch 26 Tage behandelt und es waren hier 1,987% gelöst worden.

Synthese.

Hämatit ist sowohl auf dem Wege der Sublimation, besonders aber aus Schmelzfluß, endlich aber auch aus Lösungen darstellbar.

1) A. de Gramont, Bull. soc. min. **18**, 171 (1895); Z. Kryst. **27**, 624 (1897).
 2) A. Brun, Arch. sc. phys. et nat. Genève, **13**, 352 (1902); Z. Kryst. **39**, 203 (1900).
 3) C. Doelter, Tsch. min. Mit. **22**, 316 (1902).
 4) A. Wunder, Journ. prakt. Chem. **4**, 339 (1871).
 5) G. Melczer, Z. Kryst. **37**, 581 (1903).
 6) E. Zalinski, ZB. Min. etc. 1902, 648.
 7) C. Doelter, Tsch. min. Mit. **11**, 319 (1890).

Auf dem zuerst angegebenen Wege hat ihn M. Gay-Lussac¹⁾ durch Zersetzung des Eisenchlorids durch Wasserdampf erhalten, was den Bedingungen der Entstehung der an den Kraterwänden vorkommenden Kristalle entspricht. Derselbe Forscher erhielt das Mineral durch Einwirkung von Wasserdampf auf ein Gemenge von Eisensulfat und Chlornatrium. Ferner zeigte er, daß Silicate Chlornatrium in Gegenwart von Wasserdampf zersetzen, was auch in der Natur vorkommt.

Haldat²⁾ ließ Wasserdampf auf Eisenspäne bei Rotglut einwirken und erhielt kleine Rhomboeder von Eisenglanz auf dem Eisendraht. G. A. Daubrée³⁾ zersetzte Eisenchlorid durch Wasserdampf bei Gegenwart von Ätzkalk.

H. St. Claire Deville⁴⁾ hat amorphes Eisenoxyd in kristallisiertes dadurch umgewandelt, daß er in einem zu Rotglut erhitzten Rohr Chlorwasser-

stoffdämpfe einwirken ließ. Dieser Versuch ergänzt die Erklärung der Bildung des Eisenglanzes auf Hohlräumen der Laven. Der Habitus der Kristalle wechselte bei seinen Versuchen mit der Temperatur.

A. Brun erhielt bei der Schmelzpunkttemperatur des Silbers (etwa 960°) Rhomboeder mit Prisma, dabei bildet sich etwas Magneteisen, daher die erhaltenen Kristalle magnetisch sind.

T. L. Phipson⁵⁾ erhielt Eisenglanzkristalle, den vesuvischen ähnlich, als er Chlorammoniumdämpfe auf Eisenoxyd bei hoher Temperatur einwirken ließ, ebenso Arctowski.⁶⁾ Bei der Pyritdarstellung erhielt E. Weinschenk⁷⁾ ein Gemenge

von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak; Magneteisen bildete sich bei starkem Erhitzen des Gemenges, während in der Nachbarschaft von Rissen im Tiegel Eisenglanzkristalle, welche die Kombination des Rhomboeders und der Basis zeigten, entstanden; der Eisenglanz war nicht magnetisch.

A. Frenzel⁸⁾ beobachtete beim Glühen von Eisenoxydhydrat in bedecktem Porzellantiegel Eisenglanzkristalle, wobei er die Gegenwart von Salmiak vermutete.

P. Tschirwinsky⁹⁾ erhielt Eisenglanz bei einer Wiederholung des Versuchs von M. Gay-Lussac.

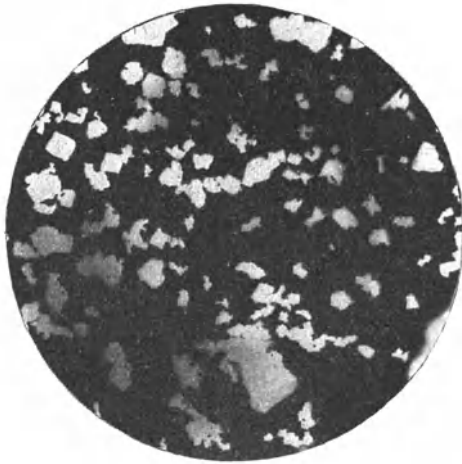


Fig. 46. Künstlicher Eisenglanz.
Photographie von P. v. Tschirwinsky.

¹⁾ M. Gay-Lussac, *Ann. chim. phys.* **22**, 415 (1823).

²⁾ Haldat, ebenda, **46**, 70; *N. JB. Min. etc.* 1833, 680.

³⁾ G. A. Daubrée, *C. R.* 39; *L'Institut* 1853, 241; *Journ. prakt. Chem.* **13**, 1.

⁴⁾ H. St. Claire Deville, *C. R.* **52**, 1264; *Journ. prakt. Chem.* **34**, 122 (1861).

⁵⁾ T. L. Phipson, *Kosmos* II, 411; nach A. Kenngott, *Übers. min. Forsch.* 1862—1865, 254.

⁶⁾ Arctowski, *Z. anorg. Chem.* **6**, 379 (1894).

⁷⁾ E. Weinschenk, *Z. Kryst.* **17**, 488 (1890)

⁸⁾ R. Frenzel, *N. JB. Min. etc.* 1874, 685.

⁹⁾ P. Tschirwinsky, *Bull. Univ. Kiew.* 1903; *Z. Kryst.* **46**, 294 (1909).

Bildung aus Schmelzfluß. C. v. Hauer¹⁾ erhitzte fein gepulvertes Eisenoxyd mit Borax und erhielt nach Auswaschen mit verdünnter Salzsäure durchscheinende Blättchen von Eisenglanz.

G. Rose²⁾ hatte in der Oxydationsflamme des Lötrohres durch Übersättigen der Boraxperle mit Eisenoxyd sechsseitige Täfelchen nach dem Lösen der Perle mit heißer Salpetersäure.

W. Florence³⁾ erhielt hexagonale Schüppchen auf analoge Weise in der Boraxperle.

Sehr oft bildete sich Eisenglanz aus eisenhaltigen Silicatschmelzen. So erhielten ihn öfters in verschiedenen Silicatschmelzen F. Fouqué u. A. Michel-Lévy.⁴⁾ J. H. L. Vogt⁵⁾ beobachtete keinen Eisenglanz bei solchen Silicatschmelzen, welche so reich an Eisenoxydul waren, daß der ganze Oxydulgehalt zur Bildung von Magnetit hinreicht. J. Morozewicz⁶⁾ ist derselben Meinung, er glaubt, daß nur in oxydularmen Schmelzen Eisenglanz sich bildet. Er scheidet sich eher in Säuren, als auch in basischen Schmelzen aus.

Ich⁷⁾ beobachtete ebenfalls Eisenglanzausscheidung in verschiedenen Silicatschmelzen, auch bei der Umschmelzung von Gesteinen. Ebenso erhielt ihn G. Medanich.

Synthese auf nassem Wege. M. Bruhns⁸⁾ erhitzte frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in zugeschmolzenem Glasrohr in mit fluorammoniumhaltigem Wasser. Es waren sechsseitige Blättchen. Ich erhielt ihn aus Wasser in verschlossenem Glasrohr ohne Fluorammonium.

G. Friedel⁹⁾ erhitzte gefälltes Eisenoxydhydrat mit Wasser in verschlossenem Rohr bei 450—500°. Es bildeten sich hexagonale Blättchen. Bei 280° und darüber entwässerte sich das Eisenoxydhydrat ebenfalls, jedoch entstand pulveriges Roteisen.

Früher hatte A. de Sénarmont¹⁰⁾ rotes Eisenchlorid mit Calcium- und Natriumcarbonat und Wasser, ebenso durch Erhitzen von Eisenoxydhydrat mit Wasser oder gesättigte Chlorcalciumlösung erhalten.

Durch gegenseitige Zersetzung der Doppelsalze von Eisenmolybdat und Kaliummolybdat erhielt F. Parmentier¹¹⁾ Kristalle von Eisenglanz bei erhöhter Temperatur.

Eine genaue Angabe über diese Temperatur ist nicht angegeben, es wird aber bemerkt, daß je höher diese ist, je mehr Eisenoxyd entsteht. Bei fallender Temperatur lösen sich die Oxyde wieder auf.

F. Wibel¹²⁾ ließ Kupfervitriol und Eisenvitriol in Lösung bei erhöhter Temperatur aufeinander wirken und erhielt Blättchen von Eisenglimmer.

¹⁾ C. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. **13**, 456 (1854).

²⁾ G. Rose, Mon.-Ber. Berliner Ak. 1867, 450; Chem. ZB. 1869, 1.

³⁾ W. Florence, N. JB. Min. etc. 1897, II, 134.

⁴⁾ F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synthèse minér. et roches, Paris 1882, 236.

⁵⁾ J. H. L. Vogt, Mineralbild. in Schmelzen 1892 217.

⁶⁾ J. Morozewicz, Tsch. min. Mit. **18**, 84 (1899).

⁷⁾ C. Doelter, N. JB. Min. etc. 1897, I, 1; siehe auch C. Doelter u. E. Hussak, ebenda 1884, I, 18.

⁸⁾ W. Bruhns, ebenda 1889, II, 63.

⁹⁾ G. Friedel, Bull. soc. min. **14**, 9 (1891).

¹⁰⁾ A. de Sénarmont, Ann. chim. phys. **30**, 129 (1850); **32**, 409 (1851).

¹¹⁾ F. Parmentier, C. R. **94**, 1713 (1882); Z. Kryst. **8**, 315.

¹²⁾ F. Wibel nach G. Kraut-Gmelin, Z. anorg. Chem. **3**, 307 (1875).

Zufällige Bildungen.

Solche zufällige Bildungen durch chemische und metallurgische Betriebe sind in größerer Anzahl bekannt. A. Mitscherlich u. Fikentscher¹⁾ fanden sie in einem Töpferofen zu Oranienburg wahrscheinlich durch die Gegenwart von Chlornatrium und Eisenverbindungen erzeugt, es bildeten sich tafelartige Kristalle, welche das Rhomboeder und die Basis zeigten. A. v. Nöggerath²⁾ beobachtete Eisenglanzbildungen im Zimmerholz des Steinsalzbergwerkes Wieliczka im Salztou.

A. Kuhlmann³⁾ fand solche in einem Ofen, welcher zur Darstellung von Chlorcalcium diente, bei welchem Prozesse man Kreide mit Manganchlorür und etwas Eisenchlorid calciniert hatte. K. Hausmann⁴⁾ beobachtete Eisenglanzkrystalle auf Gestellsteinen eines Hochofens der Altenauer Hütte im Harz.

A. Boussingault⁵⁾ entdeckte solche Kristalle in den Spalten eines Röstofens von Eisenspat in Rio (Pyrenäen). In den Sulfatöfen einer Sodafabrik zu Hruschau beobachtete sie F. Hochstetter.⁶⁾ Diese Kristalle, wie auch andere wurden von A. Arzruni⁷⁾ beschrieben; er beobachtete auch Skalenoeeder. Eben solche Kristalle von Hermania in Schönebeck beschrieb auch H. Vater.⁸⁾ Auch C. F. Rammelsberg⁹⁾ und später Br. Doss¹⁰⁾ beschrieben derartige Kristalle.

Von einem Chlorapparat der Ammonia Cy in Philadelphia beschrieb Muroe¹¹⁾ glänzende Eisenglanzkrystalle. Bei der Anilinfabrikation bilden sich ebenfalls Kristalle. Von den Eisenrückständen der Reduktion des Nitrobenzols erwähnt sie W. Müller¹²⁾

J. Knett¹³⁾ beobachtete Eisenglanzabsatz auf Steinzeug beim „Salzen“.

Krantz¹⁴⁾ beschrieb Eisenglanzbildungen, welche bei dem Brande in Hamburg in einem zusammengesinteren Konglomerat eiserner Nägel entstanden waren, es hatten sich auf der Oberfläche und an den Wänden der hohl gewordenen Nägel zuerst Magneteisenkrystalle gebildet, welche aber die Umwandlung in Eisenglanz zeigten.

Umwandlung.¹⁵

Häufig ist die Umwandlung in Eisenkies, welche von Freiberg, von Felsöbanya durch G. Tschermak¹⁶⁾ nachgewiesen ist. Umwandlung in Quarz wurde von Bonnard¹⁷⁾ beobachtet.

¹⁾ A. Mitscherlich u. Fikentscher, Pogg. Ann. **15**, 630 (1829).

²⁾ A. v. Nöggerath, N. JB. Min. etc. 1844, 324.

³⁾ A. Kuhlmann, C. R. **39**, 135 (1854); **52**, 1287 (1862).

⁴⁾ K. Hausmann, Abh. Ges. Wissen., Göttingen, **4**, 238 (1850).

⁵⁾ A. Boussingault, C. R. **83**, 1007 (1876).

⁶⁾ F. Hochstetter, J. k. k. geol. R.A. 1854, 894.

⁷⁾ A. Arzruni, Z. Kryst. **18**, 49 (1891).

⁸⁾ H. Vater, ebenda **10**, 391 (1885).

⁹⁾ C. F. Rammelsberg, Journ. prakt. Chem. **35**, 97 (1887); Z. Kryst. **15**, 115 (1889).

¹⁰⁾ Br. Doss, Z. Kryst. **20**, 567 (1892).

¹¹⁾ Muroe, Am. Journ. **24**, 485 (1907).

¹²⁾ W. Müller, Z. Dtsch. geol. Ges. **45**, 63 (1894).

¹³⁾ J. Knett, Ton-I.-Z., Berlin, **20**, 495 (1896); N. JB. Min. etc. 1899, I, 207.

¹⁴⁾ Krantz, N. JB. Min. etc. 1859, 193.

¹⁵⁾ A. Frenzel, Miner. Lexikon f. Sachsen 290.

¹⁶⁾ G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. **49**, 340 (1854); nach J. Roth, Chem. Geol. 1879, 221.

¹⁷⁾ Bonnard, Mineral. Taschenbuch 1822, 16 u. 515; nach J. Roth, l. c. 221.

Die Eisenglanze von Missouri gehen nach außen in weiches toniges Roteisen über. Blair¹⁾ beobachtete in Ridge Ores folgende Umwandlung:

	I	II
Fe ₂ O ₃	97,94	88,37
SiO ₂	1,17	8,39
P ₂ O ₅	0,07	0,21
Al ₂ O ₃	1,17	—
H ₂ O	—	3,09
S	—	Spur

Die Zahlen unter I beziehen sich auf das unveränderte Erz, jene unter II auf das veränderte. Demnach hat sich eine Zunahme von Kieselsäure, Phosphorsäure und Wasser vollzogen.

Th. Grandjean²⁾ beobachtete die Umwandlung in Stilpnomelan.

R. Blum³⁾ erwähnt vom Gotthard Umwandlungen von Eisenglanz in Chlorit. G. vom Rath⁴⁾ erwähnt vom Binnental (Schweiz) Umwandlung des Eisenglanzes in Rutil.

Ferner sind zu erwähnen Umwandlung in Magnetit (E. v. Fedorow⁵⁾ u. V. Nikitin). Pseudomorphosen nach Calcit beobachtete A. Miers. Umwandlung in Magneteisen beobachtete auch G. Grattarola.⁶⁾ Umwandlung in Brauneisen erwähnt A. Miers.⁷⁾

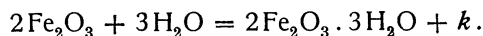
Aus Schwefelkies kann aber auch umgekehrt Eisenglanz entstehen, wie dies A. Miers beobachtete, derselbe wies auch die Bildung aus Flußspat nach, ebenso bildet er sich aus Calcit. Endlich beobachtete H. R. Herrmann Pseudomorphosen nach Biotit im Granitit von Schluckenau.

Bildung aus Schwefelkies erwähnt A. Bergeat, ebenso A. Miers.

Martit werden die Umwandlungsprodukte von Eisenglanz in Magneteisen genannt, welche nicht selten sind.

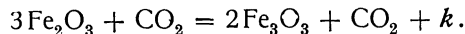
Endlich werden auch erwähnt Umwandlungen, bei welchen sich Eisenglanz bildete, Pseudomorphosen nach Manganit, Liëvrit, Spateisen, Pyromorphit und Würfelerz, Bitterspat, Baryt, Anhydrit, Bronzit, Olivin Grant, Feldspat, Fluorit.

Für einige der wichtigsten Umwandlungen des Eisenglanzes hat R. Ch. van Hise⁸⁾ Reaktionsgleichungen aufgestellt. Für die Umwandlung in Limonit stellt er die Gleichung auf:



Das Volumen hat zugenommen um 60,72⁰/₀.

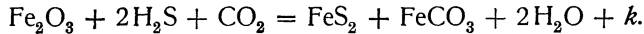
Die Umwandlung in Magneteisen läßt sich darstellen durch folgende Formel:



¹⁾ Blair, nach A. Pumpelly, Geol. Surv. of Missouri 1873, 72.
²⁾ Th. Grandjean, J. Naturk. Nassau 7, 222 (1851). — J. Roth, l. c.
³⁾ R. Blum, Pseud. III, 233.
⁴⁾ G. vom Rath, Z. Kryst. 1, 13 (1877).
⁵⁾ E. Federow u. V. Nikitin, Z. Kryst. 34, 699 (1901). — A. Grattarola, ebenda 1, 88 (1877).
⁶⁾ G. Grattarola, ebenda 1, 88 (1877).
⁷⁾ A. Miers, ebenda 31, 193 (1899).
⁸⁾ R. Ch. van Hise, Metamorphisme, 229.

Das Volumen hat um 2,38 % abgenommen.

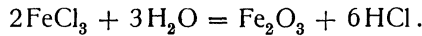
Die Umwandlung in Pyrit läßt sich schreiben:



Es bildet sich gleichzeitig Spateisen und Wasser. Bei dieser Umwandlung tritt eine Volumvermehrung von 76,12 % ein.

Vorkommen und Genesis.

Man muß die Genesis der verschiedenen Arten von Eisenglanz unterscheiden. In Hohlräumen und Spalten der Laven, an den Kraterwänden der Vulkane trifft man meist dünne, nach der Basis ausgebildete Kristalle, deren Bildung auf dem Wege der Sublimation geschehen ist. Die Synthese von M. Gay-Lussac, Einwirkung von Wasserdampf auf Eisenchlorid, erklärt die Entstehung. Die Formel ist:



Entsprechende zufällige Bildungen wurden bereits S. 636 angeführt.

Auf dem Wege des Schmelzflusses als Ausscheidung von Silicatschmelzflüssen tritt Eisenglanz in vielen Eruptivgesteinen auf, so in Trachyten, Lipariten, Syeniten, Andesiten und Phonolithen. So wird er ja bei vielen Synthesen erhalten.

Schwieriger ist seine Bildung in kristallinen Schiefen, namentlich in Phylliten zu erklären. Hier dürfte er sich vielleicht doch aus heißen Lösungen gebildet haben, vielleicht aus kolloidem Eisenoxyd.

In manchen Fällen scheint er auf pneumatolithischem Wege in Pegmatiten und Graniten sich gebildet zu haben, vielleicht auf ähnliche Weise, wie bei den vorhin erwähnten vulkanischen Eisenglanzen; vielleicht hat auch hier die Anwesenheit von Fluoriden mitgewirkt.

In manchen Erzlagerstätten scheint er sich durch Wasserentziehung aus Brauneisen gebildet zu haben, wohl bei erhöhter Temperatur. Salzhaltige Lösungen entziehen dem Eisenoxydhydrat das Wasser, namentlich bei gesteigerter Temperatur. Was die elbanischen Eisenglanzlager angeht, so ist ihre Entstehung noch nicht aufgeklärt; es wurde von verschiedenen Forschern, sowohl Bildung aus Schmelzfluß als auch aus Lösungen in Anspruch genommen, ja sogar, was aber unwahrscheinlich ist, als Sublimationsprodukte. Ein Teil davon dürfte wohl als Kontaktprodukte anzusehen sein. Vielleicht hat sich ein Teil aus Lösungen gebildet; jedenfalls scheinen die Granite die Erzträger zu sein. Eine genauere Darstellung des Entstehungsvorgangs fehlt jedoch.

Eisenglanz kann sich aber auch auf dem Umwege der Eisenoxydhydrate bilden. In Sedimenten vorkommender dürfte sich wohl so gebildet haben, aber auch der Eisenglanz aus Schiefen und mancher Erzlagerstätten. Es wurde schon vorhin erwähnt daß viele Eisenglanzlager sich aus Hydraten durch Kontakt gebildet haben, wie möglicherweise die elbanischen. Aber auch ohne eine solche Wirkung kann sich Eisenglanz aus kolloiden Eisenoxydhydraten bilden, dies dürfte wohl bei manchen Erzlagerstätten zutreffen.

D. Marinkovic¹⁾ hat auf meine Anregung Versuche zur Umwandlung kolloider Eisenoxydhydrate angestellt. Bekanntlich gibt es zwei solche, das

¹⁾ D. Marinkovic, Unver. Mit.

rotbraune und das gelbe. Überdies existieren Untersuchungen von J. van Bemmelen¹⁾ u. O. Ruff.²⁾ Nach O. Ruff sind Brauneisen und Goethit stabile Hydrate, nur Hydrohämatit ein Kolloid.

Für Goethit mag das richtig sein, für Limonit aber jedenfalls nur teilweise.³⁾ Nach O. Ruff wäre Eisenglanz kein stabiles Produkt, kann sich aber unter günstigen Verhältnissen aus dem Kolloid $x\text{Fe}_2\text{O}_3 + y\text{H}_2\text{O}$ bilden. D. Marinkovic beobachtete, daß der Eisenoxydhydratniederschlag durch langsames Eintrocknen und durch langes Stehenlassen kristallin wird, daß aber dabei der Wassergehalt schwankend bleibt und nicht einer bestimmten durch Formel ausdrückbaren Menge entspricht. Er erhielt auch eine ungefähr dem Hydrohämatit entsprechende Verbindung und sogar ein wasserfreies, also dem Hämatit entsprechendes Oxyd. Dieses kann man übrigens aus Hydrat durch Einfluß der wasserziehenden Salze, selbstredend auch durch Erhitzen erhalten.

H. Wölbling⁴⁾ hatte übrigens bei Betrachtung der Vorkommen der Eisen-erze des Siegerlandes bemerkt, daß die kolloiden roten bis rotbraunen Hydrate allmählich in wasserärmere Produkte und schließlich in Anhydrid übergehen, sofern nicht durch eine mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufenden Einwirkung des Wassers die chemische Hydratation zurückkommt. Wenn sich Hämatit gebildet hat, ist nach H. Wölbling die Reaktion nicht reversibel. Auch H. Stremme⁵⁾ zeigte, daß in dem von ihm und von C. Gagel untersuchten, durch den Gießhübler Sauerling koalinierten Granit, der reich an rotem wasserhaltigen Eisenoxyd ist, die Salze, sowie die Kohlensäure den Wassergehalt des Eisenhydratgels oder die Hydratation gehindert haben. Austrocknung, Salzlösungen könnten die Rotfärbung der Bodenarten in den ariden Gebieten erklären. Im Meere bewirkt die entsprechende Wasserverminderung neben dem Salzgehalte ein höherer hydrostatischer Druck. Konzentrierte Salzlösungen bringen ebenfalls die Wasserentziehung hervor.⁶⁾

Resumierend kann man sagen, daß der Fall, daß sich Hämatit aus kolloidem Eisenoxydhydrat gebildet hat, kein seltener sein wird.

Interessant ist auch die Beobachtung von O. Mügge,⁷⁾ welcher im Glimmer kolloides Eisenoxyd als Einschluß fand.

Magneteisen.

Von C. Doelter (Wien).

Synonyma: Magnetit, Ferro ferrit, Magnes, Sideritis, Siegelstein, Fern Sand, Minera ferri attractoria, Fer oxydulé Magnet, Magnetic Iron Ore, Oxydulated Iron, Magnetjermalm, Svartmalm, Fer oxydulé, Fer oxydé magnetique, Ferro ossodulato, Calamita, Hierro magnetico.

¹⁾ J. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. **22**, 313 (1899).

²⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1901, 3417.

³⁾ H. Wölbling, Glückauf 1909, Nr. I; KolloidZt. **7**, 316 (1910).

⁴⁾ Siehe H. W. Fischer, Habilit. schrift, Breslau 1907.

⁵⁾ H. Stremme, Z. prakt. Geol. **18**, 18 (1910); Vgl. auch H. W. Fischer, Z. anorg. Chem. **66**, 37 (1910).

⁶⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1916, 55.

⁷⁾ Siehe auch E. Posnjak u. H. E. Mervin, Am. Journ. Chem. Soc. [4], **47**, 311 (1919); vgl. auch im weiteren Verlaufe bei Brauneisen.

Analysen.

Wir unterscheiden alte und neuere Analysen. Die ersten Analysen führte J. Berzelius aus (siehe C. F. Rammelsberg.¹⁾)

Alte Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	—	—	—	5,148	—
FeO . . .	29,64	30,88	25,04	32,54	30,49
Fe ₂ O ₃ . .	69,87	68,40	74,96	67,59	69,24
	99,51 ²⁾	99,28	100,00	100,13	99,73

1. Von Tirol; anal. A. Karsten, Archiv **16**, 47.
2. Kristallisiert vom Zillertal; anal. J. Fuchs, Journ. prakt. Chem. **17**, 160.
3. Vom Schwarzenstein, Tirol; anal. F. v. Kobell, Schweiggers Journ. **62**, 495 u. **64**, 429; Journ. prakt. Chem. **1**, 81.
4. Vom Greiner, Zillertal; anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 157.
5. Rhombendodekaeder von Berggießhübel in Sachsen; anal. A. Karsten, wie oben.

	6.	7.	8.	9.	10.
δ . . .	—	5,085	—	—	—
MgO . . .	0,18	—	1,20	—	—
FeO . . .	29,00	30,93	27,88	30,00	21,13
Fe ₂ O ₃ . .	71,20	69,72	69,88	69,74	75,87
TiO ₂ . . .	—	—	0,1	—	—
	100,38	100,65	99,06	99,74	100,00 ³⁾

6. Von Traversella; anal. C. F. Rammelsberg, wie Analyse Nr. 4.
7. Von Balmy im Alatal (Piemont); anal. wie oben.
8. Aus Basalt von der Stoffelskuppe bei Eisenach; anal. C. F. Rammelsberg, wie oben.
9. Von Arendal, 9 körnig, 10 schalig; anal. A. Karsten, wie oben.
10. Von ebenda, schalig; anal. F. v. Kobell, wie oben.

	11.	12.	13.	14.	15.
δ . . .	—	—	5,002	—	—
FeO . . .	29,65	29,40	28,00	28,78	30,94
Fe ₂ O ₃ . .	70,23	70,42	71,85	70,71	—
	99,88 ⁴⁾	99,82	99,85	99,49 ⁵⁾	—

11. Oktaeder von Dannemora (Schweden); anal. A. Karsten, wie oben Analyse Nr. 1.
12. Von Thorsaker (Schweden); anal. A. Karsten wie oben.
13. Blätterig, von Norberg in Westmannland (Schweden); anal. C. F. Rammelsberg, wie oben Analyse Nr. 4.
14. Von Gellivaraa (Lappland); anal. A. Karsten, wie oben.
15. Von Pfitsch; anal. Söchting u. R. Finkener, nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 131.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 57.

²⁾ Nach Abzug von 3,31% Titaneisen.

³⁾ Einschließlich 2,0% MnO.

⁴⁾ Nach Abzug von 0,4%, wovon 0,25% Titaneisen.

⁵⁾ Nach Abzug von 1,85% Eisenglanz.

	16.
FeO	26,57
Fe ₂ O ₃	71,79
TiO ₂	1,65

16. Körnig, von Chester, Massachusetts; anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. Erg.-Heft I, 156 (1886).

Neuere Analysen.

	17.	18.	19.	20.	21.	22.
MgO	0,50	6,58	4,57	7,15	4,98	0,07
CaO	0,90	4,66	—	Spur	—	Spur
MnO	1,20	—	Spur	—	1,50	0,93
FeO	12,63	—	—	19,62	20,50	—
Al ₂ O ₃	0,23	11,32	6,85	—	—	0,04
Mn ₃ O ₄	—	—	—	4,63	3,32	—
Fe ₂ O ₃	83,48	75,64	89,41	66,71	69,70	96,70
SiO ₂	1,20	—	—	2,38	—	—
TiO ₂	—	0,96	4,08	—	—	2,71
	100,14	102,07*)	104,91	100,49	100,00	100,73**)

*) Schwefel 2,91%.

**) Außerdem P₂O₅ 0,012%, S 0,071% und 0,16% unlöslicher Rückstand.

17. Körnig, von Tongue (Schottl.); anal. F. Heddle, The Geognosy and Geology of Scotland IV; Z. Kryst. **9**, 111 (1884).

18. Von Big Quinesec Falls; anal. A. Cathrein, N. JB. Min. etc. 1888, II, 151. (Keine Oxydulbestimmung!)

19. Aus Einschluß des Sanidin-Haunphonoliths vom Horberig (Kaiserstuhl); anal. A. Knop, Z. Kryst. **1**, 64 (1877).

20. Aus Serpentin aus Neuseeland; anal. F. J. Cairbs bei A. H. Chester, Min. Mag. **8**, 123 (1889); Z. Kryst. **19**, 401 (1891).

21. Berechnung der vorigen Analyse.

22. Von der Gallaton Range bei Bozeman (Montana); anal. T. M. Chatard bei F. W. Clarke, U. S. geol. Surv. Bulletin IV, 419 (1910).

	23.	24.	25.	26.
δ	5,11	—	—	—
MgO	0,7	0,07	0,9	—
CaO	—	—	2,69	—
MnO	—	—	0,3	0,80
FeO	28,7	28,9	4,24	30,85
Fe ₂ O ₃	69,5	70,2	89,63	68,11
SiO ₂	—	—	1,9	—
TiO ₂	0,9	0,6	0,5	—
	—	—	100,16	99,76

23. Aus den Fossi von Acquaacetosa und Tavolato bei Rom, manchmal mit Augit regelmäßig verwachsen; anal. F. Zambonini, Rivista di Mineralogia, **21**, 21 (1898); Z. Kryst. **32**, 535 (1902).

24. Von Vaskö (Siebenbürgen); anal. G. Nyirdedi, nach Ref. Z. Kryst. **30**, 184 (1899).

25. Von Keanna Bin (Schottl.); anal. F. Heddle, Min. Mag. **4**, 197 (1881); Z. Kryst. **7**, 191 (1883). (Nartit.)

Siehe auch die Analyse von H. Lotz unter Einwirkung von schwefliger Säure, S. 648.

26. Blätterig, von der Spitze des Silberberges bei Bodenmais; anal. J. Thiel, Inaug.-Diss., Erlangen 1891.

Durch hohen Titangehalt ausgezeichnet sind die folgenden Analysen:

	27.	28.
MgO	3,66	4,04
MnO	—	0,46
FeO	—	30,73
Al ₂ O ₃	4,06	6,18
Fe ₂ O ₃	73,87	39,18
SiO ₂	2,32	1,11
TiO ₂	15,41	18,28
	<u>99,32</u>	<u>99,98</u>

27. Von Stjerna in Finmarken; anal. J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 1900, 236.

28. Von Hellewig (Schweden); anal. wie oben.

	29.	30.	31.
δ	—	—	4,782
MgO	2,15	0,69	—
CaO	0,38	0,17	—
FeO	—	—	31,26
Al ₂ O ₃	0,22	0,16	—
Fe ₂ O ₃	63,49	65,52	—
Fe ₃ O ₄	—	—	56,79
SiO ₂	—	—	12,07 ¹⁾
TiO ₂	25,31	1,85	—
	<u>99,98[*]</u>	<u>99,27^{**}</u>	100,12

^{*}) 7,43% Rückstand.

^{**}) 30,88% Rückstand.

29. Magneteisensand, am Namtshueya, Unterlauf des Ruhuhu, Nyassasee (Ostafrika); anal. W. Bornhardt, nach Z. Kryst. **36**, 421 (1902).

30. Große Brocken von polarmagnetischem Magneteisenerz, von der Hundussihöhe, Westabhang des Ulugurugebirges (Ostafrika); anal. wie oben.

31. Vom Monte Vultur; anal. L. Ricciardi, Gazz. chim. it. **17**, 216 (1887).

Chromhaltige Magnetite.

	32.	33.	34.	35.	36.
MgO	2,09	1,96	2,41	1,28	1,42
CaO	—	—	2,27	—	—
MnO	0,42	0,49	—	—	—
FeO	27,70	27,69	29,75	29,25	32,49
Al ₂ O ₃	1,10	1,07	—	—	—
Fe ₂ O ₃	58,51	68,25	52,94	52,94	58,81
Cr ₂ O ₃	0,55	0,54	3,65	3,65	4,06
SiO ₂	—	—	4,67	—	—
TiO ₂	—	—	5,07	2,90	3,22
	<u>100,37</u>	<u>100,00</u>	<u>100,76</u>	<u>90,02</u>	<u>100,00</u>

32. Von der Scalotta bei Predazzo; anal. A. Cathrein, Z. Kryst. **1a**, 36 (1887).

33. Berechnung der vorigen Analyse.

¹⁾ Wohl zum Teil TiO₂. Siehe auch Referat in Z. Kryst. **14**, 519 (1888).

34. Von der Wildschönau (Tirol); anal. A. Cathrein, Z. Kryst. **8**, 323 (1884).
 35. Nach Abzug der Verunreinigungen (Titanit u. Strahlstein).
 36. Berechnung der Analyse Nr. 35 auf 100%.

Titan- und vanadinhaltige Magnetite.

	37.	38.	39.	40.	41.
Na ₂ O	0,52	0,31	—	0,57	0,61
K ₂ O	0,22	0,24	—	0,12	0,17
MgO	3,13	2,34	0,33	4,23	5,67
CaO	2,17	4,84	0,72	4,40	3,42
MnO	0,23	0,37	0,45	0,31	0,22
FeO	22,10	21,73	26,93	28,82	29,78
NiO	0,31	0,27	0,22	0,26	0,43
CoO	0,09	0,07	0,05	0,04	0,10
BaO	—	0,07	—	—	—
Al ₂ O ₃	4,45	4,61	0,67	5,01	3,20
Cr ₂ O ₃	0,11	—	—	0,12	—
Fe ₂ O ₃	46,67	39,27	62,39	37,35	29,40
SiO ₂	7,52	10,77	1,47	10,37	7,82
TiO ₂	10,21	13,52	6,41	8,17	17,23
P ₂ O ₅	0,07	0,02	0,03	0,09	0,14
V ₂ O ₅	0,35	0,52	0,23	0,29	0,63
S	0,82	0,11	0,06	0,04	0,06
Glühverlust . . .	0,37	0,44	0,31	0,47	0,38
	99,34	99,50	100,27	100,66	99,26

37. Von der Chaffey Mine, Newboro, County of Leeds, in Gabbro, feinkörnig mit Hornblende, Spinell u. Schwefelkies; anal. F. J. Pope, Tr. of american inst. of mining Engineers **29**, 372 (1899); Z. Kryst. **35**, 296 (1902).

38. Von Pine Lake, Glamorgan, Victoria County Ontario, aus Gabbro, mit Augit durchspickt; anal. wie oben.

39. Von der Eagle Lake Mine, Redford, Frontenac Co., Ontario, aus Gabbro, schließt Apatit ein; anal. wie oben.

40. Von Millbridge, Hastings Co. in Ontario, aus Gabbro mit Augit imprägniert; anal. wie oben.

41. Von Horton Renfrew Co., Ontario, aus Gabbro; anal. wie oben.

Außerdem enthalten diese Erze wie viele andere, Nickel und Kobalt. Es sollen nach dem Verfasser diese Metalle in einer spinellähnlichen Verbindung auftreten.

Manganhaltiger Magnetit.

	42.
δ	5,064
MnO	3,80
FeO	26,93
Fe ₂ O ₃	69,32
	<hr/> 100,05

42. Stolberget bei Vester Silvberg (Schweden); anal. M. Weibull, Tsch. min. Mit. **7**, 109 (1886); Z. Kryst. **10**, 512 (1885).

Eine zweite Probe enthielt 6,27%.

Nickelhaltiger Magnetit.

	43.
MnO . . .	Spur
FeO . . .	29,32
NiO . . .	1,76
Cr ₂ O ₃ . . .	Spur
Fe ₂ O ₃ . . .	68,92
TiO ₂ . . .	Spur
	100,00

Nach Abzug von 0,28% Rückstand.

43. Rhombendodekaeder, nördlich von Pregratten, in Chrysotil eingewachsen; Th. Petersen, N. JB. Min. etc. 1867, 837.

Vanadiumgehalt des Magneteisens. — Manche Magnetite enthalten auch merkliche Mengen von Vanadium. Außer den angeführten Analysen: Nr. 17—41 enthalten diejenigen von den Adiron-Dacks im Mittel:

$$\text{TiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 = 28.1.^1)$$

Spektroskopisch fanden W. N. Hartley u. H. Ramage²⁾ in allen Magneteisen: Na, K, Ag, Cu, Ga, Mn, Fe. In einigen wurde nachgewiesen: Pb, Ni, Rb und Fe.

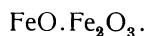
Erdiges Magneteisen (Eisenmulm).

	44.
δ	3,76
MnO . . .	17,00
FeO . . .	13,87
CuO . . .	0,09
Fe ₂ O ₃ . . .	66,20
SiO ₂ . . .	1,75
	98,91

44. Grube Alte Birke bei Siegen; anal. F. A. Genth nach C. F. Rammelsberg, anal. Min.-Chem. 1875, 132.

Formel.

Die reinen Magnetite haben die Formel:



Solche ganz reine Magnetite scheinen jedoch nicht die häufigeren zu sein, da die genaueren Analysen meistens einen Gehalt an MgO, Al₂O₃ und TiO₂ ergeben. Auch SiO₂ ist manchmal vorhanden, welches allerdings vielleicht Verunreinigungen zuzuschreiben ist.

Das Magnesium dürfte in der Verbindung MgO·Al₂O₃ oder als MgO·Fe₂O₃ vorhanden sein. Der häufige Titangehalt dürfte in einer Verbindung

¹⁾ Siehe bei F. J. Pope, l. c.

²⁾ W. N. Hartley u. H. Ramage, Journ. chem. Soc. **71**, 533 (1897); Z. Kryst. **34**, 281 (1899).

MgO.TiO₂ (siehe Bd. III, bei Titaneisen) oder aber auch als FeTiO₃ beigemengt sein. Daher ist anzunehmen, daß die Verbindungen MgO.Al₂O₃, MgO.Fe₂O₃, MgTiO₃ und FeTiO₃ als feste Lösungen mit FeO.Fe₂O₃ vorhanden sind.¹⁾

Das meiste, was als Titanomagnetit angeführt wurde, gehört zum Titaneisen und ist FeTiO₃.Fe₂O₃ oder es sind Durchwachsungen von Ilmenit mit Magnetit.

A. Knop stellte für das Magneteisen vom Kaiserstuhl (siehe Analyse Nr. 19) die Formel



wobei diese Verbindungen in folgenden Mengen vorhanden sind, auf:

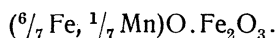
$$69,84 \text{ ‰}, \quad 14,00 \text{ ‰}, \quad 9,54 \text{ ‰}, \quad 9,40 \text{ ‰}.$$

In manchen Fällen konnte auch eine mechanische Mischung von Magneteisen und Titaneisen vorliegen.

Das chromhaltige Magneteisen, wie es A. Cathrein analysierte, dürfte die Chromate des Magnesiums und Eisenoxyduls enthalten.

Was den Kalkgehalt anbelangt, der allerdings selten ist, so könnte man am besten denselben durch eine mechanische Verunreinigung mit Titanit oder Strahlstein, wie dies bei dem Magneteisen von Wildschönau der Fall ist, den A. Cathrein analysierte, denken.

Was den manganhaltigen Magnetit anbelangt, so berechnet M. Weibull aus seiner Analyse Nr. 42 die Formel:



Die zweite Probe führt auf die Formel:



Eigenschaften.

Keine merkliche Spaltbarkeit, nur teilweise ist oktaedrische Spaltbarkeit sichtbar. Bruch muschelig bis uneben. Spröde. Härte 5,5—6,5. Dichte etwas schwankend 5,168—5,180. Vollkommen undurchsichtig, Farbe eisenschwarz, seidenschwarz. Glanz metallisch, manchmal unvollkommen.

Magnetismus. — Magnetit gehört zu den ferromagnetischen Stoffen. Mit den magnetischen Eigenschaften beschäftigten sich namentlich A. Abt,²⁾ P. Weiss,³⁾ J. Beckenkamp,⁴⁾ V. Quittner,⁵⁾ W. Voigt,⁶⁾ B. Bavink⁷⁾ u. a.

Bei Magneteisen stellte P. Weiss zwei Versuchsreihen an. Er untersuchte zuerst Stäbe und dann Scheiben. In folgender Tabelle sind die Versuche mit Stäben (nach J. Beckenkamp) zusammengestellt.

¹⁾ Vgl. Ch. H. Warren, *Econom. Geol. Washington, U.S. geol. Surv.* **13** (1918) und A. Lacroix, *C. R.* **171**, 487 (1920).

²⁾ A. Abt, *Wied. Ann.* **57**, 135 (1896); *Z. Kryst.* **20**, 622 (1896).

³⁾ P. Weiss, *Journ. phys.* **5**, 435 (1899); *Z. Kryst.* **29**, 411 (1898).

⁴⁾ J. Beckenkamp, *Z. Kryst.* **36**, 102 (1902). — C. Hintze, *Mineral I*, 41.

⁵⁾ V. Quittner, *Diss. Zürich* 1908; *Ann. d. Phys.* **30**, 289; *Z. Kryst.* **48**, 435 (1911).

⁶⁾ W. Voigt, *Ges. Wiss. Göttingen* 1900.

⁷⁾ B. Bavink, *N. JB. Min. etc. Beil.-Bd.* **19** (1904).

Nr.	Äußeres Feld CGS.	Gesamt- magnetismus CGS.	Remanenter Magnetismus CGS.
Stäbe parallel zur dreizähligen Achse (111)			
1	22,9	172,4	49,6
2	43,3	263,8	61,0
3	79,1	347,0	70,5
4	146,2	399,0	75,9
5	239,3	414,3	75,6
6	326,8	418,2	75,6
7	436,0	422,2	75,2
Stäbe parallel zur zweizähligen Achse (110)			
1	19,7	162,2	40,5
2	38,4	249,3	50,8
3	75,0	323,0	58,6
4	144,5	376,6	63,4
5	238,1	392,1	63,7
6	316,5	403,8	64,4
7	499,6	410,1	65,6
Stäbe parallel zur vierzähligen Achse (100)			
1	18,1	174,1	61,6
2	39,8	233,4	74,0
3	78,4	271,3	83,6
4	151,9	307,5	89,3
5	251,7	340,6	89,7
6	342,4	365,2	90,6
7	435,6	387,0	89,3

Bei der zweiten Versuchsreihe ergab sich folgendes: Die Richtung der magnetisierenden Kraft erfolgte innerhalb der Scheibenebene; die Scheibenebene wurde um eine zu ihrer Ebene senkrechten Achse gedreht, während die Richtung der äußeren Kraft konstant blieb. Werden von einem Punkte aus Längen aufgetragen, welche der Stärke der Magnetisierung nach der betreffenden Richtung proportional sind, so verhält sich die Gesamtoberfläche der Magnetisierung ähnlich wie die Oberfläche der des Dehnungskoeffizienten.

J. Beckenkamp,¹⁾ welcher die Resultate von P. Weiss nachprüfte, kommt zu dem Resultate, daß bei einer Feldstärke von 15 Einheiten die Magnetisierung des Magnetits, bei den P. Weiss'schen Beobachtungen fast nur nach vier, magnetisch voneinander unabhängigen Schichtenkomplexen stattgefunden haben. Die magnetischen Ebenen entsprechen aber, nicht wie P. Weiss vermutet, den Würfelflächen, sondern den Oktaederflächen. Die magnetischen Ebenen stehen zur trigonalen Achse senkrecht und auch bei Hämatit und Pyrrhotin liegen parallel zu den magnetischen Ebenen Absonderungsflächen. Man muß daher den oktaedrischen Typus der regulären Struktur annehmen.

Siehe auch über denselben Gegenstand die Arbeiten von V. Quittner²⁾ und B. Bavink.³⁾ F. Faraday konstatierte das Fehlen des Magnetismus bei Rotglut.

¹⁾ J. Beckenkamp, Z. Kryst. **36**, 108 (1902).

²⁾ V. Quittner, Diss. Zürich 1908.

³⁾ B. Bavink, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. **19** (1904).

F. Rinne¹⁾ beobachtete, daß bei der Erhitzung des Magneteisens auf Rotglut die Eigenschaft desselben, vom Magneten angezogen zu werden, erlischt. Bei Abkühlung kehrt die Eigenschaft wieder. Die Umwandlungstemperatur schätzt F. Rinne auf 575°. Er erklärt dies durch eine Dimorphie der Substanz Fe_3O_4 .

Über polaren Magnetismus verschiedener Magnetite siehe auch F. Hornstein.²⁾

Brechungsquotienten. Extinktionskoeffizienten für die verschiedenen Wellenlängen wurden von St. Loria und C. Zahrzewski³⁾ gemessen. [Siehe bei C. Hintze, Mineral. I, 30 die Werte.]

Elektrisches Verhalten. H. Bäckström⁴⁾ untersuchte Magneteisen von Nordmarken, er fand Abnahme des Widerstandes bei Temperaturerhöhung. C. Doelter⁵⁾ erhielt bei 15° einen Widerstand von 1,198 Ohm, während bei 115° dieser 0,614 betrug, zwischen 500—600° entstehen Unregelmäßigkeiten. J. Königsberger⁶⁾ fand in der Kurve Temperatur-Widerstand, ein Minimum, wobei sich herausstellte, daß bei 580° eine molekulare Veränderung eintritt. S. Hasslinger fand bei künstlichem Eisenoxyduloxyd bei hoher Temperatur elektrolytische Leitfähigkeit. Es wäre notwendig, die Versuche im Stickstoffstrom vorzunehmen, da sich der Magnetit bei hoher Temperatur verändert.

Vor dem **Lötrohr** schwer schmelzbar. Mit Borax oder Phosphorsalz Eisenreaktion. Schmelzpunkt nach A. Brun⁷⁾ 1260°, nach C. Doelter⁸⁾ 1210°.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit⁹⁾ ist keine sehr große, daher entstehen keine großen Kristalle im Schmelzflusse, wohl aber sehr zahlreiche dicht gedrängte, weil die Kernzahl, also das Kristallisationsvermögen, sehr groß ist.

Die Ätzfiguren an Magnetit untersuchte F. Becke.¹⁰⁾ (Siehe auch H. Schneiderhöhn, Anleitung z. mikr. Best. u. Unters. v. Erzen S. 256.)

Vor dem Lötrohr schmilzt Magneteisen sehr schwer. Beim Glühen in Wasserstoff wird es reduziert.

Chemische Eigenschaften.

In Chlorwasserstoffsäure vollständig löslich. Die Lösung reagiert auf beide Oxide des Eisens, mit Bariumcarbonat gesättigt, gibt sie eine braune Fällung von Eisenoxyd, während die Flüssigkeit nur Oxydul enthält.

Salpetersäure löst unter Entwicklung von roten Dämpfen vollständig.

Die Löslichkeit in Flußsäure untersuchte E. Zalinski.¹¹⁾ Nach 20 Stunden war Magnetit vom Greiner ganz gelöst.

Behandlung mit kohlenensäurehaltigem Wasser. — R. Müller¹²⁾ hat Versuche mit verschiedenen Mineralien ausgeführt, über welche bei Orthoklas, Oligoklas, Glimmer berichtet wurde (vgl. Silicate in Bd. II, Abt. 2).

¹⁾ F. Rinne, ZB. Min. etc. 1902, 294.

²⁾ F. Hornstein, N. JB. Min. etc. 1886, I, 252.

³⁾ St. Loria u. C. Zahrzewski, Anz. der Krakauer Akad. 1910.

⁴⁾ H. Bäckström, Z. Kryst. 17, 24 (1890).

⁵⁾ C. Doelter, Z. anorg. Chem. 67, 395 (1910).

⁶⁾ J. Königsberger, Ann. d. Phys. 32, 206 (1910).

⁷⁾ A. Brun, Archives sc. phys. nat. Genève 1902.

⁸⁾ C. Doelter, ZB. Min. etc. 1902.

⁹⁾ C. Doelter, ZB. Min. etc. 1913.

¹⁰⁾ F. Becke, Tsch. min. Mit. 7, 200 (1885).

¹¹⁾ E. Zalinski, ZB. Min. etc. 1902, 647.

¹²⁾ R. Müller, Min. Mitt., Beil. des J. k. k. geol. R.A. 27, 33 (1877).

Untersucht wurde 1. Magneteisen vom Greiner im Zillertal, dann 2. solches vom Kaschberg in Böhmen.

Die Zusammensetzung des ersten Erzes war in Gramm umgerechnet:

1. FeO . . 4,2505 = 0,0405 g
 Fe₂O₃ . 8,8209 = 0,0445 g oder FeO . . 0,307% der angewandten Menge.

Die Zahlen unter 2. sind in Lösung gegangene Mengen. Demnach wurden von 100 Teilen Magneteisen gelöst: FeO = 0,942.

2. CaO . . . 3,507 % = 0,3929 g
 FeO . . . 33,2164 = 3,7208
 Al₂O₃ . . . 0,4815 = 0,0539
 Fe₂O₃ . . . 61,14 = 6,8507
 SiO₂ . . . 1,0655 = 0,1193

Die durch das kohlenensäurehaltige Wasser gelösten Mengen waren:

- CaO . . . 0,114 g
 Fe₂O₃ . . . 0,901 g = 0,0811 g FeO
 SiO₂ . . . Spur

Im ganzen 0,2041 g = 1,821% der angewandten Menge.
 Demnach wurden von 100 Teilen des Minerals gelöst:

- CaO . . . 29,015 und FeO . . . 2,428

Verhalten bei hoher Temperatur. — In Sauerstoff bis 150° erhitzter Eisenglanz wandelt sich in stark magnetische Magnetite um. Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, wird er erst nach längerem Erhitzen angegriffen, schäumt dann auf, wird braun, es bilden sich Eisenglanzkryställchen auf den Kristallflächen (siehe O. Mügge).¹⁾

Magnetit ist nach J. Lenarčič²⁾ in 20 Gewichtsteilen Labradorit bei 122° löslich. Über das Verhalten in verschiedenen Schmelzen, wobei Korund und Quarz nicht angegriffen, siehe C. Doelter.³⁾

Einwirkung von schwefliger Säure. Versuch von H. Lotz.⁴⁾

Es wurden verschiedene Mineralien in luftdicht schließenden Gefäßen unter öfterer Erneuerung mit einem Gemenge von 80% mit Wasserdampf beladener Luft, 19% Kohlensäure und 1% schwefliger Säure behandelt. In einem Vergleichsraume ein Gemenge von 80% Luft und 20% Kohlensäure belassen.

Die Mineralien wurden in 1 cm dicken Platten über zylindrische Gläser aufgehängt. In diesen wurden nach Beendigung des Versuchs die Platten mit Wasser ausgelaugt und die so erhaltenen Lösungen analysiert.

Das verwendete Magneteisen stammt von der Grube Königszug bei Oberscheid im Dillenburschen.

¹⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc., Beil.-Bd. 32, 491 (1911).

²⁾ J. Lenarčič, ZB. Min. etc. 1903.

³⁾ C. Doelter, ebenda 1902, 200.

⁴⁾ H. Lotz, Ber. oberhessischen Ges. f. Natur- u. Heilkunde, Abt. 4, 70 (1910/11); N. JB. Min. etc. 1913, II, 182.

	1.	2.
MgO . . .	2,47	0,0728
CaO . . .	1,64	0,0208
MnO . . .	9,32	0,0008
FeO . . .	24,24	0,3395
Al ₂ O ₃ . . .	8,47	0,0232
Fe ₂ O ₃ . . .	53,93	0,0052

1. Analyse des (wohl unreinen) Magneteisenerzes.
2. Analyse der Lösung.

Daraus folgt, daß das Eisenoxydul am stärksten, Eisenoxyd und Manganoxydul am schwächsten, gelöst wurden.

Umwandlung.

Magneteisen verwittert zu Hämatit, diese Umwandlung kommt sowohl bei Kristallen, als auch bei dichtem Erz vor. Wenn gleichzeitig Wasseraufnahme stattfand, so bildet sich Brauneisen. Dieses wurde öfter beschrieben (siehe J. Roth).¹⁾ Weitere komplizierte Umwandlungen sind: in Kupferkies nach A. Reuss; Chlorit nach Magneteisen beschrieb Sillem.²⁾

Eine der häufigsten Umwandlungen ist die in Eisenoxyd, Martit genannt, ursprünglich als besondere dimorphe Form des Eisenglanzes betrachtet. Die Umwandlung von Magneteisen in Martit ist mit einer Volumvermehrung verbunden, welche Ch. R. van Hise³⁾ auf 2,5% schätzt.

Die Umwandlung in Limonit wurde von demselben Autor mit 64% Volumvermehrung berechnet.

G. Friedel⁴⁾ konnte die Umwandlung vom Magneteisen in Martit durch Erhitzen in Luft über dem Gebläse unter Erhaltung der Form durchführen.

Synthese.

Es existieren mehrere Synthesen dieses leicht darzustellenden Minerals.

Die erste Synthese rührt von J. J. Ebelmen⁵⁾ her, welcher ein Gemenge von Calciumcarbonat und Eisensilicat zusammenschmolz. Die Masse wurde langsam abgekühlt. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt mit einer schwachen Säure behandelt, der unlösliche Rückstand war ein kristallines Pulver von der Zusammensetzung des Magneteisens; über die Eigenschaften wird jedoch nichts mitgeteilt.

A. Durocher⁶⁾ ließ bei Rotglut eine Mischung von Ammoncarbonat und Eisenchlorür aufeinander reagieren und erhielt bei diesem Versuche ein Gemenge von Eisenglanz und Magneteisen.

H. St. Claire Deville u. A. Caron⁷⁾ schmolzen in einem Tiegel am Boden desselben Eisenfluorid, und in einem in diesem Tiegel eingehängten

¹⁾ J. Roth, Chem. u. allg. Geologie, Berlin 1879, I, 99 u. 222. — A. Reuss, Sitzber. Wiener Ak. **10**, 69 (1853).

²⁾ Sillem, nach J. Roth, l. c. 222.

³⁾ Ch. R. van Hise, Tr. on Metamorphisme 1903.

⁴⁾ G. Friedel, Bull. soc. min. **17**, 150; Z. Kryst. **26**, 221 (1896).

⁵⁾ J. J. Ebelmen, C. R. **32**, 710; Ann. chem. u. pharm. **80**, 211.

⁶⁾ A. Durocher, nach Mitteilung von F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, Synthèse d. min. 240 (Paris 1882).

⁷⁾ H. St. Claire Deville u. A. Caron, C. R. **46**, 764; Journ. prakt. Chem. **12**, 120, 182.

Platintiegel Borsäure. Der Kohlentiegel war hermetisch verschlossen und wurde hoch erhitzt. Sie erhielten kristallinische Aggregate von Magneteisen.

H. St. Claire Deville¹⁾ hat noch einen zweiten Versuch ausgeführt, indem er nach der Methode von A. Debray dargestelltes Eisenoxydul bei hoher Temperatur einem langsam durchgeleiteten Strom von Chlorwasserstoff aussetzte, wobei hohe Temperatur herrschte (leider fehlt jede Angabe über die Höhe der Temperatur). Es entstand Eisenchlorür und Magneteisen, ohne Wasser.

F. Kuhlmann²⁾ schmolz Chlorcalcium und Eisenvitriol in einem luftdicht abgeschlossenen Tiegel.

K. v. Hauer erhitzte ammonhaltiges Eisenchlorür (Doppelsalz von Salmiak und Eisenchlorür) auf Rotglut; auch er ließ ein Gemenge von Luft u. Wasserdampf auf ein stark erhitztes, in einem Glasrohr befindliches Eisenchlorür einwirken.

Nach G. Rose³⁾ ist die grüne Farbe, welche die Boraxperle bei Gegenwart von Magneteisen zeigt, wenn man in der Reduktionsflamme schmilzt, zum größten Teile der Anwesenheit von kristallisiertem Magneteisen zuzuschreiben, welches man dadurch isolieren kann, daß man diese Perle genügend auswäscht.

F. Fouqué und A. Michel-Lévy⁴⁾ haben bei ihren synthetischen Gesteinsversuchen häufig Oktaeder von Magneteisen erhalten; diese Oktaeder sind magnetisch und in Säuren löslich. Manchmal waren es Einzelkristalle, manchmal auch rektanguläre Aggregate; häufig waren sie in anderen Mineralien eingeschlossen.

Ich habe ebenfalls bei derartigen Versuchen der Umschmelzung von Gesteinen oder Mineralien, welche eisenhaltig waren, solche Kristalle erhalten, ebenso aus eisenhaltigen Silicatmischungen und dasselbe Resultat erhielten meine Schüler A. Bauer,⁵⁾ G. Medanich⁶⁾ und K. Petrasch.⁷⁾ Siehe auch M. Vučnik⁸⁾ u. V. Hämmerle.⁹⁾

Demnach ist Magneteisen ein Mineral, welches sich sehr leicht aus eisenhaltigen Silicatschmelzflüssen bildet. Es ist meistens eines der zuerst sich abscheidenden Mineralien, wie dies auch in der Natur der Fall ist, da Magneteisen sehr häufig als Einschluß in Silicaten vorkommt. Magneteisen ist, wie wir früher sahen, ein Mineral von großem Kristallisationsvermögen.

Bildung auf nassem Wege. — Wenn auch nicht so häufig als aus Schmelzfluß, kann sich Magneteisen auch auf nassem Wege bilden.

W. Bruhns¹⁰⁾ erhielt bei einem Versuche, Titaneisen synthetisch herzustellen, auch Magneteisen. Der Versuch wurde bei Gegenwart von Wasser und Flußsäure bei etwa 300° ausgeführt. Ich habe Magneteisenpulver ohne Fluoride in einer verschlossenen Röhre umkristallisieren lassen.

¹⁾ H. St. Claire Deville, C. R. 53, 199; N. JB. Min. etc. 1862, 67.

²⁾ F. Kuhlmann, C. R. 52, 1325; N. JB. Min. etc. 1861, 47.

³⁾ G. Rose, Mon.-Ber. Berliner Akad. 1867, 450.

⁴⁾ F. Fouqué u. A. Michel-Lévy, C. R. 87, 700 (1878); Synth. min. u. roches 1882, 241.

⁵⁾ A. Bauer, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 12, 535 (1899).

⁶⁾ G. Medanich, ebenda 1903 II, 20.

⁷⁾ K. Petrasch, ebenda Beil.-Bd. 17, 498 (1903).

⁸⁾ M. Vučnik, CB. Min. etc. 1904, 95.

⁹⁾ V. Hämmerle, N. JB. Min. Beil.-Bd. 29, 719 (1910).

¹⁰⁾ W. Bruhns, N. JB. Min. etc. 1889, II, 62.

E. Weinschenk¹⁾ ließ Eisen auf eine ammoniakalische Kupferlösung einwirken, wobei das Gemenge etwa 6 Stunden in geschlossenem Rohr bei 151° erhitzt wurde; es bildeten sich neben Eisenhydroxyd auch Magnetitoktaeder, sie sind in Salzsäure löslich, nicht aber in Ammoniak.

M. Schläpfer²⁾ erhielt Magnetit bei einem Silicatversuche auf hydrothermale Wege.

A. Gorgeu³⁾ stellte Magneteisen auf folgende Art her: Man bringt Eisen in schmelzendes Eisensulfat, wobei sich ein Doppelsalz beider Metalle bildet und aus diesem bildet sich zuerst basisches, später normales Eisenferrit. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, ist alles Eisen in Magnetit umgewandelt. Statt des Eisens kann man auch Schwefeleisen und statt des Alkalisulfates auch Sulfur oder Sulfid anwenden. In letzterem Falle erhielt A. Gorgeu Oktaeder mit schmalen Dodekaederflächen. Wendet man Eisenoxyd oder Eisenspat an, so muß man ein Reduktionsmittel zusetzen. Wenn man den erhaltenen Magnetit unter Luftzutritt mit Natriumsulfat behandelt, so oxydiert er sich teilweise, wobei Martit entsteht.

Die Härte des Magnetits war 6—6 $\frac{1}{2}$, Dichte 5,21—5,25. Die Kristalle sind magnetisch.

C. F. W. Oetling⁴⁾ erhitzte in seinem in diesem Werke öfters erwähnten Apparat eine Silicatmischung, welcher einem von C. Doelter beschriebenen Feltspatbasalt von den Capverden in der chemischen Zusammensetzung gleich und erhielt bei der Schmelzung neben Melilith, Pyroxen auch Magnetit.

Zufällige Bildungen.

Magnetit wurde bei industriellen Prozessen öfters erzeugt.

K. Hausmann⁵⁾ beschrieb ihn aus Bleiöfen von Goslar, A. Laurent⁶⁾ aus Eisenschmelzöfen von Chatillon-sur-Seine, H. Wieser⁷⁾ fand ihn in Hochöfen von Plons. J. B. Boussingault⁸⁾ in Rostöfen, in welchen Spateisen geröstet wurde, bei Rio (Pyrenées-Orientales).

P. Susterschinsky berichtete über künstliches Magneteisen, welches sich neben Sillimanit auf Porzellantellern der Kaolinindustrie-Gesellschaft „Merkelsgrün“ bei Karlsbad bildete. Es waren oktaedrische Ketten.

J. H. L. Vogt⁹⁾ beschrieb ihn wiederholt aus Schlacken (siehe Bd. I, unter Schlacken).

Vorkommen und Genesis.

Magnetit ist bekanntlich ein in allen plutonischen Gesteinen vorkommender Gemengteil. Seine Bildung ist durch die früher erwähnten Versuche bei der Darstellung künstlicher Gesteine erklärt. In basischen eisenreichen Gesteinen kommt er naturgemäß häufiger vor, wie in sauren.

Aber auch in manchen Schiefergesteinen findet er sich.

¹⁾ E. Weinschenk, Z. Kryst. **17**, 493 (1890); siehe Register Bd. II, 2.

²⁾ M. Schläpfer, N. JB. Min. etc. 1915, 26.

³⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. min. **10**, 174 (1887).

⁴⁾ C. F. W. Oetling, Tsch. min. Mit. **17**, 333 (1891).

⁵⁾ K. Hausmann, N. JB. Min. etc. 1836, 372.

⁶⁾ A. Laurent, Ann. phys. u. chim. 1835, 330; N. JB. Min. etc. 1836, 372.

⁷⁾ H. Wieser, N. JB. Min. etc. 1842, 517.

⁸⁾ J. B. Boussingault, C. R. **83**, 1007 (1876).

⁹⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. **41**, 119, 173 (1894).

Hier dürfte er teilweise wenigstens durch Kontaktmetamorphose entstanden sein, so in Gneisen, Phylliten, Glimmerschiefern; manchmal dürfte sein Vorkommen, wie in Amphiboliten, durch Dynamometamorphose erklärbar sein.

Am Monzoni fand ich¹⁾ kontaktmetamorphen Magnetit, dort wo schmale, basische Gänge in Kalkstein eingedrungen waren.

Was die Bildung der eigentlichen Lagerstätten dieses Minerals anbelangt, so unterscheidet W. Bruhns²⁾ dreierlei Formen: 1. Als lokal konzentrierter Gemengteil von Eruptivgesteinen; 2. als normales Glied der kristallinen Schiefer und 3. als Kontaktlagerstätte in räumlicher Verknüpfung mit Eruptivgesteinen.

Diese letzteren dürften häufig durch Differentiation entstanden sein. Nach W. Bruhns ist er in einigen näher bezeichneten Orten durch Umwandlung von Spateisen oder Roteisen entstanden. Auch aus Brauneisen kann er sich durch Kontaktmetamorphose bilden.

F. Klockmann³⁾ führt ebenfalls solche an. J. H. L. Vogt vertritt dagegen bei solchen Vorkommen die Anschauung, daß sich der Magnetit durch magmatische Differentiation gebildet habe. Dies dürfte auch wohl in vielen Fällen zutreffen. Jedenfalls sind beide Bildungsarten möglich.

Übrigens kann sich Magnetit auch aus überhitzten, wäßrigen, eisenreichen Lösungen bilden. Diese Entstehungsart dürfte aber wohl keine verbreitete sein und auf die Lagerstätten größerer Vorkommnisse keine Anwendung finden.

Interessant sind auch die uralischen Kontaktlagerstätten, wie die der Gora Blagodat, welche nach K. Bogdanovich⁴⁾ jedoch magmatische Ausscheidungen sein sollen, während sie von anderen als Kontaktlagerstätten angesehen werden; das Begleitgestein ist dort Gabbro. Dies gilt für die bekannte Magnitnaja und die Wissokaja Gora. Daß es sich bei letzteren um Kontaktprodukte handelt, wird aus dem Vorkommen charakteristischer Kontaktminerale, wie Granat, Spinell, zu schließen sein. Immerhin ist die Ansicht, daß es sich um magmatische Ausscheidung handle, vielfach vertreten.⁵⁾

Ein charakteristisches Kontaktvorkommen von Magneteisen ist auch die Lagerstätte von Schmiedeberg in Schlesien.⁶⁾

Ferner erwähne ich die Magnetit-Eisenglanzlagerstätten im mittleren Schweden: Grängesberg, Nordmarken, Taberg.⁷⁾

Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß die uralischen Lagerstätten, welche gewöhnlich als Kontaktprodukte bezeichnet werden, eigentlich doch magmatische Ausscheidungen am Kontakt des Eruptivgesteins und genau so entstanden sind, wie die kleinen Kontaktschnüre im Monzonigebirge, an der Berührung des Eruptivgesteines mit Kalkstein. Die Erze sind durch die Ausscheidung im Eruptivgestein entstanden, nicht wie andere Kontaktprodukte in

¹⁾ C. Doelter, J. k. k. geol. R.A. **25** (1875).

²⁾ W. Bruhns, Z. prakt. Geol. **12**, 212 (1904).

³⁾ F. Klockmann, ebenda **12**, 73, 212 (1904).

⁴⁾ K. Bogdanovich, Iron Ore Resources, Geol. Congress in Stockholm 1910.

⁵⁾ Th. Tschernitschew, Guide VI. congrès géolog. St. Pétersbourg 1907. — A. G. Högböhm, Geol. För. Förh. **20** (1900). — J. Morozewicz, Miner. petrogr. Mitt. **33**, 113 (1904).

⁶⁾ O. Berg, Abh. pr. geol. Landesanstalt, Heft 74 (1913).

⁷⁾ Über diese schwedische Vorkommen liegt reichliche Literatur vor. Siehe namentlich folgende Arbeiten: A. E. Törnebohm, Geol. För. Förh. **2**, (1875). — Hj. Sjögren, ebenda **7**, (1885); J. k. k. geol. R.A. **36**, (1886); Geol. För. Förh. **30** (1907). — H. E. Johansson, ebenda **28**, **29**, **30** u. **32** (1910).

den Sedimenten. Für die schwedischen Lagerstätten sind zwei abweichende Ansichten geäußert worden, die älteren schwedischen Geologen hielten sie für Sedimente, während die neueren Forscher mehr zu der Ausscheidung durch magmatische Differentiation neigen. Hj. Sjögren¹⁾ vertritt die Ansicht von magmatischen, wäßrigen Schmelzen, welche einerseits in Lösungen, andererseits in magmatische Ausscheidungen übergehen können.

Die Titanomagnetitlagerstätten, welche Mineralien aber nach dem Vorhergehenden meistens Verwachsungen von Magnetit und Ilmenit sind, sind von J. H. L. Vogt,²⁾ welcher diese in Norwegen genau untersucht hat, mit Eruptivgesteinen verknüpft, namentlich mit Gabbro verwandten Gesteinen. Er hat nachgewiesen, daß diese Eisenlager durch magmatische Differentiation entstanden sind, die Gesteine, in welchen sie vorkommen, weisen einen bedeutenden Titangehalt auf. Über die verschiedenen Lagerstätten von Schweden, Norwegen und die Eruptivgesteine, aus welchen sie sich abgeschieden haben, siehe Bd. I, J. H. L. Vogt.²⁾

Ich beobachtete bei Szarvaskö, einige Meilen von Erlau in Ungarn ein ähnliches Vorkommen, auch durch magmatische Differentiation aus einem olivinreichen Tiefengestein abgeschieden.

In Brasilien kommt bei Jacopirango ein aus Nephelinsyenit ausgeschiedenes Titaneisenerz vor.³⁾

Anders verhält es sich in einiger Hinsicht mit den Eisenerzen von Norbotten in Südschweden, dann von Kiruna, Lofoten in Norwegen. Alle diese werden nach der Ansicht der Geologen, welche sie durchforscht haben, wenigstens den neueren Erforschern, darin von älteren abweichend, für magmatische Differentiationsprodukte erklärt. Es besteht aber ein Unterschied gegen die früher erwähnten darin, daß sie kein Titan oder nur geringe Mengen enthalten, dagegen viel Apatit führen. Wie weit der Apatit auf die magmatische Ausscheidung eingewirkt hat, ist kaum besprochen, hier wären Versuche am Platze. Die Gesteine, aus welchen die Differentiation erfolgte, sind aber nicht wie früher bei den Titaneisenerzen basische, sondern mehr saure, wenn auch von wechselnder Zusammensetzung. Bei Kiruna sind es Syenitporphyre. Bei Gellivara treten Leptite und Granulite auf von syenitischer Zusammensetzung. In Norwegen sind es granitische Gesteine oder Quarzporphyre. Siehe über diese Vorkommen die Arbeiten von O. Stutzer⁴⁾, P. Gejer,⁵⁾ J. H. L. Vogt,⁶⁾ A. G. Högbom,⁷⁾ H. E. Johannsen und anderen schwedischen Geologen.

Kontaktlagerstätten mit Eisenglanz und Magneteisen sind nicht selten, so in Südnorwegen im Christianiagebiet, wo sie früher von Th. Kjerulf,⁸⁾ später von J. H. L. Vogt⁹⁾ und V. M. Goldschmidt¹⁰⁾ beschrieben wurden. Die

¹⁾ Hj. Sjögren, W. Petersson, H. E. Johannsen, Guide excurs. cong. intern. géolog. Stockholm 1910.

²⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 1893/94 u. 1900/1; siehe auch J. F. Kemp, School of mines, New York 1889.

³⁾ O. A. Derby, Am. Journ. 1891. -- E. Hussak, N. JB. Min. etc. 1892, II.

⁴⁾ O. Stutzer, N. JB. Min etc. Beil.-Bd. 24 (1907).

⁵⁾ P. Gejer, Econom. Geol. Bd. V (1910).

⁶⁾ J. H. L. Vogt, Norweg. geolog. Landes-Anst. 1910, Nr. 51.

⁷⁾ A. G. Högbom, Exkursionsführer Geolog. Kongreß Stockholm 1910. Über die nordschwedischen Lagerstätten siehe in Geol. För. Förh.

⁸⁾ Th. Kjerulf, Geologie des südlichen Norwegens.

⁹⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 1894, 199 und 1898, 154; siehe auch

¹⁰⁾ V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet, Kristiania 1911. — Siehe darüber Beyschlag-Krusch-Vogt, Erzlagerstätten II, 394.

Erze treten in den den Eruptivgesteinen (Granit, Nordmarkit) benachbarten Schichten auf. Hierher gehören auch die altberühmten Magnetitlager vom Banat, namentlich bei Moravitz. Die Eruptivgesteine sind dioritischer Natur und ihre Eruptionszeit war die Kreidezeit. Die Lagerstätten sind zum Teil durch interessanten Mineralreichtum ausgezeichnet, wobei namentlich der Ludwigit auf Exhalationen von Borsäure weist. Es würde ein näheres Eingehen hier nicht am Platze sein und verweise ich auf die betreffende Literatur.

Wir haben noch jene Erzvorkommen zu besprechen, welche wahrscheinlich als sedimentäre Bildungen anzusehen sind.

Es ist bekannt, daß die Genesis der Eisenerze (Magnetit und Hämatit) in den kristallinen Schiefen sehr verschieden gedeutet wird. Ein Teil davon scheint auf dem Wege der Umwandlung entstanden zu sein, ein Teil vielleicht durch Diagenese aus kolloiden Niederschlägen. Besonders sind hier zu erwähnen die Eisenglimmerschiefer oder Itabirite. Diese werden als chemische Sedimente aufgefaßt. Die interessantesten scheinen die brasilianischen Itabirite¹⁾ zu sein, welche auch Manganerze enthalten, man trifft vielfach Übergänge vom Quarz bis zum reinen Eisenerz an.¹⁾ Vielleicht hat sich das Erz in kolloider Kieselsäure entwickelt.

Die Beschreibungen dieser Vorkommen enthalten nicht gar vieles über die Entstehung.

In Nordnorwegen²⁾ findet sich der Eisenglimmerschiefer und der Magnetit-quarzschiefer in der Glimmerschiefer-Marmorabteilung. So in Ranen, bei Tromsö, in Salten.

Eine komplizierte Genesis wird den Lagerstätten von Kriwoj Rog³⁾ zugeschrieben, indem die primär gebildeten Erze später umgewandelt wurden. Ähnliches scheint bei den Eisenerzen am Lac Superior eingetreten zu sein.

Lagerstätten, bei welchen die gebildeten Sedimente später umgewandelt wurden, sind auch die Roteisenerze des Lahn- und des Dillgebietes.⁴⁾

Die reinen metasomatischen Lagerstätten beziehen sich mehr auf Lagerstätten von Eisenglanz und Brauneisen, als auf Magnetit. Es scheint, daß bei der Umwandlung der Eisenspatlager doch der Eisenglanz der stabile ist, und nicht das Magnetit, welches ja wieder die Umwandlung in Eisenglanz und Brauneisen durchmachen wird, wenn er sich etwa auf metasomatischem Wege gebildet haben sollte. Was nun die rezenten Eisenerzablagerungen anbelangt, so handelt es sich hier um Ablagerungen, welche sich aus dem Detritus von Eruptivgesteinen gebildet haben, nicht um diagenetische. Zu diesen kann man nur Ablagerungen am Meeresboden zählen.

Bei den Versuchen ist es bisher nicht gelungen, Magnetit auf nassem Wege bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen, man hat daher angenommen, daß es nur bei höherer Temperatur entstehen könne, auch aus wäßerigen Lösungen. Man hat allerdings schon vor Jahren im Meeresschlamm, wie auch in Sedimenten Magnetit gefunden, man konnte dies aber dadurch erklären, daß Magnet-

¹⁾ E. Hussak, ZB. Min. etc. 1905, 240; siehe auch Z. prakt. Geol. 1906, 25. — O. A. Derby, The Iron ore Res. Stockholm 1910.

²⁾ J. H. L. Vogt, Salten u. Ranen, sowie auch folgende Arbeiten: Derselbe, Z. prakt. Geol. 1903; Iron ore Res. Stockholm 1910.

³⁾ K. Bogdanowitch, ebenda 501 (1910); sowie P. Krusch, Z. prakt. Geol. 1892, 182.

⁴⁾ J. Ahlburg, Z. Dtsch. geol. Ges. 1905, 300. — Ferner G. Rose, ebenda 1908, 497. — R. Brauns, N. JB. Min. etc. 1905, 362.

eisen aus vulkanischen Gesteinen in die Sedimente gelangt ist. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Magnetitkörnchen, welche in frisch gebildetem Glaukonit¹⁾ im Meeresboden sich finden.

Diese Deutung der Entstehung als Detritusmaterial wird neuerdings, namentlich wegen des Vorkommens von Magnetit in Poren von Organismenschalen und als Füllmasse von Foraminiferenschalengehäusen bezweifelt und gegen die vorhin erwähnte, namentlich von C. W. Gumbel²⁾ verfochtene Ansicht, eine rezente Bildung des Magnetits am Meeresboden behauptet.

Diese Ansicht wird namentlich von K. C. Berz³⁾ vertreten, welcher auch das Melnikowitgel, welches Br. Doss aufgestellt hatte, als ein Gemenge von Magneteisen und Schwefelkies erklärte. Er glaubt, daß sich in rezenten Sedimenten kolloides Magneteisen gebildet habe. Die häufig zu beobachtende Farbe des Blauschlicks und mancher terrigener Kalkgesteine wird auf feinverteiltes Magneteisen zurückgeführt.

Die Bildung des Magneteisens wäre nach dem genannten Forscher derart vor sich gegangen, daß das Ferrioxyd oder Ferrihydroxyd des Schlicks bei der Zersetzung der organischen Substanzen direkt zu Magneteisen reduziert wird, oder aber, daß sich etwas Ferroxyd bildet und Magneteisen sich als Fällung aus Lösungen, bzw. aus gemengten Gels von Ferri- und Ferrioxyd-gelen gebildet haben soll. Dafür soll nach K. C. Berz, ein von H. Stremme⁴⁾ erwähnter Versuch S. Hilperts sprechen. Dieser letztere erhielt aus äquimolaren Mengen von gelösten Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung Fe_3O_4 , das in feiner Verteilung braun war. Nach K. C. Berz bildet sich kolloides Magneteisen heute noch am Meeresgrunde.

Diese Frage der Bildung von Magneteisen bei niederen Temperaturen, jedenfalls unter 100^0 müßte wohl noch weiter geprüft werden; falls dies wirklich zutreffen sollte, und ein kolloides Magneteisen, welches sich dann später in kristallines umwandelt, existierte, so könnte auch vielleicht so manches Magneteisenvorkommen, welches jetzt als bei höherer Temperatur entstanden vermutet wird, auf diese Weise erklärt werden.

Immerhin sind weitere Untersuchungen in experimenteller Hinsicht zur Klärung der Frage notwendig.

Magnoferrit.

Synonym: Magnesioferrit.⁵⁾

Regulär-koloedrisch.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO . .	12,58	16,0	13,77	15,65	14,09
Fe ₂ O ₃ . .	86,96	84,2	85,51	84,35	85,92
	99,54	100,2	99,28	100,00	100,01

¹⁾ Vgl. auch L. W. Collet u. G. W. Lee, Proc. R. Soc. Edinburgh **25** (1905).

²⁾ C. W. Gumbel, Sitzber. Bayr. Ak. **86** (1888).

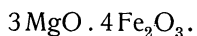
³⁾ K. C. Berz, ZB. Min. etc. 1922, 369. — Der Ansicht, daß Magnetit aus Gel sich bildet, ist auch G. Berg. Der Magnetit der lothringischen Minette ist nach ihm eine diagenetische Neubildung im Eisensilicatgel; Z. Dtsch. Geol. Ges. **73**, 113 (1921).

⁴⁾ H. Stremme, Z. prakt. Geol. **18**, 18 (1919).

⁵⁾ Der Name Magnesioferrit, den E. Dana gab, ist richtiger als der Rammelsbergsche.

1. Fumarolenprodukt vom Vesuv; anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 133.
2.—5. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Resultate, welche sich nach Behandlung des Pulvers mit einem Magneten (unter Wasser) ergaben. Sämtliche Analysen von demselben Fundort; anal. wie oben.

Formel. — Die Analysen ergaben die Formel:



C. F. Rammelsberg ist der Ansicht, daß das Analysenmaterial nicht ganz rein war und daß bei ganz reinem Material die Formel



die richtige ist.

Eigenschaften. — Dichte 4,638—4,65. Härte 6—6,5. Farbe, Strich und Glanz wie bei Magnetit. Zeigt Magnetismus. Schwer schmelzbar. In Spuren schwer löslich.

Synthese. Diese gelang J. Morozewicz¹⁾ bei seinen Versuchen zur Erzeugung künstlicher Gesteine.

H. St. Claire Deville²⁾ ließ einen Strom von Chlorwasserstoff auf ein zu Rotglut erhitztes Gemenge von Magnesia und Eisenoxyd einwirken. Es bildete sich Periklas in farblosen Kristallen und gleichzeitig schwarze, glänzende Oktaeder, welche 79% Eisenoxyd und 21% Magnesia enthielten. Dies würde also der Zusammensetzung des Magnoferrits entsprechen.

Vorkommen und Genesis. — Magnoferrit kommt als Fumarolenbildung in Vesuvlaven vor, namentlich in jener der 1855. Demnach hat sich das Mineral aus Dämpfen gebildet. Der Versuch von H. St. Claire Deville erklärt die Genesis, doch kann auch die Entstehung durch gegenseitige Einwirkung von Dämpfen von Eisenchlorid, Magnesiumchlorid und Wasserdampf erfolgt sein. Siehe übrigens auch bei Eisenoxyd und Magneteseisen.

Jacobsit.

Synonyma: Jakobsit, Manganomagnetit, Manganoferrit.
Regulär.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.
δ	—	4,75	4,761	—
MgO	6,41	1,68	0,94	0,72
CaO	—	0,40	0,41	—
MnO	20,72	29,93	—	—
PbO	—	1,22	0,06	—
Mn ₂ O ₃	4,03	6,96	54,80*)	36,74
Fe ₂ O ₃	68,25	58,39	43,85	57,55
SiO ₂	—	—	0,74	—
P ₂ O ₅	—	0,06	—	—
Unlöslich	—	2,17	—	6,02
	99,41	100,81	100,74	101,03

*) Mn₂O₃ + MnO.

¹⁾ J. Morozewicz, Tsch. min. Mit. **18**, (1899).

²⁾ H. St. Claire Deville, C. R. **55**, 190 (1861).

1. Von Jacobsberg, bei Nordmarken Wermland (Schweden); anal. A. Damour, C. R. **69**, 168 (1869).
2. Von Langban (Schweden); anal. O. Lindström bei A. E. Nordenskiöld, Geol. För. Förh. **3**, Nr. 12, 376; Z. Kryst. **2**, 308 (1878).
3. Von Langban (Schweden); anal. G. Flink, Akad. Stockholm, Bihang **2**, 20 (1886).
4. Von Gläkarn (Schweden); anal. L. J. Igelström, Geol. För. Förh. **12**, 137 (1890).

	5.	6.	7.
MnO	30,04	30,91	23,14
Mn ₂ O ₃	18,42	12,84	8,00
Fe ₂ O ₃	51,54	56,25	68,86
	100,00	100,00	100,00

5. u. 6. Von Sjögrufvan, Bezirk Orebro; anal. L. J. Igelström, Bull. soc. min. **10**, 169 (1887); Z. Kryst. **14**, 629 (1888).
7. Von Nordmarken; anal. L. J. Igelström, wie oben.

	8.	9.
δ	4,70	—
Mg	3,46	3,40
Ca	Spur	Spur
Mn	19,63	19,29
Fe	46,83	45,58
O	28,81	28,66
Unlöslich	1,77	3,07
	100,00	100,00

Sauerstoff aus der Differenz.

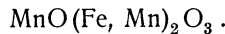
8. u. 9. Beide aus Gneis, schwarz, von Debarstica unweit von Tatar-Pazardzik, Bulgarien; anal. F. Kovař, Abh. k. böhm. Akad. 1900, Nr. 27; Z. Kryst. **36**, 202 (1902).

Formel. — C. F. Rammelsberg berechnet aus der Analyse von A. Damour, und findet abgerundet, wenn man in den Analysen Mn:Mg = 2:1 setzt, sowie Mn:Fe = 1:3:

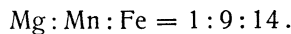


Die zwei Formeln ergeben sich, wenn man alles Eisen als Oxyd, oder alles Mangan als Oxyd voraussetzt.

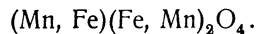
O. Lindström berechnet den Jacobsit von Langban zu



In der Analyse von O. Lindström berechnet C. F. Rammelsberg



Wir können die Formel schreiben, wie oben bei O. Lindström,



Eisenoxydul ist aber gegenüber dem Manganoxydul nur in geringerer Menge vorhanden.

Eigenschaften. — Farbe dunkelschwarz, stark glänzend, Strich rötlich-schwarz. Starker Metallglanz. Stark magnetisch. Härte 5,5. δ = 4,607.

Vor dem Lötrohr unschmelzbar, mit Phosphorsalz in der Reduktionsflamme grünelbe Perle, im Oxydationsfeuer, bei Zusatz von etwas Salpeter violettbraun. Mit Soda grüne Färbung.

Salzsäure löst vollständig.

Vorkommen. Jacobsit kommt im körnigen Kalkstein von Jacobsberg vor. Der bulgarische findet sich im Gneis.

Zum Magnoferrit stellte E. Hugel, Inaug.-Diss., nach Ref. Z. Kryst. **60**, 334 (1924) ein Mineral, welches eher ein Mittelding zwischen Magnesioferrit und Jacobsit wäre:

MgO	6,74
MnO	3,40
FeO	18,72
Al ₂ O ₃	6,57
Fe ₂ O ₃	61,95
TiO ₂	1,31
	99,79

Von Schelingen, Kaiserstuhl; anal. E. Hugel.

Es wird die Formel gegeben:



Das Mineral kann weder als Magnoferrit, noch als Jacobsit bezeichnet werden, vielleicht ein Mn- und Mg-haltiger Magnetit.

Franklinit.

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

Synonym: Franklinite, Zirkoferrit.

Kristallklasse: Regulär.

Analyseinteilung.

Da die Zahl der Analysen keine große ist, so entfällt eine weitere Anordnung. Es folgen zuerst die alten Analysen, dann die neueren.

Analysen älteren Datums.

	1.	2.	3.
Mn ₂ O	15,08	18,40	12,08
ZnO	17,57	10,93	21,70
Fe ₂ O ₃	66,50	69,67	66,22
	99,15	99,00	100,00

Sämtliche von Franklin (N. Jersey).

1. Anal. J. Thomson, Outlin. of Min. I, 438.

2. Anal. J. Abich, Pogg. Ann. **23**, 342.

3. Anal. G. J. Dickerson nach C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 169.

	4.	5.	6.	7.	8.	9.
ZnO	—	—	25,09	—	25,51	25,30
Mn ₂ O ₃	—	13,08	13,87	—	13,81	13,51
Fe ₂ O ₃	64,28	65,32	64,92	63,40	64,64	64,51
	—	—	103,88	—	103,96	103,32

4.—9. Von Franklin (N. Jersey); anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **107**, 312 und Min.-Chem. 1860, 169. Die letzten Zahlen sind die aus den fünf Analysen berechneten Mittelwerte.

C. F. Rammelsberg¹⁾ hat diese Analysen, sowie einige ältere umgerechnet und erhielt folgende Zahlen:

Mangan	12,81	13,29	8,64	8,52	10,29	7,31	5,43
Zink	7,10	17,41	16,85	17,56	18,70	19,90	17,41
Aluminium	0,39	—	0,43	—	—	—	—
Eisen	48,77	46,35	46,34	46,23	45,53	47,81	52,36
Sauerstoff	30,93	22,95	27,74	27,69	25,48	24,95	24,80

Die fünf ersten von Franklin.

Anal. J. Abich, wie Analyse Nr. 2.

Anal. G. J. Dickerson, wie Analyse Nr. 3.

Anal. F. v. Kobell, Schweiggers Journ. **62**, 196; **64**, 130 (1869).

Anal. F. v. Rammelsberg, Pogg. Ann. **107**, 312; **130**, 146 wie Analyse 4.

Anal. J. Brush, nach J. D. Dana bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 140.

Von Stirling; anal. van Dyk bei C. F. Rammelsberg, wie Analyse 9.

Von Mine Hill; anal. wie oben.

Neuere Analysen.

	10.	11.
MnO	10,46	9,53
FeO	4,4 (Mn ₂ O ₃)	15,65
ZnO	23,12	6,78
Al ₂ O ₃	—	0,65
Fe ₂ O ₃	63,40	67,42
	<u>101,55*)</u>	<u>100,11**)</u>

10. Von Mine Hills, N. Jersey; anal. Seyms, Am. Journ. **12**, 210 (1876).

11. Von ebenda; anal. wie oben. *) SiO₂ 0,17 und 0,08**)

	12.	13.	14.	15.
δ	5,215	5,074	5,187	5,136
MnO	16,38	12,31	12,81	16,37
ZnO	16,28	20,26	19,44	15,91
Mn ₂ O ₃	—	—	6,79	10,52
Fe ₂ O ₃	67,38	66,34	60,52	56,57
	<u>100,04</u>	<u>98,91</u>	<u>99,56</u>	<u>99,37</u>

12. u. 13. Von Sterling Hill, schwach glänzend, liefert ein braunes bis rötlich-braunes Pulver, nur schwer in Salzsäure löslich, ohne Chlorentwicklung; anal. G. C. Stone, School of Mines **8**, 148 (1887); Z. Kryst. **14**, 291 (1888).

14. u. 15. Glänzende Varietät, liefert schwarzes Pulver, leicht in Salzsäure löslich unter Chlorentwicklung von der Taylor Mine, Franklin Furnace; anal. wie oben.

	16.
δ	5,09
MgO	0,34
CaO	0,43
MnO	9,96
ZnO	0,43
Mn ₂ O ₃	20,77
Fe ₂ O ₃	66,58
H ₂ O	0,71
	<u>99,22</u>

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 140.

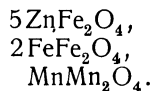
16. Vermutlich von der Hamburggrube, Franklin Furnace, N. Jersey; anal. W. T. Schaller bei Ch. Palache, Z. Kryst. **47**, 579 (1910).

Formel.

C. F. Rammelsberg¹⁾ hat einige der älteren Analysen berechnet, ebenso wie die von G. C. Stone.²⁾

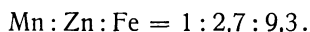
C. F. Rammelsberg berechnet aus den auf Metall umgerechneten Analysen (vgl. S. 659) das Verhältnis der Summe zu Sauerstoff und findet, daß nur bei der Analyse F. v. Kobells und seiner eigenen das Verhältnis R:O = 1:1,33, also 3:4 ist.

In den Analysen der genannten ist Mn:Zn:Fe = 3:5:16, demnach ist die Formel:

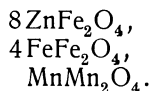


Die Ursache der Chlorentwicklung sieht F. v. Kobell in einer geringen Menge vorhandenen freien Manganoxys. C. F. Rammelsberg³⁾ konstatierte, daß bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure etwa 1% Chlor frei wird.

Bei der Analyse des Franklinites von Mine Hill (analysiert von van Dyk) ist das Verhältnis:



Demnach wäre die Formel:

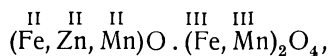


Die neueren Analysen von G. C. Stone hat C. F. Rammelsberg ebenfalls berechnet, er erhielt:

	Fe	Mn	Zn
Mineral Hills Analyse Nr. 10..	4	1	1,4
Stirling " " Nr. 11 . .	7,8	1	0,6
Von ebenda " Nr. 12 . .	4,8	1	1,4
Stirling Hills " Nr. 13 . .	3,6	1	0,9
Taylors Grube " Nr. 14 . .	2,8	1	0,9
Von ebenda " Nr. 15 . .	1,8	1	0,5

Daher schwankt das Verhältnis Mn:Fe zwischen 1:2 bis 1:9, das Verhältnis Mn:Zn zwischen 1:0,5 bis 1:3.

Im allgemeinen wird man die Formel schreiben:



also hauptsächlich: ZnFe_2O_4 .

Eigenschaften.

Nach dem Oktaeder beobachtet man eine scheinbare Spaltbarkeit oder Absonderung. Bruch muschelig bis uneben. Spröde. Härte 5,5—6,5. Dichte 5,07—5,22. (Siehe auch bei den einzelnen Analysen.)

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 141.

²⁾ G. C. Stone, Ebenda, Erg.-Heft II, 58 (1895).

³⁾ C. F. Rammelsberg, Min. Chem. Erg.-Heft II, 59.

Glanz metallisch, mitunter matt. Farbe eisenschwarz. Strich rötlichbraun bis schwarz. Opak, aber in sehr dünnen Splintern blutrot durchscheinend. Bisweilen magnetisch, vielleicht von eingesprengtem Magneteisen herrührend.

Vor dem Lötrohr unschmelzbar.¹⁾ Mit Borax im Oxydationsfeuer rosa bis amethystfarbene Perle. Im Reduktionsfeuer zeigt sich die flaschengrüne Eisenfarbe der Perle. Mit Soda grüne Manganfärbung. Auf Kohle Zinkbeschlag, namentlich tritt die Zinkreaktion hervor, wenn man ein Gemenge von Soda mit Borax anwendet.

In Chlorwasserstoffsäure löslich, wobei mitunter eine Entwicklung von Chlorgas beobachtet wird (dies tritt wohl bei solchen ein, welche Manganoxyd enthalten).

F. Becke²⁾ erhielt mit 17,5 % iger Salzsäure Ätzfiguren, wie bei Spinell und Magneteisen. Guter elektrischer Leiter.

Nach E. G. Larsen³⁾ N = 2,36.

O. Mügge,⁴⁾ welcher sich ausführlich mit der Einwirkung von HKSO_4 und anderen Ätzmitteln auf Magneteisen beschäftigt hat, hat auch einige andere Glieder der Spinellgruppe in ähnlicher Weise untersucht. Die Ätzung ergab ähnliche Resultate wie bei Magneteisen. Wie bei letzterem, erschienen nach der Ätzung abgeschabte Teilchen als Eisenoxyd. Es findet ein Zerfall der Verbindungen Fe_2O_3 und FeO (bzw. ZnO) durch die Ätzung statt.

Nach O. Mügge ist der Magnetit eine feste Lösung von Fe_2O_3 in FeO , die aber in langsamer Entmischung begriffen ist. Durch andauerndes Erhitzen scheint die Entmischung gefordert zu werden.

Synthese.

A. Gorgeu⁵⁾ dampfte eine Lösung von 1 Äquiv. Natriumsulfat, 1 bis 2 Äquiv. Zinksulfat und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Äquiv. Eisenoxysulfat ein und schmolz den Rückstand zur Rotglut. Nimmt man von Zeit zu Zeit Proben heraus und behandelt diese mit siedendem Wasser, so lassen sich folgende Prozesse konstatieren: Bildung basischen Eisenoxysalzes, Abscheidung des ganzen Eisenoxys in kristallisiertem Zustande, endlich bei heller Rotglut, wenn das Zinksulfat zersetzt ist, Bildung der Verbindung ZnFeO_2 . Erst wenn alles Eisenoxyd für letzteres verbraucht ist, beginnt Ausscheidung von ZnO . Bei Anwesenheit einer geringen Menge von SiO_2 bildet sich nach dem Franklinit und vor dem Zinkit etwas Willemit. An Stelle von Zinksulfat kann man auch das Chlorür oder Fluorür anwenden.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Oktaeder [mit schmalen Flächen von (110)] ist folgende:

ZnO	. . .	33 %
Fe_2O_3	. . .	67 %
		100

Dichte 5,33, Härte $6\frac{1}{2}$.

¹⁾ Wobei starkes Leuchten beobachtet wird. G. Spezia fand ihn jedoch bei Anwendung von warmer Luft zu schwarzem Email schmelzbar. Atti. R. Accad. Torino **22**, (1887); Z. Kryst. **1**, 504 (1888).

²⁾ F. Becke, Tsch. min. Mit. **7**, 220 (1885); Z. Kryst. **1**, 291 (1887); vgl. auch H. Mierke, Ber. Ak. Leipzig **74**, 319 (1922). Über Untersuchung der optischen Anisotropie siehe J. Königsberger, ZB. Min. etc. 1908, 565, 597.

³⁾ E. G. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. No. 679 (1921).

⁴⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **32**, 491 (1911).

⁵⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. min. **10**, 50 (1887); Z. Kryst. **14**, 608 (1888).

Bei Zusatz von Mangansulfat kann man manganhaltige Kristalle erzielen. Die Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung erklärt A. Gorgeu dadurch, daß die natürlichen Kristalle wenigstens 25 % Magnetit (oder Mangano-ferrit) enthalten.

G. A. Daubrée stellte Franklinit durch Einwirkung von Dampfen, wie bei Spinell, dar.

W. Florence¹⁾ löste Franklinit in der Boraxbleioxydperle auf. Diese schwarze Perle wurde dann in Salpetersaure aufgelöst, wobei schwarze, stark magnetische Oktaeder zurückblieben; es ist aber wohl nicht sicher, ob es sich um Franklinit oder aber um Magneteisen handelte.

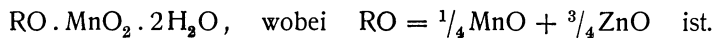
J. Ebelmen hatte zuerst den Franklinit, in Oktaedern nach seiner Methode, wie bei Spinell (siehe S. 522) dargestellt. Die Dichte war 5,12.

Umwandlung.

Zu Stirling, dem Fundorte des Franklinit, findet sich eine Breccie, welche aus Quarzkörnern, den Verwitterungsprodukten benachbarter Zinkerze und Franklinit besteht, dort tritt Chalkophanit in Rhomboedern auf. Diese Kristalle haben nach G. E. Moore²⁾ folgende Zusammensetzung:

δ . . .	3,907
ZnO . .	21,70
MnO . .	6,58
Mn ₂ O ₃ .	59,94
Fe ₂ O ₃ . .	0,25
H ₂ O . .	11,58
	100,05

Die Formel ware für diese Neubildung:



Demnach ware fast das ganze Eisen in Lösung gegangen, dagegen Mangan angereichert worden.

Vorkommen und Genesis.

Nach A. Leeds³⁾ findet sich Franklinit pseudomorph nach Kalkspat.

Nach der Paragenesis mit Calcit, Granat, auch mit Rhodonit würde man an ein Kontaktmineral denken, wie bei anderen Spinelliden. Die obige Pseudomorphose dürfte auf eine Einwirkung von Lösungen hinweisen.

Die Synthesen, wonach sich Franklinit aus Schmelzfluß bildet, dürfen wegen seines Vorkommens mit Calcit weniger auf die natürlichen Verhaltnisse passen.

Picotit.

Synonym: Chromspinell.

Picotit wurde der chromhaltige Spinell genannt.

¹⁾ W. Florence, N. J. B. Min. etc. II, 144 (1898).

²⁾ J. Roth, Chem. Geol. I, 224 (1879), nach Jahresber. f. Chem. 1875, 1269.

³⁾ A. Leeds nach E. Dana, Second Appendix of the 5 Edition 1875, 22 nach Amer. Chemist 4, 4. Okt. 1873.

Analysen.

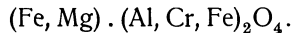
	1.	2.
δ	4,08	—
FeO	24,90	13,85
MgO	10,30	23,59
Al ₂ O ₃	56,00	55,93
Cr ₂ O ₃	8,00	7,23
Fe ₂ O ₃	—	11,40
SiO ₂	2,00	—
	100,20	102,00

1. Vom See Lherz (Pyrenäen), analysiert aus Dunit; anal. A. Damour, Bull. soc. géol. **19**, 413 (1862).

2. Von Hofheim, Ostheimer Hügel aus Olivin; anal. A. Hilger, N. JB. Min. etc. 1866, 399.

Das von G. C. Hoffmann¹⁾ beschriebene und analysierte, Chrompicotit benannte Mineral ist ein magnesiumreicher Chromeisenstein mit 55,90 Chromoxyd. Dieses Mineral unterscheidet sich wesentlich vom ursprünglichen Picotit, welcher nur wenig Chrom enthält. Derartige magnesiumhaltige Chromeisensteine finden sich an mehreren Orten und scheint es richtiger, diese bei den letzteren unterzubringen. Dies tat auch C. F. Rammelsberg, welcher den Picotit als eigene Mineralart überhaupt nicht erwähnt. J. D. Dana rechnet nur das Mineral von Lherz zum Picotit.

Der Picotit hat demnach die Formel:



Hier überwiegt aber Al bedeutend über Cr. Mischungen, bei welchen das Gegenteil stattfindet, gehören zum Chromeisenstein und sind als magnesiumhaltige Chromite zu bezeichnen.

Eigenschaften. Picotit wird in dünnen Schlifflen durchsichtig und zeigt gelbe oder braune Färbung. Strich hellbraun. Die Dichte ist geringer als die des Chromeisens, Härte höher als die des Chromits 4,08, Härte 8.

Guter Leiter der Elektrizität;²⁾ nicht magnetisch. In HCl und HF unlöslich.

In Borax schwer löslich, zeigt geringe Chromreaktion.

Er kommt besonders in Duniten und Olivingesteinen vor, auch ausnahmsweise in Basalt.

Die dem Chromeisen nahestehenden Varietäten: Chrompicotit und Magnochromit siehe bei Chromeisen. Der Eisenpicotit siehe S. 519.

Nach Abschluß des Manuskriptes während des Druckes erschien in der Zeitschrift für Krystallographie³⁾ ein Referat von P. Niggli über die Spinellgruppe, welches leider nicht mehr gänzlich berücksichtigt werden konnte. Ich entnehme demselben eine Zusammenstellung der Spinellgruppe.

I. Tonerdespinelle (vorwiegend MgAl₂O₄).

1. Talkspinell.

2. Ceylonit, Ferro-Picotit, Chlorospinell, Ersatz des MgO durch FeO.

3. Magniochromit, Al₂O₃ durch Cr₂O₃ ersetzt, oft MgO durch FeO.

¹⁾ G. C. Hoffmann, Am. Journ. **13**, 242 (1902); Z. Kryst. **38**, 522 (1903).

²⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 455 (1896).

³⁾ Z. Kryst. **60**, 337 (August 1924).

4. Hercynit, vorwiegend $\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_4)$.
5. Picotit, oft FeO durch MgO ersetzt, oft auch chromhaltig.
6. Chromhercynit, erhebliche Mengen von Al_2O_3 durch Cr_2O_3 ersetzt.
7. Gahnit vorwiegend ZnAl_2O_4 .
8. Kreittonit statt ZnO erheblich ($\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$) O .
9. Dysluit, Zn-reicher Hercynit.

II. Ferrispinelle (vorwiegend RFe_2O_4).

1. Magnetit, vorwiegend FeFe_2O_4 .
2. Magnesioferrit, viel FeO durch MgO ersetzt.
3. Mn-haltige Magnetite?
4. Franklinit, viel ZnO neben MnO .
5. Jacobsit vorwiegend MnFe_2O_4 .

III. Chromspinelle (vorwiegend RCr_2O_4).

1. Chromit, FeCr_2O_4 .
2. Beresovit, viel FeO durch MgO und auch Cr_2O_3 durch Al_2O_3 ersetzt.
3. Hercynitchromit, dem FeCr_2O_4 wesentliche Mengen FeAl_2O_4 beigemischt.
4. Pikrochromit, Magnesiochromit, viel vorwiegend MgCr_2O_4 .
5. Chrompicotit, MgCr_2O_4 , viel MgO durch FeO vertreten, oft auch Cr_2O_3 durch Al_2O_3 ersetzt.

In Gruppe I bilden die drei ersten Arten die eigentliche Spinellgruppe mit vorwiegend MgAl_2O_4 , 4, 5 und 6 bilden die Hercynitgruppe, vorwiegend FeAl_2O_4 , die drei letzten Mineralien dieser Gruppe bilden die Gahnitgruppe mit vorwiegend ZnAl_2O_4 .

In der zweiten Gruppe sind zu unterscheiden die Magnetitgruppe mit Magnetit, Magnesioferrit und den fraglichen Mn-Magnetiten, dann die Franklinitgruppe enthält außer Franklinit den Jacobsit.

Die Gruppe III, wird eingeteilt in die Chromitgruppe mit vorwiegend FeCr_2O_4 , welche die drei Arten 1, 2 und 3 enthält und die Pikrochromitgruppe, vorwiegend MgCr_2O_4 , welche Pikrochromit und Chrompicotit enthält.

Delafossit.

Kristallform: Rhomboedrisch $a : c = 1,94$ zirka.

Analyse.

	1.
CuO	47,45
Al_2O_3	3,52
Fe_2O_3	47,99
	98,96

1. Von Jekaterinburg (Sibirien); anal. C. Friedel, C. R. **77**, 211 (1873).

Eine neue Analyse ist folgende:

	2.	3.
Cu	41,32	42,01
Fe	37,26	36,85
Unlöslich	0,21	—
O*)	21,21	21,14
	100,00	100,00

*) Sauerstoff aus der Differenz.

2. Von Bisbee, Arizona, aus Kaolin; anal. G. S. Bohart bei A. F. Rogers, Am. Journ. **35**, 290 (1914). Ref. N. JB. Min. etc. 1914, II, 12.

3. Für die Formel CuFeO_2 berechnet.

Formel: CuFeO_2 oder $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Eigenschaften. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (1010), Farbe schwarz, ebenso Strich. Metallischer Glanz, spröde.

Dichte 5,07; Härte $2\frac{1}{2}$ nach C. Friedel, dagegen $5\frac{1}{2}$ nach F. A. Rogers; nicht magnetisch.

Schmilzt schwer und färbt beim Erhitzen die Flamme grün, nach C. Friedel; dagegen nach A. F. Rogers auf Kohle leicht zu magnetischer Masse schmelzbar. Leicht löslich in Salzsäure, auch in der Kälte, ebenso in Schwefelsäure, schwer dagegen in Salpetersäure.

A. F. Rogers sucht die Frage zu lösen, ob das Kupfer ein- oder zweiwertig sei. Die Lösungen in Salzsäure und in Schwefelsäure geben sowohl Ferri-, als Ferroreaktion, was vielleicht durch Oxydation oder Reduktion geschieht. Gepulverter Delafossit zeigt nach Erhitzen mit schwachsaurer Silber-sulfatlösung nach zwei Tagen eine Abscheidung von dünnen Silberblättchen. Aber auch Ferroxyd im Eisenspat gibt diese Reaktion, so daß die Frage ungelöst bleibt.

A. de Gramont¹⁾ fand im Spektrum Linien von Cu und einige von Fe.

Synthese. Die Verbindung $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ entsteht nach P. Walden, wenn man Eisenoxyd mit Cu_2O und CuO erhitzt. Über diese Verbindung siehe auch W. Hilpert.²⁾ Ob hier eine Beziehung zu dem Mineral Delafossit besteht, ist zweifelhaft. Die Verbindung, welche P. Walden³⁾ erhielt, war stark magnetisch.

Vorkommen. Kommt mit Kupfererzen vor. In Bisbee ist das Muttergestein Kaolin, das Nebengestein Kalk. Dort ist er auf Eisenglanz aufgewachsen.

Plumboferrit.

Wahrscheinlich hexagonal.

Analysen.

	1.	2.	3.
MgO	1,80	1,95	—
CaO	6,00	1,67	—
MnO	2,00	2,20	—
CuO	—	—	3,52
FeO	9,83	10,68	9,21
PbO	21,29	23,12	32,60
Fe_2O_3	55,58	60,38	57,67
CO_2	3,50	—	—
	100,00	100,00	100,00

1. Von der Mangangrube Jakobsberg (Schweden); anal. L. J. Igelström, Z. Kryst. **19**, 169 (1891).

2. Dieselbe Analyse nach Abzug von beigemeinigten 7,95% CaCO_3 .

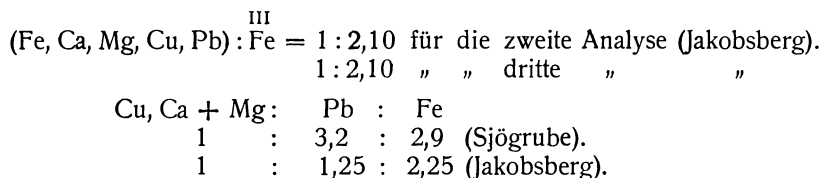
3. Von der Sjögrube (Schweden); anal. Derselbe; Z. Kryst. **24**, 129 (1895), berechnet nach Abzug des unlöslichen Rückstandes von Baryt.

¹⁾ A. de Gramont, Bull. soc. min. **18**, 171 (1895).

²⁾ W. Hilpert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2248 (1909).

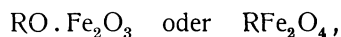
³⁾ P. Walden, Am. Journ. Chem. Soc. **30**, 1950 (1908).

Formel. Aus den Analysen berechnet sich das Verhältnis:



In der zweiten wird ein Teil des Bleies durch MnO, FeO, MgO, CaO ersetzt. Nach C. F. Rammelsberg¹⁾ berechnet sich in der Analyse von der Sj\u00f6grube Fe:Pb:Cu = 3:3:1 und in der von der Grube Jakobsberg, Fe:Pb:Mg = 9:5:4.

Die Formel w\u00e4re demnach:



entsprechend den Ferraten Magnetit und Franklinit.

Eigenschaften. Farbe schwarz, \u00e4hnlich wie H\u00e4matit, Strich hochrot. Weicher wie Franklinit, etwa $5\frac{1}{2}$, nur ganz schwach magnetisch.

In Salzs\u00e4ure, unter Zur\u00fccklassung von Chlorblei l\u00f6slich, auch in Schwefels\u00e4ure l\u00f6slich und Salpeters\u00e4ure.

Vor dem L\u00f6trohr mit Phosphorsalz geschmolzen, gibt er Eisenreaktion, auf Kohle den gelben Bleibeschlag.

Was das **Vorkommen** anbelangt, so kommt er in Jakobsberg in G\u00e4ngen im k\u00f6rnigen Kalkstein (Urkalk) vor, daneben findet sich Jakobsit. Auf der Sj\u00f6grube findet er sich in Baryt eingewachsen.

Trevorit.

Synonym: Nickelmagnetit.

Dieses neue Mineral unterscheidet sich von Magneteisen dadurch, da\u00df ein Teil des FeO durch NiO ersetzt ist.

Analysen.

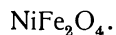
	1.	2.	3.
FeO	49,30	—	1,96
NiO	40,30	40,30	29,71
Fe ₂ O ₃	—	54,78	66,24
SiO ₂	6,50	6,50	1,40
H ₂ O	—	—	0,36
	96,10	101,58	99,91

1. Anal. A. F. Grosse, Journ. chem. met. etc. Soc. of S.Africa. Siehe bei T. L. Walker, Contr. Canadian Miner. 1923. — Ref. N. JB. Min. etc. 1924, II, 25.

2. Analyse 2 enth\u00e4lt die Zahlen von 1, wobei FeO in Eisenoxyd umgerechnet ist.

3. Material magnetisch gereinigt; anal. E. W. Todd, bei T. L. Walker, wie oben. Ein Fundort ist im Referat nicht angegeben. Au\u00dferdem 0,24% MgO.

Formel. Aus den Zahlen der dritten Analyse ergibt sich die Formel:



Eigenschaften. Im reflektierten Licht homogen. Farbe schwarz. Metallgl\u00e4nzend, stark magnetisch, undurchsichtig. Dichte 5,165. H\u00e4rte zirka 5. Sehr \u00e4hnlich dem Magnetit.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. II. Erg.-Heft 1886, 59.

Ferrihydroxyd.

Von **Hans Leitmeier** (Wien).

Bis zum Jahre 1919 galt im allgemeinen folgende Einteilung der Ferrihydroxyde, die in der Natur vorkommen:

1. **Xanthosiderit**, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ mit 18,8% H_2O .
2. **Limonit**, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5\text{H}_2\text{O}$ mit 14,4% H_2O .
3. **Goethit**, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ mit 10,1% H_2O .
4. Der **Hydrohämätit** und **Turgit**, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ mit 5,4% H_2O .

Die einzelnen Namen wurden allerdings verschieden angewendet.

Nach den neuesten Untersuchungen von E. Posnjak und H. E. Merwin¹⁾ besteht in der Natur nur ein einziges Hydrat, das **Eisenoxydmonohydrat (Ferrimonohydrat) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$** , das in zwei kristallisierten Formen auftritt, als Goethit und der von ihm allerdings nur wenig verschiedene Lepidokrokit, mit dem der Hydrogoethit, der von vielen schon früher als nicht selbständige Form anerkannt worden war, vereinigt wird. Daneben gibt es eine Kolloidform, den Limonit, der genau so viel Wasser als der Goethit und Lepidokrokit chemisch gebunden enthält, daneben aber größere oder kleinere Mengen von Adsorptionswasser, dessen Menge von der Struktur des Limonits und von der Dampftension der Umgebung abhängt.

Der Turgit (Hydrohämätit) ist insofern als ein selbständiges Mineral anzusehen, als er aller Wahrscheinlichkeit nach als eine feste Lösung von Hämätit mit Goethit aufzufassen ist, wie aus den angestellten Entwässerungsversuchen hervorgeht.

Nach dieser Einteilung wurde hier die Anordnung des Stoffes durchgeführt, soweit dies möglich war.

Schon bei der Analysenzusammenstellung war eine Trennung nicht mehr durchführbar und es wird manches Vorkommen, das als Limonit beschrieben wurde, faseriges Goethit sein, denn es finden sich Übergänge vom Limonit zum kristallisierten Körper.

Im folgenden wurden die Analysen angeordnet nach der vom Analytiker angegebenen Bezeichnung. Die zahlreichen Versuche, die chemisch-physikalische Natur dieser Hydroxyde zu erklären, sind, um Wiederholungen nach Möglichkeit zu vermeiden, alle beim Limonit vereinigt worden.

Daß es so lange gebraucht hat, um Klarheit in die Konstitution der Eisenhydroxyd-Mineralien zu bringen, hat seine Ursache darin, daß entweder nur auf Grund oft sehr eingehender Untersuchungen der künstlich dargestellten Niederschläge auf die chemische Konstitution des Minerals Limonit geschlossen wurde, daß meistens nur nach Ähnlichkeiten dieser Niederschläge mit natürlichen Limoniten gesucht wurde (J. M. van Bemmelen, O. Ruff, C. Fischer, D. Marinkovic usw.). Dann aber wurde versucht, Einteilungen zu treffen nach optischen Unterschieden, die fast niemals an chemisch untersuchtem Material festgestellt wurden, wie in neuester Zeit erst wieder K. Willmann. Als aber 1919 an reichlichem und analysiertem Material chemisch-physikalische eingehende Untersuchungen in Verbindung mit optischen ausgeführt wurden, gelang es, eine befriedigende Erklärung der Konstitution dieser Mineralgruppe zu geben.

¹⁾ E. Posnjak und H. E. Merwin, Am. Journ. **47**, 311 (1919).

In neuester Zeit hat K. Willmann¹⁾ versucht, eine Einteilung der Eisenhydroxyd-Mineralien vorzunehmen. Da K. Willmann aber die Arbeit von E. Posnjak und H. E. Merwin nicht benutzen konnte, er auch die weiter zurückliegenden Ausführungen von F. Cornu und H. Leitmeier übersehen zu haben scheint und sich vielfach bei ihm Gedanken finden, die dort schon ausgesprochen sind, so sei auf eine Kritik der von K. Willman geäußerten Ansichten hier verzichtet, seine Einteilung, da ihr E. Posnjak und H. E. Merwins Resultate nicht zugrunde liegen konnten, abgelehnt.

Goethit und Lepidokrokit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Kristallisiert: Rhombisch.

Goethit: $a:b:c = 0,91:1:0,602$.²⁾

Lepidokrokit: $a:b:c = 0,43:1:0,64$.²⁾

Das Monohydrat ist das einzige in der Natur kristallisiert vorkommende Eisenoxydhydrat. Es ist dimorph als Goethit und als Lepidokrokit.

In der vorliegenden Zusammenstellung ist eine strenge Trennung nicht durchgeführt, da vielfach die Dimorphie nicht berücksichtigt wurde und namentlich bei den Analysen oft nicht zu entscheiden war, welche der beiden Formen vorlag.

Der Hydrogoethit, von dem nur sehr dürftige Angaben vorliegen, ist aller Wahrscheinlichkeit nach nur ein Goethit, der capillar größere Mengen Wasser enthält. Hydrogoethit ist nach der a -Achse gestreckter Goethit. (Ähnlich wie bei Chalcedon, der faserig ist, bald nach der c -Achse des Quarzes, bald nach der darauf Senkrechten.)

Synonyma: Rubinglimmer = Lepidokrokit; rubinroter Eisenglimmer ebenso; Nadeleisenerz, Pyrrhosiderit, Samtblende und Samterz sind Goethit. Lokalbezeichnungen für Goethit sind: Pibramit, Onegit, Fullonit, Stachelschweinstein, die heute kaum mehr gebraucht werden.

A. Lacroix³⁾ nimmt an, daß der Lepidokrokit wasserreicher als der nadelige Goethit sei, wogegen die älteren und auch zwei neuere Analysen, die von K. Willmann angegeben sind, sprechen.

Analysenzusammenstellung.

Hierher gestellt wurden nur Analysen an Eisenoxydmonohydrat, deren Goethitnatur klar aus den Angaben der betreffenden Literatur hervorgeht. Unter den Limonitanalysen sind sicher zahlreiche eingereiht, die eigentlich zum Goethit gehören. Es kann nur einer Untersuchung des Materials selbst vorbehalten bleiben, eine mineralogisch richtige, neuen Erkenntnissen folgende Einteilung der natürlichen Eisenoxydmonohydratvorkommen in die zwei Kategorien, kristallisiert = Goethit (bzw. Lepidokrokit) und dicht = Limonit, vorzunehmen.

Die Anordnung der Analysen erfolgte nach fallendem Gehalt an Fe_2O_3 , also im allgemeinen nach der Reinheit der analysierten Vorkommen.

¹⁾ K. Willmann, ZB. Min. etc. 1921, 673.

²⁾ Nach E. Posnjak und H. E. Merwin, Am. Journ. 47, 311 (1919). Die Grenzwerte von a sind mit 0,90–0,92, von c mit 0,600–0,605 angegeben.

³⁾ A. Lacroix, Min. de France 3, 361 (1901).

	1.	2.	3.	4.	5.
δ	—	—	—	3,768	—
Fe_2O_3	90,53	90,02	89,90	89,72	89,65
SiO_2	—	—	—	0,22	—
H_2O	9,47	10,19	10,77	9,98	10,50
	100,00	100,21	100,67	99,92	100,15

1. Lepidokrokit von Oberkirchen im Westerwald. Da es im Westerwald kein Oberkirchen gibt, vermutet E. F. Glocker (Min. Jahreshfte 1833, 417) eine Verwechslung mit Oberstein in Birkenfelde; anal. F. Kobell, Journ. prakt. Chem. 1, 181 1834. C. Hintze (Handb. I, 1896) macht aufmerksam, daß es im Kreis Meschede, wo Limonitlager vorkommen, ein Oberkirchen gibt.

2. Sogenannter „Aerolith“ von Lewaschowka an der Belaja bei Sterlitamak, Orenburger Gouvernement; verdrückte Kristalle, die G. Rose (Reise durch den Ural 1, 203 (1842) als Pyritpseudomorphosen deutet; anal. R. Hermann, Poggend. Ann. 28, 570 (1883).

3. Lepidokrokit aus der Grube Eleonore am Dünsberg bei Gießen; anal. im chemischen Laboratorium der Universität München; bei K. Willmann, ZB. Min. etc. 1921, 676.

4. Warzig mit Quarz im Tonschiefer der Garleton Hills südlich vom Hopetoun Monument in Haddingtonshire (Schottland); anal. F. Hedde, Min. Scotland. 1, 105 (1901).

5. Nadeln und strahlenförmige Aggregate auf Quarzkristallen und Hämatit, der in Drusenräumen von Quarz und Fluorit vorkommt; Pitkäranta in Finnland. Mittel mehrerer Analysen an sehr reinem Material; anal. M. Weibull, Geol. För. Förh. 7, 267 (1884); Z. Kryst. 10, 511 (1885).

	6.	7.	8.	9.	10.
δ	—	4,37	—	—	—
Mn_2O_3	—	0,16	—	—	0,65
Fe_2O_3	89,65	89,55	89,40	89,4	89,27
SiO_2	0,36	0,28	0,61	—	—
P_2O_5	—	—	0,67	—	—
H_2O	10,19	10,07	9,77	9,1	10,08
Gangart	—	—	—	1,2	—
	100,11 ¹⁾	100,06	100,45	99,7	100,00

6. El Paso County, Colorado; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, Am. Journ. 47, 311 (1919).

7. Kristalle mit Quarz von der Eisengrube Restormel bei Lostwithiel in Cornwall; anal. Yorke, Phil. Mag. 27, 264 (1845).

8. Derbes Erz von Amberg in Bayern; anal. Schober bei C. W. von Gümbel, Geogn. Beschr. von Bayern 4, 403 (1891).

9. Nadeln auf Brauneisen von Rancié in Ariège; anal. P. A. Dufrenoy, Min. 2, 584 (1856).

10. Von Eisefeld im Siegerland (Rheinpreußen); anal. E. Schnabel bei C. F. Rammeisberg, Handb. chem. Min. 1860, 147.

	11.	12.	13.	14.	15.
MgO	—	—	—	—	0,30
Fe_2O_3	89,22	89,03	89,00	88,72	88,69
SiO_2	0,40	0,70	0,20	0,10	2,76
P_2O_5	0,65	—	0,50	1,50	—
H_2O	9,73	10,22	9,84	10,10	8,25
	100,00	99,95	99,54	100,42	100,00

¹⁾ Die Summe ergibt 100,20. In den Zahlen dieser Analyse muß daher ein Druckfehler enthalten sein.

11. Wie Analyse 8.
 12. Derber, blätteriger Goethit von Cornwall in England; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, wie Analyse 6.
 13. Stufenerz von Amberg in Bayern, wie Analyse 8.
 14. Wie Analyse 8.
 15. Von Caithness, Schottland; anal. F. Heddle und O. Anderson, Min. Scotland 1, 105 (1901).

	16.	17.	18.	19.	20.
FeO	0,66	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,34	—	—	—	—
Mn ₂ O ₃	—	—	—	—	0,50
Fe ₂ O ₃	88,66	88,47	88,24	88,11	88,00
SiO ₂	1,78	Spur	1,07	—	0,50
P ₂ O ₅	—	1,15	—	—	—
H ₂ O	8,80	10,38	10,54	11,97	10,75
	100,24	100,00	99,85	100,08	99,75

16. Von Achwarasdal, Caithness, Schottland; anal. F. Heddle, Min. Scotland 1, 105 (1901).

17. Wie Analyse 8.
 18. Ursprünglich als Limonit bezeichneter faseriger Goethit von Diamond Hill, Rhode Island; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, Am. Journ. 47, 371 (1919).
 19. Lepidokrokit von der Grube Eleonore bei Gießen; anal. K. Willmann, ZB. Min. etc. 1921, 676.
 20. Vom Hollerter Zug bei Herdorf, zwischen Sieg und Heller; anal. Brandes bei J. Nöggerath, Geb. Rheinl.-Westfalen 1, 388.

	21.	22.	23.	24.	24 a.
δ	—	—	—	4,17	—
FeO	—	—	0,34	—	—
Fe ₂ O ₃	87,93	87,62	87,19	87,10	89,60
Mn ₂ O ₃	—	0,35	—	—	—
SiO ₂	0,62	1,84	1,17	3,21	—
CO ₂	—	—	0,21	—	—
P ₂ O ₅	0,64	1,02	—	—	—
H ₂ O	10,77	9,17	10,95	10,11	10,40
	99,96	100,00	99,86	100,42	100,00

21. Wie Analyse 8.
 22. Wie Analyse 8.
 23. Aus Brasilien; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, wie Analyse 6.
 24. Teils schwarzgraue, teils etwas rötliche Krusten auf Limonit vom Capo d'Arco auf Elba; anal. E. Manasse, Mem. Soc. Toscana, di Sc. Natur. 27 (1911). Nach Z. Kryst. 54, 207 (1915).

24a. Dieselbe Analyse nach Abzug des SiO₂ auf 100 berechnet.

	25.	26.	27.	28.	29.
δ	—	4,32	—	—	—
CuO	—	—	—	—	0,90
Mn ₂ O ₃	—	—	—	—	0,51
Fe ₂ O ₃	87,01	87,0	86,87	86,55	86,35
SiO ₂	0,41	—	2,00	2,42	0,85
P ₂ O ₅	1,22	—	—	—	—
H ₂ O	10,71	13,0	11,13	10,80	11,38
	99,35	100,0	100,00	99,77	99,99

25. Strahlig-faseriger Goethit von Amberg in Bayern; wie Analyse 8.

26. Von der Limonitgrube Chizeuil in Chalmoux, Dep. Saône-et-Loire; anal. A. Lacroix, Bull. soc. min. **8**, 41 (1885).

27. Aus den Goldgängen von Beresowsk im Ural; anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **1**, 181 (1834).

28. Von Michigan; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, wie Analyse 6.

29. Von Eisefeld im Siegerland; anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **1**, 181 (1834).

	30.	31.	32.	33.	34.
Mn ₂ O ₃	—	—	—	1,63	—
Fe ₂ O ₃	86,39	86,34	86,32	86,26	86,24
SiO ₂	3,05	2,00	2,88	—	2,00
P ₂ O ₅	—	—	—	—	1,08
H ₂ O	9,92	11,66	10,80	12,32	10,68
	99,46 ¹⁾	100,00	100,00	100,21	100,00

30. Sogenannter Xanthosiderit, nach E. Posnjak und H. E. Merwin aber Goethit vom Harz; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, wie Analyse 6.

31. Pyrit Pseudomorphose aus Sachsen ohne nähere Fundortangabe; anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **1**, 181 (1834).

32. Pyrit Pseudomorphose aus Maryland, U. S. A.; anal. wie oben.

33. Von Wissen im Siegener Lande; anal. Haeger bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 2. Supplement 1895, 77.

34. Von Amberg in Bayern; anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **1**, 181 (1834).

	35.	36.	37.	38.	39.
FeO	1,47	—	—	—	—
CuO	—	—	—	—	0,20
Mn ₂ O ₃	Spuren	2,50	1,25	2,27	—
Fe ₂ O ₃	85,80	85,65	85,57	85,53	85,30
SiO ₂	0,91	0,35	0,57	—	3,35
CO ₂	0,90	—	—	—	—
H ₂ O	11,02	11,50	12,63	12,20	11,15
	100,10	100,00	100,02	100,00	100,00

35. Lepidokrokit von Easter in Pennsylvanien; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, wie Analyse 6.

36. Vom Hollerter Zug im Siegener Lande; anal. F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **1**, 181 (1834).

37. Langfaseriger Goethit von Huth bei Hamm im Siegener Lande; anal. E. Schnabel bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 148.

38. Lepidokrokit vom Hollerter Zug; anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 148.

39. Sogenannter „Chileit“ identisch mit Lepidokrokit, Umwandlungsprodukt von Pyrit aus der Umgebung von Coquimbo; anal. F. Domeyko, Mineralogie 1879, 144.

	40.	41.	42.	43.	44.
δ	3,859	4,13	—	—	4,006
CaO	—	1,32	—	—	—
MnO	—	0,10	—	—	—
FeO	—	0,05	—	—	—
CuO	—	—	—	—	1,90
Al ₂ O ₃	—	1,29	—	—	—
Mn ₂ O ₃	—	—	2,45	4,72	—
Fe ₂ O ₃	84,90	84,39	84,24	83,51	83,50
SiO ₂	3,30	2,00	0,63	0,42	4,30
H ₂ O	11,80	10,86	12,68	11,35	10,30
	100,00	100,01	100,00	100,00	100,00

¹⁾ Die Zahlen ergeben die Summe von 99,36. Druckfehler im Original!

40. Umgewandelter Pyritwürfel aus der Kupfergrube La Higuera, Provinz Coquimbo, Chile; anal. F. Domeyko, wie oben.

41. Nadelige Kristalle und warzige Faseraggregate vom Bring an der Mündung des Burn of the Sale; Orkney Insel Hoy (Schottland); anal. F. Heddle, Min. Scotland. 1, 105 (1901).

42. Lepidokrokit (nach C. F. Rammelsberg) vom Hollerter Zug bei Siegen; anal. E. Schnabel nach C. F. Rammelsberg, Handb. d. Min.-Chem. 1860, 148.

43. Lepidokrokit von der Grube Huth bei Hamm an der Sieg; anal. E. Schnabel nach C. F. Rammelsberg, Handb. d. Min.-Chem. 1860, 148.

44. Sogenannter Chileit (Lepidokrokit); undeutlich kristallisiert mit Malachit in Quarz; anal. C. F. Plattner bei A. Breithaupt, Journ. prakt. Chem. 19, 103 (1840).

	45.	46.	47.	48.	49.
MgO	—	0,87	—	0,12	0,16
CaO	Spuren	0,28	—	—	Spuren
MnO	—	2,43	—	—	—
FeO	0,89	0,22	—	1,82	1,73
Al ₂ O ₃	0,30	—	—	0,24	0,27
Mn ₂ O ₃	0,36	—	Spuren	1,24	1,27
Fe ₂ O ₃	83,47	83,20	83,2	82,67	82,12
SiO ₂	2,75	1,92	—	0,92	1,58
CO ₂	0,55	—	—	1,09	1,06
H ₂ O	12,20	11,44	10,1	11,68	11,78
Unlöslich	—	—	6,9	—	—
	100,52	100,36	100,2	99,78	99,97

45. Dichter faseriger Goethit, früher für Limonit gehalten, vom Salisbury Co; anal. E. Posnjak u. H. E. Merwin, wie Analyse 6.

46. Lepidokrokit mit Malachit, Kupferkies und Siderit, Sandlodge Mine auf der Shetland Insel Mainland (Schottland); anal. F. Heddle, Miner. Scotland. 1, 105 (1901).

47. Von Hollfeld im fränkischen Jura; anal. W. F. Pfaff, Z. prakt. Geol. 26, 165 (1920).

48. Von Easton in Pennsylvanien; anal. wie Analyse 6.

49. Dichter, als Limonit bezeichneter, Goethit vom Salisbury Co.; anal. wie oben.

	50.	51.	52.	53.
δ	—	—	4,146	—
MgO	0,40	0,09	—	0,74
CaO	0,06	0,08	0,28	0,24
MnO	—	—	—	3,20
FeO	1,50	2,09	7,19	—
CuO	—	—	—	0,60
Al ₂ O ₃	0,10	0,18	—	—
Mn ₂ O ₃	0,55	0,89	—	—
Fe ₂ O ₃	81,15	80,67	79,02	78,03
SiO ₂	2,26	1,82	2,67	5,90
CO ₂	0,92	1,28	—	—
H ₂ O	12,80	12,00	10,05	10,80
	99,74	99,10	99,21	99,51

50. Faseriger Goethit, als Limonit bezeichnet; von Pennsylvanien; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, wie Analyse 6.

51. Faseriger, als Limonit bezeichneter Goethit von Polewsky im Ural; anal. wie oben.

52. Sternförmig faserige Aggregate auf Dolerit von Cat Nick, vom Nordende der Salisbury Crags, Edingburghshire (Schottland); anal. F. Heddle, wie Analyse 46.

53. Lepidokrokit mit Psilomelan, Sandlodge Mine auf der Shetlandinsel Mainland (Schottland), anal. wie oben.

Hier seien noch zwei Analysen angeführt, die E. Posnjak und H. E. Merwin (l. c.) an unbekanntem Material ausgeführt haben, deshalb angeführt, weil optische Angaben sich auf sie beziehen:

	54.	55.
MgO	0,12	—
FeO	0,29	1,44
Al ₂ O ₃	0,29	—
Fe ₂ O ₃	80,13	82,44
Mn ₂ O ₃	—	0,19
SiO ₂	4,92	3,18
CO ₂	0,18	0,70
H ₂ O	13,85	12,47
	99,78	100,12 ¹⁾

Diese beiden Analysen gleich Nr. 50, 51 und 45 leiten schon zum Limonit hinüber und könnten ebensogut dort eingereiht werden; da sie sich aber unter dem Mikroskop kristallin erwiesen, seien sie hier angeführt.

Analysen des „Hydrogoethites“.

	1.	1a.	2.	3.
δ	3,556	—	3,73	3,7
MgO	—	—	—	Spur
CaO	—	—	—	Spur
MnO	—	—	Spur	—
Al ₂ O ₃	} 8,255	—	Spur	1,97
P ₂ O ₅		—	Spur	—
Fe ₂ O ₃	78,023	86,65	86,01	83,17
SiO ₂	0,816	—	—	—
H ₂ O bis 100°	0,879	} 13,35	} 12,95	} 13,03
H ₂ O über 100°	12,027			
Unl. Rückstand	—	—	—	2,29 ²⁾
	100,00	100,00	98,96	100,46

1. Hydrogoethit von Dankow in Zentralrußland; anal. P. A. Zemjatschensky, Trav. de la Soc. Natur. St. Pétersb. **20** (1889); Z. Kryst. **20**, 184 (1892).

1a. Dieselbe Analyse umgerechnet.

2. Hydrogoethit von Trosná, Kreis Krapiwna bei der Station Jassenki, Gouvernement Tula; anal. N. Nenadkewitsch bei J. Samojloff, Z. Kryst. **35**, 272 (1902).

3. Von Lipezk im Tambowschen Gouvernement; anal. P. A. Zemjatschensky, Trav. d. Soc. Imp. Nat. St. Pétersb. **34**, 1903; Z. Kryst. **41**, 187 (1906).

Bei einer zeitlich vor Analyse 2 liegenden Untersuchung hatte J. Samojloff³⁾ am Hydrogoethit von Trosná H₂O 13,16 und 12,99 gefunden.

¹⁾ Die Summe ergibt 100,44. Feh'er im Original.

²⁾ SiO₂ + Orthoklas.

³⁾ J. Samojloff, Proc. verb. Soc. Imp. Nat. d. Moscau **6—9**, 14 (1899); Z. Kryst. **34**, 701 (1901).

Formel und chemische Eigenschaften.

Die **Formel** ist $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der entsprechen:

Fe_2O_3	89,89
H_2O	11,11

Die höheren Wassergehalte sind durch capillares Festhalten größerer oder kleinerer Mengen Wassers, die niedrigeren Wassergehalte durch Verunreinigungen zu erklären.

Entwässerungsversuche an Goethit hat O. Mügge¹⁾ ausgeführt. Goethitnadelchen aus dem Glimmer von Madras veränderten sich auch bei längerem Erhitzen bis 250° nicht; oberhalb 260° aber waren sie ziegelrot geworden, aber noch lebhaft doppelbrechend. Erhitzungsversuche an grob zerkleinertem Goethit von Crystal Peak, der bei 126° ohne merklichen Gewichtsverlust getrocknet war, ergab:

Zeit in Stunden	Temperatur θ	Wasserverlust in Gew.-%	Zeit in Stunden	Temperatur θ	Wasserverlust in Gew.-%
3	153°	0,04	3	282°	1,37
5	192	0,05	21	303	7,77
18	221	0,10	24	305	9,62
15	240	0,21	23	354	9,70
7	244	0,24	16	376	9,72
15	255	0,78	4	> 376	10,38
3	264	0,90			

Die angegebenen Zeiten und Wasserverluste sind die, nach denen für die jeweilige Temperatur ganz oder nahezu Gewichtskonstanz eingetreten war.

Ein ebenso behandelter Goethit von Oberkirchen ergab:

Zeit in Stunden	Temperatur θ	Wasserverlust in Gew.-%
15	250°	0,12
27	273	5,46
24	293	9,44
2	328	9,44
1	> 328	9,62

Höchst fein gepulverte Probe von Crystal Peak ergab:

Zeit in Stunden	Temperatur θ	Wasserverlust in Gew.-%
1	132°	0,19
16	220	0,54
22	275	6,28
7	304	9,51
16	353	9,74
22	400	9,79
$\frac{1}{2}$	> 400	10,06

Die Korngröße ist somit von Einfluß, bei feinerem Korn geht die rasche Entwässerung schon bei niedrigerer Temperatur vor sich.

¹⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1916, I, 66.

Das bis 354° erhitzte Pulver nahm über Wasser nur 0,04% wieder auf. Erst bei 250° (Wasserverlust etwa 6%) war eine merkliche Veränderung der optischen Eigenschaften eingetreten: Verfärbung in tiefes Gelbrot.

Auch in den optischen Eigenschaften gleichen nach O. Mügge die entwässerten Goethitblättchen nach (010) einem senkrecht (0001) getroffenen Hämatit. Er nimmt aber aus einigen Verschiedenheiten struktureller Natur an, daß das bei der Entwässerung entstandene Eisenoxyd das stehengebliebene Goethitgerüst nur locker erfüllt, da seine Dichte tief unter der des Hämatites liegt:

	δ		δ
Goethit von Oberkirch . .	4,481	entwässert . .	4,524
„ „ Crystal Peak .	4,193	„ . .	4,318

Eingehende Untersuchungen haben zur gleichen Zeit, als O. Mügge seine Versuche ausführte, E. Posnjak und H. E. Merwin¹⁾ angestellt, die beim Limonit in ihren Resultaten wiedergegeben sind; die Kurven, aufgenommen an analysiertem Material, beziehen sich auf Goethit bzw. kristallisierten Limonit, der ja von den beiden Forschern mit dem Limonit identifiziert wurde. Bei dem letzteren sind größere Mengen von Adsorptionswasser vorhanden, so daß sich diese faserigen Limonite von den in größeren Kristallen auftretenden Limoniten bei der Entwässerung in den Kurven (S. 727f.) durch einen schwach, aber vollkommen allmählichen Wasserverlust bis zur Abgabe des Kristallwassers auszeichnen.

O. Mügges Resultate stimmen mit denen von E. Posnjak u. H. E. Merwin insofern gut überein, als der Beginn der Abgabe des Wassers bei beiden Untersuchungen nahezu derselbe ist. Nur ist die Wasserabgabe selbst bei E. Posnjak und H. E. Merwin bei der betreffenden Temperatur in der Nähe von 200° eine fast vollkommene. Die Erklärung dieses Unterschiedes dürfte wohl darin gelegen sein, daß die Entwässerungsdauer bei den Versuchen von E. Posnjak und H. E. Merwin ein Vielfaches von der von O. Mügge angewendeten war, so daß bei ersteren das Gleichgewicht vollständiger erreicht wurde. Auch dürfte nach den Angaben das verwendete Pulver der beiden amerikanischen Forscher ein feineres gewesen sein.

Jedenfalls muß aus den Entwässerungsversuchen geschlossen werden, daß die Wasserabgabe bei etwa 200° eine vollständige ist und daß keine stufenweise Abgabe erfolgt.

Lötrohrverhalten. Nur sehr schwer und dann nur an den Kanten vor dem Lötrohr schmelzbar. Gibt leicht die Eisenperlen: In der Oxydationsflamme bei verdünnter Lösung heiß gelb, kalt farblos, bei konzentrierterer Lösung gelbbraun bis dunkelbraun, je nach der Konzentration; in der Reduktionsflamme flaschengrün mit wechselnder Intensität je nach der Konzentration. Manganreaktion in der Perle tritt nur dann ein, wenn größere Mengen Mangan vorhanden sind und nur bei geringer Konzentration der Schmelze. Im Kölbchen erfolgt Wasserabgabe schon bei niedriger Temperatur (etwa 200 bis 300°). Das zurückbleibende Pulver rötet sich schwach.

Löslichkeit. In Säuren löslich. In HCl nur sehr langsam aber vollständig. Am leichtesten ist der Goethit in Salpetersäure löslich.

¹⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, Am. Journ. [4] 47, 311 (1910). Diese Arbeiten waren 1913—15 begonnen worden.

Physikalische Eigenschaften.

Auftreten. In kleinsäuligen, nadeligen bis haarförmigen Kristallen; in faserigen, strahligen, radiär angeordneten, schuppigen, blätterigen Aggregaten, kugeligen, warzenförmigen, nierigen, traubenförmigen Bildungen; aber auch dicht und körnig.

Glanz: Sehr verschieden, halbmatt, diamantartig, seidig, aber auch matt und erdig.

Farbe: Die halbmatt glänzenden sind schwarz bis grau gefärbt; die diamantglänzenden meist grau bis braun; die seidigen braun bis gelb; die matten meist rotbraun bis dunkelgelb. Strich in gleicher Weise sehr verschieden: Gelb, braun, rotbraun, dunkelgrau.

Optische Eigenschaften.

Charakter der Doppelbrechung negativ. Mittlerer Brechungsquotient an Material von Cornwall nach A. Pelikan¹⁾ $N = 2,5$ ca.

E. Posnjak und H. E. Merwin²⁾ bestimmten an analysiertem Material, wobei sie alle kristallisierten Hydrate als Goethit bezeichnet hatten.

Analysen Nr.	N_α	N_β	N_γ	
6	—	2,39 ₄	2,40 ₀	
18	2,24	—	2,37	
30	2,27	2,33	2,37	
23	2,23	2,32	2,35	
49	2,18	—	2,26	} Ursprünglich als Limonit bezeichnet
45	2,16	—	2,28	
51	2,16	—	2,28	
55	2,17	—	2,23	
54	2,09	—	2,17	

Als die besten Werte von nicht analysiertem Material geben E. Posnjak und H. E. Merwin an:

$$N_\alpha = 2,26; \quad N_\beta = 2,394; \quad N_\gamma = 2,400.$$

Lepidokrokit: Nach E. Posnjak und H. E. Merwin:

	N_α	N_β	N_γ
Easton Pennsylvanien (Na) . . .	1,93 ₅	2,20	2,51 ₅
" " (Li) . . .	—	—	2,42 ₅
Lake Superior (Na)	1,941	—	2,51

Als durchschnittlicher Wert wird von ihnen angegeben:

$$N_\alpha = 1,94, \quad N_\beta = 2,20, \quad N_\gamma = 2,51.$$

Sehr starker Pleochroismus. Andere optische Untersuchungen siehe bei E. Posnjak und H. E. Merwin.

Der optische Achsenwinkel ist nach A. Pelikan:

$$\text{für Rot } 2E = -58^\circ 31', \quad \text{für Gelb } 2E = +67^\circ 42'.$$

Die Dispersion der optischen Achsen ist somit ganz besonders groß.

¹⁾ A. Pelikan, Tsch. min. Mit. **14**, 4 (1895).

²⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, Am. Journ. [4] **47**, 341 (1919).

O. Mügge¹⁾ fand, daß sich die Farbe eines dünnen Blättchens beim Erwärmen zwischen gekreuzten Nicols von Tiefgrün in Tiefrot verwandelte, beim Erkalten aber tiefgrün wurde. Er untersuchte den optischen Achsenwinkel bei steigender Temperatur und fand für die gelben Hg-Doppellinien 577 und 579 $\mu\mu$.

$\Theta = 12,0$	$2E = 83^\circ 11'$		$\Theta = 55,7$	$2E = 24^\circ 05'$
18,7	$76^\circ 51'$		59,0	ca. 0°
22,5	$73^\circ 53'$		74,1	$46^\circ 02'$
31,0	$63^\circ 14'$		88,0	$66^\circ 37'$
36,0	$51^\circ 36'$		102,5	$96^\circ 11'$
45,7	$43^\circ 17'$		116,3	$119^\circ 20' (?)$

bei 63° würde $2E = 0$ nach Intrapolation der Kurve sein.

Beim Hydrogoethit,²⁾ der nur eine etwas wasserreichere Abart des Goethites ist (vgl. Einleitung, S. 667), sind Charakter der Doppelbrechung, Achsenebene die gleichen, nur sind die Hydrogoethitkriställchen nicht nach der Vertikalen, also nach der *c*-Achse, gestreckt, sondern nach der Makrodiagonale, also nach der *a*-Achse. Zahlenartige Angaben der optischen Eigenschaften des Hydrogoethites liegen nicht vor.

Dichte. Pycnometrische Bestimmungen von spezifischem Gewichte an analysiertem Material führten E. Posnjak und H. E. Merwin³⁾ aus. Die Mineralien hatten angenähert gleiche Korngröße, was dadurch erhalten wurde, daß feines Pulver, das ein 100 maschiges Netz passierte, aber durch ein 200 maschiges nicht mehr hindurchging, verwendet wurde. Wiederholte Bestimmungen ergaben nur eine Abweichung in der 3. Dezimale:

Analysen Nr.	Spezifisches Gewicht	Name des Minerals
6	4,263	Goethit
12	4,250	"
23	4,107	"
28	4,091	"
35	3,854	Lepidokrokit
48	3,841	"

Es wurden Korrekturen gemacht, indem auf Grund der Analysen die Verunreinigungen abgezogen wurden, indem für amorphe SiO_2 $\delta = 2,3$, Quarz $\delta = 2,65$, Ferrocarbonat $\delta = 3,88$, Manganit $\delta = 4,4$ zugrunde gelegt wurde, denn diese Substanzen wurden auf Grund der Analysen als Verunreinigung angenommen:

Analysen Nr.	Angenommene Zusammensetzung des Minerals					Spezifisches Gewicht bei Mineralien 25° für $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\frac{\%}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$	$\frac{\%}{\text{FeCO}_3}$	$\frac{\%}{\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$	$\frac{\%}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\%}{\text{H}_2\text{O}}$	
6	99,65	—	—	0,36	0,10	4,29 Goethit
12	99,08	—	—	0,70	0,17	4,29 "
23	97,44	—	—	1,17	1,08	4,28 "
28	96,28	—	—	2,42	1,07	4,32 "
35	95,44	2,37	—	0,91	1,38	4,07 Lepidokrokit
48	91,96	2,91	1,38	0,92	2,25	4,12 "

$\delta = 4,28$ ist sonach der ideale Wert für reinsten Goethit.

¹⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1916, I, 63.
²⁾ P. Zemjatschewski, Trav. d. Soc. Imp. Nat. St. Pétersb. **34** (1903); Z. Kryst. **41**, 187 (1906).
³⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, l. c.

Lepidokrokit hat demnach ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht, als der Goethit. Der Wert 4,07 ist nach E. Posnjak und H. E. Merwin, weil an reinerem Material erhalten, der genauere.

Bei Limonit, S. 731, sind die Werte und Berechnungen der Dichte bestimmt am Material der Analysen 18, 49, 45, 51, 50 angegeben. Das Material dieser Analysen hat sich nach E. Posnjak und H. E. Merwin als Goethit erwiesen. Obwohl diese Analysen bei Goethit eingereiht sind und der Autor weiß, daß auch die Dichte-Angaben und -Berechnungen hier hätten angeführt werden können, hat er sich doch entschlossen so vorzugehen, wie es geschehen ist, da eben durch diese Bestimmungen und Berechnungen die Identität eines großen Teiles des Limonites mit dem Goethit treffend bewiesen wird und die Angaben bei der Entwicklung der Beweisführung bei Limonit wiederum hätten gebracht werden müssen.

Spaltbarkeit. Ziemlich vollkommen nach (010), ganz undeutlich nach (100). Härte an frischen Kristallen 5 bis $5\frac{1}{2}$, an Aggregaten unter 5. Nach J. Beijerinck ist Goethit Nichtleiter der Elektrizität.

Synthese.

Es findet sich in der Literatur eine einzige Angabe eines Versuches, bei dem ein dem Goethit ähnlicher Körper entstanden sein soll, der möglicherweise Goethit gewesen sein kann. G. Rousseau¹⁾ erhielt beim Zersetzen wäßriger Eisenchloridlösungen durch Erwärmen auf 800—1000° einmal nadelige Kristalle, welche die Zusammensetzung des Goethits hatten, rhombisch waren, aber optisch positiven Charakter besaßen; $\gamma - \alpha$ war 0,020 bis 0,025. Diese optischen Angaben stimmen aber durchaus nicht mit Goethit überein. Reproduzierungen von G. Rousseaus Versuchen, die D. Marinkovič und ich (unveröffentlicht) unternahmen, ergaben auch bei öfterer Wiederholung niemals derartige Kristalle. — Diese Synthese muß daher als sehr zweifelhaft angesehen werden.

H. Brunck und C. Gräbe²⁾ geben an, goethitähnliche Körper in Ätznatronbädern, in eisernen Kesseln, in welchen Natron bei beiläufig 400° geschmolzen wird und auch im Sodaschlamm als gelegentliche Bildungen erhalten zu haben. J. M. van Bemmelen und E. A. Klobbie³⁾ haben zahlreiche Versuche mit Natriumferrit angestellt, das anscheinend in fünf verschiedenen Modifikationen kristallisiert. Werden hexagonale Tafeln von $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ bei 15° mit Wasser behandelt, so behalten sie zwar ihre physikalischen Eigenschaften, es tritt aber ein Austausch von Na_2O gegen H_2O ein und es bildet sich ein dem $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ isomorphes Hydrat $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$. Auch im Vakuum behielten bei 15° die Kristalle ihre Zusammensetzung, aber beim Erhitzen tritt schon unter 100° Zersetzung unter Wasserverlust ein, wonach dieses $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ nicht Goethit gewesen sein kann, der ja sein Wasser erst bei höheren Temperaturen (vgl. S. 674) abgibt. Auch bei den Versuchen von G. Rousseau, H. Brunck und C. Gräbe handelt es sich nach J. M. van Bemmelen und E. A. Klobbie um Bildungen, die zunächst aus dem Na-Ferrit

¹⁾ G. Rousseau, C. R. **106**, 1530 (1888); **107**, 240 (1888); **110**, 1032 (1890); **113**, 643 (1891).

²⁾ H. Brunck und C. Gräbe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 725 (1880).

³⁾ J. M. van Bemmelen und E. A. Klobbie, Journ. f. prakt. Chem. **154**, 497 (1892); Z. Kryst. **24**, 425 (1895).

entstanden sind und eine derartige Bildung waren, wie sie eben beschrieben wurden, die kein Goethit waren. J. M. van Bemmelen und E. A. Klobbie weisen auch darauf hin, daß bei so hohen Temperaturen, wie die von G. Rousseau, H. Brunck und C. Gräbe, die Bildung eines Ferrihydroxydes überhaupt unwahrscheinlich ist.

Bei seinen Umwandlungsversuchen amorpher, gelartiger Niederschläge in kristalline Körper hat C. Doelter¹⁾ auch künstlich gefälltes Eisenhydroxyd behandelt und wahrgenommen, daß nach 88tägigem Schütteln ein derartiger Niederschlag kristallin wird. Nach dem Erwärmen des gelatinösen Niederschlages auf dem Wasserbade durch einige Tage hatte sich ein kristallinisches Hydrat gebildet, das der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprach, also das einzig beständige Monohydrat war; ob Goethit, Lepidokrokit oder Limonit vorlag, läßt sich nicht entscheiden. Jedenfalls ist dies die einzige Literaturangabe, daß auf diese Weise das einzige nach E. Posnjak und H. E. Merwin tatsächlich existierende Monohydrat gefunden worden war. Es scheint eben bei diesem Versuch gerade — wahrscheinlich zufällig, wie aus der Versuchsbeschreibung hervorgeht — Gleichgewicht erreicht worden zu sein.

Im übrigen steht wohl fest, daß eine tatsächliche reproduzierbare Synthese des kristallisierten rhombischen Eisenoxydmonohydrats bis jetzt nicht vorliegt.

Entstehung und Vorkommen.

Haben wir zur Erklärung der Goethitbildung in der Natur an den synthetischen Versuchen so gut wie gar keine Stütze, so finden wir auch in der gesamten Literatur keine Angaben über die Entstehung dieses Minerals.

Er kommt sehr häufig zusammen mit Limonit vor, ohne daß ein Schluß daraus gezogen werden kann, daß er gleichzeitig mit Limonit entstanden ist, oder daß er aus diesem, durch Umwandlung der sogenannten amorphen Substanz in die kristallisierte, entstanden ist. Jedenfalls ist diese letztere Art der Bildung die wahrscheinlichste nach dem allgemeinen Naturgeschehen: Bildung kristallisierter Körper aus den kolloiden Niederschlägen, als welche die echten Limonite aufzufassen sind. Bedenklich ist und unbedingt gegen eine Verallgemeinerung dieser Bildungshypothese spricht der Umstand, daß wir große Limonitlager kennen, in denen Goethit überhaupt nicht gefunden wurde, bei denen kaum angenommen werden kann, daß die Zeit zur Umwandlung in das kristallisierte Monohydrat nicht ausgereicht habe. Eine Einschränkung erfährt dieses Bedenken nun allerdings dadurch, daß wir bisher als Goethit nur sehr deutlich, um nicht geradezu zu sagen „groß“ kristallisiertes Ferrioxydmonohydrat bezeichnet finden und daß vielleicht in den erwähnten Limonitlagern doch nicht unbedeutende Mengen Goethit im Sinne von E. Posnjak und H. E. Merwin zu finden sind.

Es besteht aber keinesfalls ein Zweifel, daß Goethit sich auch direkt bilden kann; das beweist sein Auftreten ohne Limonit als Gesellschafter. Hier möchte ich besonders auf das oft beobachtete Vorkommen in Quarz, namentlich im Amethyst hinweisen. Dort finden wir den Goethit oft in schönen Kristallen meist zu Büscheln vereinigt und es fehlt jeder Anhaltspunkt, daß sich dieser Goethit aus zuerst abgeschiedenem Limonit gebildet hat.

Das Vorkommen von Goethit zusammen mit Limonit, Hämatit und Magnetit hat eingehend O. Mügge im Muscovit von Madras untersucht und darauf

¹⁾ C. Doelter, Koll. Z. 7, 19 (1910).

hingewiesen, daß beide Umbildungsrichtungen beobachtet werden konnten: Goethit, der aus Limonit hervorging, und umgekehrt Goethit, der sich in Limonit umwandelte. Die Erzeinschlüsse selbst sind nach O. Mügge z. T. wirkliche Einschlüsse, also vor dem Glimmer schon dagewesen, teilweise aber aus dem Glimmer, der Fe-haltig ist, selbst entstanden.

Ich möchte sonach fünf Goethittypen als besonders charakteristisch hervorheben: 1. Goethit zusammen mit Limonit als das bei weitem häufigste Vorkommen; 2. Goethit in und auf Quarz und 3. Goethit in Glimmer als Einschluß; 4. Goethit als Umwandlungsprodukt von Eisensulfiden, vor allem Pyrit.

Bei Typus 4 ist die Möglichkeit einer Umbildung aus dem Sulfid über Limonit durchaus nicht von der Hand zu weisen. Schwer einzureihen in diese Typen ist u. a. das schöne Vorkommen von Příbram in Böhmen, dessen Paragenesis unter anderem von F. Babanek¹⁾ untersucht wurde. Dort kommt der Goethit in folgender Altersfolge vor:

- a) zu unterst derber Quarz; darüber
- b) derber Hämatit, der kleine Drusen ausfüllt und auf ihnen
- c) dichter oder strahliger Goethit, darüber wieder
- d) derber Quarz.

Aber Goethit kommt dort einerseits unmittelbar auf Quarz (Typus 2), aber auch zusammen mit Limonit vor. Man findet Siderit, der allmählich in Limonit übergeht und auf ihm Hämatit und auf diesem Goethit.

Auch auf Pyrit und als Umwandlungsprodukt von Baryt wurde der Goethit von der Blei-Zink-Silber-Lagerstätte Příbram beschrieben.²⁾

Im Vorkommen von Siegen ist nach W. Bornhardt³⁾ der Goethit und der Lepidokrokit immer jünger als der Limonit.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß Goethit aus Limonit hervorgegangen ist, aber eine Verallgemeinerung, daß aller Goethit aus Limonit entstanden sei, ist unzulässig. Es sind auch beide Formen nebeneinander bestandfähig, ohne daß die eine Form in die andere übergeht. Welche Momente diese Umbildung begünstigen bzw. beschleunigen, sowie alle anderen näheren Umstände bei dieser Umwandlung sind nicht bekannt.

Limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$.

Synonyma und Varietäten.⁴⁾ Basalteisenstein, aus Basalt entstandener Limonit (siehe bei Entstehung das Vorkommen vom Vogelsberg, S. 751). Bohnerz, mehr oder weniger große Konkretionen ohne schaligen Bau, glänzende Oberfläche; die Größe schwankt von Erbsengröße bis zu Kopfgröße; charakteristisch durch seine Entstehung, daher bei diesem Abschnitt getrennt behandelt. Brauneisen, Brauneisenerz, Brauneisenstein. Eisenoolithe (Minette z. T.), den Kalkoolithen entsprechend gebaut, mit oder ohne Kiesel-(Quarz-) Kern, sind häufig nicht reiner Limonit, sondern bestehen oft auch aus Eisensilicat, Hämatit oder Eisencarbonat; charakteristische Entstehung und Ver-

¹⁾ F. Babanek, Tsch. min. Mit. in J. k. k. geol. R.A. **22**, 27 (1872).

²⁾ Z. B. A. Reuss, Sitzber. Wiener Ak. **10**, 45 (1853) und **22**, 129 (1856), auch **47**, 47 (1863).

³⁾ W. Bornhardt, Über die Gangverhältnisse des Siegerlandes und seiner Umgebung, Teil I herausgegeben von der preuß. geol. L.A. 1910; N. JB. Min. etc. II, 399 (1912).

⁴⁾ In alphabetischer Anordnung. Synonyma sind nur aufgezählt, Varietäten nach ihren Haupteigenschaften kurz beschrieben.

breitung (vgl. S. 759); Übergang zum Bohnerz; Größe verschieden, von winzig kleinen, mikroskopischen Gebilden bis zu Bohnengröße, erreichen sie niemals die an Bohnerz beobachteten Größen; meist schalig, konzentrische Struktur. Eisenpecherz, opalähnliche, meist Kieselsäure enthaltende, kompakte Massen. Gelbeisenstein und Gelbeisenerz faseriger, ockeriger Limonit. Glaskopf, brauner; Bildungen mit glänzender, nieriger Oberfläche; der meiste braune Glaskopf wird dem Goethit angehören. Hydrohämatit, hämatitähnlich mit rötlichem Strich, wahrscheinlich von beigemengtem Hämatit herrührend, daher auch geringerer Wassergehalt, aus diesem entstanden; Gebrauch des Namens oft willkürlich und unklar; gehört vielleicht zum Turgit. Limnit = Sumpferz. Minette, dieser Name wird gebraucht für zum großen Teil oolithische Erze weiter Verbreitung, namentlich in der Juraformation der ehemaligen deutsch-französischen Grenzlande; vgl. bei Genesis, S. 762; mit dem gleichen Namen wird ein Ganggestein bezeichnet. Modererz, Morasterz, Morasteisenerz, aus Sümpfen unter Mitwirkung von organischen Zersetzungsprozessen gebildetes, meist unreines Brauneisenerz; Entstehung, S. 756. Pecheisenerz = Eisenpecherz. Quellerz, eine Art Raseneisenerz. Raseneisenerz, Rasenerz, unter der Humusdecke gebildeter Limonit; auch Rasenläufer genannt; häufig manganhaltig. See-Erz, in Seen gebildeter Limonit von eigenartiger, den Sumpferzen ähnlicher Bildung (S. 757). Stilpnosiderit, glänzender, kristalliner Limonit; gehört wohl zur Gänze zum Limonit; Bezeichnung sehr verschieden und vielfach unklar. Sumpferz, aus Sümpfen gebildeter Limonit. Turgit, Turjit, wurde als selbständiges Mineral in diesem Handbuch des Stoffes vom Limonit abgetrennt und selbständig behandelt (vgl. Einleitung, S. 667). Xanthosiderit, Limonit, der etwas mehr Wasser adsorbiert hat, also keine eigene Varietät, von goldgelber Färbung. Wiesenerz = Raseneisenerz.

Nach der Textur teilt G. Tschermak¹⁾ den Limonit ein in:

1. Faseriger Limonit. Faserige (oft radialfaserige und konzentrisch schalige) Auskleidungen von Hohlräumen, oft mit glatter glänzender Oberfläche (brauner Glaskopf), zuweilen bunt angelaufen, stalaktitische Bildungen. Hierher stellt G. Tschermak auch den wasserärmeren Hydrohämatit A. Breithaupts und den Turjit (Turgit).

2. Dichter Limonit mit mehreren Abarten. So der oolithische Limonit (Minette des Lias), der in Beziehung zu den rezenten Rasenerzen steht. Dann gehören gangförmige Bildungen hierher, die vielfach durch Lateralsekretion aus dem Nebengestein entstanden sind, aber auch metasomatische Bildungen darstellen (Pseudomorphosen nach Kalkspat). Dann stellt G. Tschermak das durch Verwitterung von Siderit (vgl. Bd. I, S. 433) entstandene Brauneisen hierher; vollständige Pseudomorphosen sind vielfach bekannt. Namen, wie Schwarzerz, Blauerz wurden dafür gebraucht. Auch die Pseudomorphosen nach Pyrit, die oft große Ausdehnung besitzen, werden hierher gestellt; ebenso Limonite als Umwandlungsprodukte von Hämatit, Magnetit, Olivin, Augit, Hornblende, Biotit und Verdrängungspseudomorphosen nach Gips, Cerussit, Fluorit und andere.

3. Ockeriger Limonit; der Eisenocker, der Gelbeisenstein, Xanthosiderit und der Hypoxanthit (Terra di Siena) gehören hierher.

4. Fettglänzender (schlackiger) Limonit. Durch Beimengung von

¹⁾ G. Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie 1905, 464 und die Bearbeitung von F. Becke. Wien 1921, 509.

P_2O_5 und SiO_2 ist der Bruch muscheliger und die Bruchfläche fettglänzend. Hierher gehört der Stilpnosiderit (Eisenpecherz) und das Kupferpecherz mit geringem Cu-Gehalt.

5. Lächeriger, knolliger, erdiger Limonit mit Sand usw. Hierher stellt G. Tschermak das Rasenerz, Wiesenerz, Sumpferz, See-Erz, Quellerz. Dies sind die ursprünglich immer gelartigen Bildungen, die F. Cornu (l. c.) Stilpnosiderit nannte.

6. Pisolithischer Limonit. Kügelchen von schaliger Textur, oft durch ein Bindemittel verkittet. Die Bohnerze gehören hierher. Die Angehörigen dieser Gruppe werden von G. Tschermak als Quellabsätze, analog dem Erbsenstein, gedeutet.

7. Imprägnationen. Bindemittel von Konglomeraten und Sandsteinen, Sande, Gerölle, Kalk- und Silicatgesteine sind braungefärbt durch fein verteilten Limonit. Hierher gehören auch Konkretionen, die mit Namen, wie Eisenniere, Adlerstein, Klapperstein bezeichnet wurden.

F. Zirkel¹⁾ und F. Klockmann²⁾ unterscheiden nur vier bzw. fünf Abarten des Limonites. F. Zirkel unterscheidet: 1. Faseriger Limonit (Glaskopf). 2. Stilpnosiderit (dabei das Rasenerz). 3. Dichter Limonit (dabei Minette, Bohnerz). 4. Erdiger oder ockeriger Limonit.

Limonit ist die Kolloidform des Ferrioxymonohydrates. Es sind hier alle Arten des Vorkommens von $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ einbezogen, die nicht von Autoren zum Goethit, Lepidokrokit oder Turgit gestellt wurden. Namentlich unter den faserigen Limoniten (brauner Glaskopf) werden manche Goethite enthalten sein; es muß aber einer eigenen Bearbeitung vorbehalten bleiben, Umstellungen, die keinesfalls vom Schreibtisch aus gemacht werden dürfen, vorzunehmen.

Analysenzusammenstellung.

Bei den Analysen wurden die von den Autoren angegebenen Varietäten- (nicht Synonymen-) Bezeichnungen beibehalten. Die Anordnung erfolgte nach der Reinheit der untersuchten Exemplare. Zuerst werden alle Analysen, die weniger als 5% SiO_2 und Unlösliches enthielten, aufgeführt, dann die an diesen reicheren. Im Anschluß daran wurden eine Anzahl technischer Analysen gebracht und schließlich mehrere Bohnerzanalysen und solche an Oolithen und Raseneisenerze angeschlossen. Verfasser ist sich der Schwächen dieser Einteilung wohl bewußt. Einmal sind die Analysen ohne Zweifel mit sehr verschiedener Genauigkeit ausgeführt worden und manche technische Analyse wird eine oder die andere wissenschaftliche Analyse an Genauigkeit übertreffen; da der Zweck dieser Analysen aber ein verschiedener ist, glaubt Verfasser diese Abtrennung als berechtigt. Die Anordnung der einzelnen Analysen innerhalb der Gruppen über 5% Si_2O und darunter erfolgte nach dem Fe_2O_3 -Gehalte. Hier wird das Bild sehr getrübt einmal durch die Analysen, die auf 100,00 ausgehen, bei denen öfter vielleicht gerade das Fe_2O_3 als Differenz angegeben ist und dann durch die mangelnde Trennung des Mn, Fe, P_2O_5 und häufig vielleicht sogar des Al_2O_3 , wenn das Fe_2O_3 gewichtsanalytisch und nicht durch Titrieren bestimmt worden war. Da bei den wenigsten Analysen Angaben über Ausführung der Analyse selbst gemacht

¹⁾ F. Zirkel, in Elemente der Min. von C. F. Naumann. Leipzig 1893, 494.

²⁾ F. Klockmann, Lehrbuch d. Min. 1912, 408.

worden sind, ist ein anderes, als das eingeschlagene Vorgehen unmöglich. Eine geographische Anordnung schien dem Verfasser aus zwei Gründen nicht am Platze. Einmal hält er den Reinheitsgrad der einzelnen Vorkommen als Einteilungsgrundlage in einem chemischen Werke für geeigneter, und folgt darin der in diesem Handbuch am häufigsten gewählten Anordnung der Analysen. Dann aber sind im Handbuch der Mineralogie von C. Hintze die Limonite ohnedies nach Fundorten geographisch angeordnet.

Limonite mit weniger als 5% SiO₂ + Unlöslichem.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	4,300-4,328	—	—	—	—
MgO . .	—	—	—	0,56	—
CaO . .	—	1,10	—	1,19	—
Al ₂ O ₃ . .	0,52	—	—	—	0,90
Fe ₂ O ₃ . .	93,49	92,93	90,90	88,83	87,94
SiO ₂ . .	1,39	0,93	4,70 ¹⁾	2,74	2,34
Au . . .	—	—	—	—	Spur
SO ₃ . . .	0,09	—	—	—	—
H ₂ O . .	4,61	5,31	4,40	6,36	7,50
	100,10	100,27	100,00	99,68	98,68

1. Wahrscheinlich Turgit, von Siebenhitz im Fichtelgebirge; anal. J.G.Fritzsche bei A. Breithaupt, Mineralogie 3, 847 (1847).
2. Von der Grube Louise in Horhausen, Kreis Altenkirchen, Bezirk Coblenz; anal. C. F. Rammelsberg, Mineralchem. 1860, 989.
3. Zerstreute, nicht anstehende Stücke von Blacko bei Požeg in Slawonien; anal. C. v. Hauer, Verh. k. k. geol. R.A. 1861, 117.
4. Vom oberen Tagebruch in Gyalar, Siebenbürgen; anal. C. v. Hauer, J. k. k. geol. R.A. 15, 172 (1864).
5. Pseudomorphose von Limonit nach Pyrit, dunkelroter Kern, vom Saramaccadistrikt in Holländisch-Guyana; anal. A. Ledoux bei R. W. Raymond Trans. Am. Inst. Min. Eng. 28, 235 (1898); Z. Kryst. 32, 605 (1900).

	6.	7.	8.	9.	10.
δ	—	—	—	3,4—4,17	—
CaO . . .	Spur	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	87,41	86,77	86,24	85,94	85,00
SiO ₂ . . .	3,78	—	2,00	3,67	1,5
P ₂ O ₃ . . .	—	—	1,08	—	—
H ₂ O . . .	7,94	13,23	10,68	10,44	13,5
	99,13	100,00	100,00	100,05	100,0

6. Von der Barbaragrube in Gyalar; anal. wie Ann. 4.
7. Sehr reiner brauner Glaskopf von Kuhbach in der Gegend von Blankenburg am Harz; anal. Amelung nach C. F. Rammelsberg, Mineralchemie 1860, 149.
8. Stilpnosiderit von Amberg in Bayern; anal. F. Kobell, Journ. prakt. Chem. 1, 181 (1834).
9. Radialfaseriger, seidenglänzender, gelblichbrauner Limonit von Friedrichsroda in Thüringen; anal. Söchtig bei A. Kennigott, Übers. mineral. Forschung 1854, 116.
10. Vom Berge Rancié, Dep. Ariège; anal. Rivot bei A. Lacroix, Min. France 3, 368 (1901).

¹⁾ SiO₂ + Al₂O₃.

	11.	12.	13.	14.	15.
δ	—	—	3,878	—	—
MgO	—	—	—	0,34	—
CaO	—	—	0,06	Spur	—
Al ₂ O ₃	0,64	—	—	0,33	—
MnO ₂	—	—	—	0,31	—
Fe ₂ O ₃	84,80	84,20	84,11	83,74	83,38
SiO ₂	2,88	0,40	0,56	2,57	1,61
P ₂ O ₅	—	—	—	0,14	—
SO ₃	—	—	0,10	—	—
S	0,12	—	—	—	—
H ₂ O	11,62	15,20	14,84	12,13	15,01
Unlöslich	—	—	—	0,44	—
	100,06	99,8	99,67	100,00	100,00

11. Von Buffalo, Missouri; anal. Litton bei E. Dana, Mineralogie 1868, 172.

12. Im Serpentin von Jekaterinburg; anal. G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. 1864, 49.

13. Stalaktitischer Limonit von San João d'El Rey, Minas Gerães, Brasilien; anal. J. J. Pohl, Sitzber. Wiener Ak. 12, 96 (1854).

14. Sogenanntes Pfeifenerz von Pennsylvania Bank, Great Valley-Nittany Valley, Pennsylvanien; anal. F. A. Genth bei T. C. Hopkins, Bull. Geol. Soc. Americ. 11, 475 (1900).

15. Faseriger Limonit von Kamensk im Ural; anal. F. Kobell, Journ. prakt. Chem. 1, 181 (1834).

	16.	17.	18.	19.	20.
MgO	—	Spur	0,09	—	—
CaO	—	Spur	Spur	—	—
CuO	1,23	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	} 1,68
CoO	—	—	—	—	
Al ₂ O ₃	—	—	0,74	—	—
Mn ₂ O ₃	Spur	—	—	Spur	—
Fe ₂ O ₃	83,34	83,16	83,13	82,90	82,77
SiO ₂	1,73	2,57	2,47	3,60 ¹⁾	1,52
MnO ₂	—	—	0,15	—	—
P ₂ O ₅	—	—	0,50	—	0,48
SO ₃	1,34	—	—	—	0,58
Cl	—	—	—	—	0,33
H ₂ O	13,26	14,20	12,92	13,50	13,41
	100,90	99,93	100,00	100,00	100,77

16. Außen harter, innen erdiger Limonit von Cananea in Neu-Mexico; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, Am. Journ. 47, 311 (1919).

17. Schwarzer, pechähnlicher Stilpnosiderit vom Mte. Arco, östl. Seite der Insel

¹⁾ SiO₂ + Al₂O₃.

Elba, zwischen den Tälern von Ortano und von Terranera; anal. E. Manasse, Atti Soc. Toscana Scienc. Nat. Mem. **28**, 118 (1912); nach Z. Kryst. **55**, 316 (1915—1920).

18. Reinfaseriger Limonit von Dry Hollow, Pennsylvanien; anal. F. A. Genth, wie Analyse 14.

19. Stalaktitischer Limonit von Amenia, New York; anal. R. Beck, Min. von New York 1842, 33. — E. Dana, Min. 1892, 250.

20. Stilpnosiderit aus der bräunlichschwarzen Zersetzungsrinde des Meteoreisens von Beaconsfield in Victoria, leicht abblätterbar; anal. E. Cohen, Meteoritenkunde 1903, II, 263.

	21.	21a.	22.	23.	24.
δ	3,908	—	3,856	—	—
Mn_2O_3 . . .	2,35	2,72	—	—	—
Fe_2O_3 . . .	82,63	84,66	82,15	82,87	82,24
SiO_2 . . .	2,27	—	3,11	0,67	4,50
P_2O_5 . . .	—	—	—	3,00	—
H_2O . . .	12,33	12,62	13,70	13,46	13,26
	99,58	100,00		100,00	100,00

21. Dunkelbrauner, parallelfaseriger Limonit von der Grube Louise bei Horhausen, Gegend von Coblenz; anal. T. O. Bergmann, Verh. d. nat. Ver. f. d. Rheinlande, **16**, 127 (1859).

21a. Dieselbe Analyse nach Abzug des SiO_2 auf 100% umgerechnet.

22. Von Horhausen; anal. H. Schosberg, Journ. prakt. Chem. **19**, 107 (1840).

23. Eisenpecherz von Siegen in Rheinpreußen; anal. F. Kobell, ebenda **1**, 319 (1834).

24. Pseudomorphosen nach Pyrit in der Gyroederform aus dem Mergel von Vlotho bei Minden in Westfalen; anal. wie oben.

	25.	26.	27.	28.	29.
MgO . . .	—	0,21	0,17	—	Spur
CaO . . .	—	0,57	Spur	—	Spur
MnO . . .	—	0,34	—	—	—
Al_2O_3 . . .	—	—	1,94	—	0,49
Fe_2O_3 . . .	82,17	82,14	82,00	81,80	81,48
MnO_2 . . .	—	—	Spur	—	0,07
SiO_2 . . .	1,44	3,32	2,98	1,80	3,98
P_2O_5 . . .	0,25	—	0,37	—	0,08
SO_3 . . .	2,02	—	—	—	—
H_2O . . .	14,22	13,87	12,10	15,60	13,00
Unlöslich . .	—	—	0,44	—	—
	100,10	100,45	100,00	99,20	99,10

25. Limonit vom Silberberge bei Bodenmais im bayrischen Walde; anal. J. Thiel, Beitr. z. Kenntnis d. nutz. Min. d. bayer. Waldes etc. Dissertation Erlangen 1891; Z. Kryst. **23**, 295 (1894).

26. Stalaktitische Bildungen mit glänzender Oberfläche; von Leed Geo, auf der Orkneyinsel Hoy (Schottland); anal. F. Heddle, Miner. Scotland **1**, 109 (1901).

27. Dichtbraunes Erz von Lytle Bank in Pennsylvanien Great Valley-Nittany Valley; anal. F. A. Genth bei T. C. Hopkins, Bull. Geol. Soc. Amer. **11**, 475 (1900). Ref. Z. Kryst. **36**, 75 (1902).

28. Derber Limonit von Paternion in Kärnten; anal. C. v. Hauer; J. k. k. geol. R.A. 1855, 651.

29. Reinfaserig von Bull Bank, Pennsylvanien; anal. wie Nr. 27.

	30.	31.	32.	33.	34.
δ	—	3,32	—	—	—
MgO	—	—	—	0,93	—
CaO	—	—	—	—	1,50
FeO	—	—	—	0,64	0,90
CuO	—	—	—	0,46	—
Al ₂ O ₃	—	1,91	0,93	—	0,32
Fe ₂ O ₃	81,41	81,15	81,13	81,03	80,00
Mn ₂ O ₃	—	—	0,60	—	5,70
SiO ₂	0,17	1,24	3,68	1,20	0,20
CO ₂	—	—	—	—	1,67
SO ₃	—	1,32	—	1,27	0,10
P ₂ O ₅	—	Spuren	—	—	—
H ₂ O	17,96	13,28	13,81	14,97	10,35
H ₂ O bei 90° .	—	(2,27)	—	—	—
Kohle	0,46	—	—	—	—
	100,00	98,90 ¹⁾	100,15	100,50	100,74

30. Brauner Glaskopf von Hüttenrode am Harz; anal. A. Murray nach C. F. Rammelsberg, Mineralchemie 1860, 150.

31. Limonit von Monte Valerio bei Campiglia in Toscana; anal. E. Manasse, Atti Soc. Toscana de Sc. Natur. Pisa 12, 21 (1899); Z. Kryst. 34, 309 (1901).

32. Limonit von Salisbury in Connecticut; anal. Rodman bei E. Dana, Miner. 1868, 172.

33. Konzentrisch schaliger Limonit von Chasta Co., Californien; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, Am. Journ. 47, 311 (1919).

34. Von Hüttenberg in Kärnten; anal. Mitteregger bei A. Brunlechner, Mineral. Kärntens 1884, 59.

	35.	36.	37.	38.	39.
MgO	—	—	—	0,12	—
CaO	0,92	—	—	—	—
FeO	—	—	—	0,29	—
CuO	—	—	0,94	—	—
PbO	—	—	1,51	—	—
Al ₂ O ₃	2,63	—	—	0,29	—
Fe ₂ O ₃	80,76	80,66	80,32	80,13	80,10
Mn ₂ O ₃	—	Spur	—	—	2,50
SiO ₂	4,58	3,35 ²⁾	3,42	4,92	—
CO ₂	—	—	—	0,18	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	4,60
H ₂ O	12,71	15,78	14,02	13,85	13,70
	101,60	99,79	100,21	99,78	100,90

35. Faseriger Limonit vom Elliger Brink im Hilsgebirge, Westfalen; anal. C. F. Rammelsberg, Handwörterb. d. chem. Min. 1841, 124.

36. Limonit von Tolfa, Provinz Rom; anal. E. Becchi bei G. vom Rath, Z. Dtsch. geol. Ges. 18, 593 (1866).

37. Dichter Limonit von der Wheatley Mine, bei Schuylkill im Chester Co., Pennsylvania; anal. J. L. Smith, Journ. prakt. Chem. 66, 436 (1855).

38. Von unbekanntem Fundort; anal. wie Nr. 36.

¹⁾ Spuren von As₂O₅; Analyse an bei 90° getrocknetem Material ausgeführt.

²⁾ SiO₂ + Al₂O₃.

39. Von Eisefeld bei Siegen; anal. Kornfeld bei C. F. Rammelsberg, Mineralchemie 1875, 185.

	40.	41.	42.	43.	44.
MgO	—	—	—	—	0,20
CaO	—	—	0,47	—	0,20
FeO	—	—	3,24	—	—
MnO	—	—	0,15	3,61	—
ZnO	—	3,87	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	0,56	—	0,40
Fe ₂ O ₃	80,02	78,83	78,79	78,01	78,00
Mn ₂ O ₃	—	—	—	—	1,30
SiO ₂	0,47	—	3,07	1,21	1,40
H ₂ O	19,11	16,04	14,31	17,64	14,80
Unlöslich	—	—	—	—	3,10
Ton mit schwarzer organ. Substanz	—	0,77	—	—	—
	99,60	99,51	100,59	100,57 ¹⁾	99,40

40. In Bildung begriffener Glaskopf (Xanthosiderit), der zwei Jahre bei Zimmer-temperatur liegen gelassen worden war, von Schendlegg bei Payerbach in Nieder-österreich; anal. H. Leitmeier bei H. Leitmeier u. M. Goldschlag, ZB. Min etc. 1917, 475.

41. Zinkhaltiger Limonit (bergmännisch „Moth“ genannt) von der Blei-Zinklager-stätte Raibl im ehemaligen Kärnten (heute Italien); anal. v. Kripp bei A. Brunlechner, Mineralien Kärntens 1884, 61.

42. Stalaktitischer Überzug auf Psilomelan von Lead Geo auf der Orkneyinsel Hoy; anal. F. Heddle, Mineral. Scotland. 1901, 108.

43. Limonit aus D. Hinter's Grube Whitemarsh, Montgomery Co., Pennsylvanien; anal. J. Eyer mann, Über d. Mineral. Pennsylvaniens II, 1911. Nach Ref. Z. Kryst. 54, 100 (1915).

44. Von Lindenberg bei Ilmenau in Thüringen; anal. G. Tschermak, Sitzber. Wiener Ak. 49, 338 (1864).

	45.	46.	47.	48.	49.
CaO	—	—	1,14	—	—
ZnO	4,11	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	7,37	—	1,79	Spur
Fe ₂ O ₃	77,81	77,54	77,48	77,33	77,15
Mn	—	—	—	0,84	—
SiO ₂	—	1,63	4,46	3,06	0,30
P ₂ O ₅	—	Spuren	—	0,23 ²⁾	1,60
H ₂ O	16,15	n. b.	16,50	n. b.	20,43
Ton mit schwarzer organ. Substanz	2,11	—	—	—	—
	100,18	—	99,58	—	99,48

45. Wie Nr. 41.

46. See-Erz, lateritartiger Limonit auf Terrassen des Serpentinegebietes der Jadeit-lagerstätte an der Nordgrenze von Upper Burma in den Kachinbergen in der Nähe von Nanya-Zeik; anal. A. W. G. Bleeck, Z. prak. Geol. 15, 341 (1907).

47. Vom Pürkergraben im oberen Gailtal, Kärnten; anal. W. Jaworsky, Bg.-u. hütt. Jahrb. 13, 30.

¹⁾ Diese Summe ist im Original angegeben; in den Zahlen muß ein Druckfehler stecken.

²⁾ P.

48. Sog. Stückerz aus der Grube Alte Hoffnung bei Lengsdorf am Vogelsberg; anal. F. v. Dieffenbach bei H. Simons, Z. prakt. Geol. **27**, 143 (1919).

49. Pechartiger Limonit mit Psilomelan (Xanthosiderit) von Kilbride in Wicklow Co.; anal. Haughton, Phil. Mag. **32**, 220 (1866).

	50.	51.	52.	53.	54.
δ	—	4,04	—	—	—
CaO	—	—	—	—	0,35
FeO	—	—	—	0,19	1,80
CuO	—	—	—	1,22	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	0,21
Fe ₂ O ₃	77,08	76,99	76,87	76,18	75,88
Mn ₂ O ₃	—	8,92	—	—	4,91
MnO ₂	4,22	—	—	—	—
SiO ₂	0,92	1,07	0,71	1,59	4,60
CO ₂	—	—	—	—	1,37
SO ₃	—	—	—	2,90	—
H ₂ SO ₄	—	—	3,10	—	—
P ₂ O ₅	4,60	—	0,10	—	—
H ₂ O	12,70	12,13	19,25 ¹⁾	17,83	11,27
	99,52	99,11	100,03	100,11 ²⁾	100,39

50. Eisenpecherz von Amberg in Bayern; anal. Schober bei C. W. v. Gumbel, Geogn. Beschreibung von Bayern **4**, 403 (1891).

51. Stahlgrauer, metallisch glänzender Limonit von der Grube Louise, Horhausen, Gegend von Coblenz; anal. T. O. Bergmann nach C. F. Rammelsberg, Mineralchem. **1860**, 988.

52. Limonit von der Hütte Katahdin, Piscataquis Co., Maine, im Damouritschiefer; anal. T. M. Drown bei F. Prein; Am. Journ. [3] **9**, 433 nach Jahresber. üb. d. Fortschritte der Chem. etc. **1875**, 1268.

53. Schichtig abgelagerter Limonit von der Hellbrook Mine, Bisbee, Arizona; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin, Am. Journ. **47**, 311 (1919).

54. Von Hüttenberg in Kärnten; anal. Mitteregger bei A. Brunlechner, Mineralien Kärntens **1884**, 59.

	55.	56.	57.	58.	59.
δ	—	—	2,69	—	—
MgO	—	—	—	—	0,77
CaO	—	—	—	4,22	0,97
FeO	0,25	—	—	—	—
CuO	0,50	—	—	0,65	—
Al ₂ O ₃	4,04	1,32	—	—	0,78
Fe ₂ O ₃	74,95	74,96	73,73	72,02	71,75
Mn ₂ O ₃	—	1,82	—	4,04	8,09
SiO ₂	1,50	2,51	1,87	1,75	3,60
CO ₂	—	—	—	3,32	—
P ₂ O ₅	—	—	—	0,21	—
SO ₃	1,67	—	—	1,34	—
H ₂ O	17,76	15,67	24,40	10,28	13,39
	100,67	96,28	100,00	97,83	99,35

¹⁾ H₂O + organ. Substanz.

²⁾ Diese Summe entspricht nicht. Es muß ein Fehler in den Zahlen bei Posnjak und Merwin enthalten sein.

55. Nierige Massen von Shasta Co., Californien; anal. E. Posnjak u. H. E. Merwin, wie An. 53.
 56. Vom Lindenberg bei Ilmenau; anal. E. E. Schmidt, Pogg. Ann. **84**, 497 (1851).
 57. Rotgelber, stalaktitischer Limonit von Botallack in Cornwall; anal. A. H. Church, Journ. chem. Soc. **3**, 214 (1865).
 58. Limonit von Hüttenberg in Kärnten; anal. Mitteregger bei A. Brunlechner, Mineralien Kärntens 1884, 59.
 59. Dichter Limonit von der Grube Eiserner Johannes bei Kamsdorf, Thüringen; anal. Buchholz nach G. A. Kenngott, Übers. Min. Forschung 1862—65, 258.

	60.	61.
δ	—	2,578
CaO	—	3,35
Al ₂ O ₃	2,50	5,77
Fe ₂ O ₃	69,00	56,14
SiO ₂	4,00	2,05
P ₂ O ₅	—	4,49
H ₂ SO ₄	8,05	—
H ₂ O bei 115° } .	16,39	15,94
„ über 115° } .		10,24
Organ. Subst.	—	1,37
	99,94	99,35

60. Ockeriger Gelbeisenstein von Goslar; anal. J. F. L. Hausmann, Anal. d. Phys., Chem. und Pharm. **38** (1811).

61. Sog. „Esmeraldait“ aus Esmeralda Co., Nevada, in Californien, opalähnliches, schwarzes Mineral in erdigem Limonit. Wenn man alles H₂O in die Formel einbezieht, so ergibt sich die Formel Fe₂O₃·4H₂O. Mittel aus mehreren Analysen. Anal. W. T. Schaller bei A. S. Eakle, Bull. Dept. Geol. Univ. of Californien 1901, 315; Z. Kryst. **37**, 84 (1903).

Limonite mit mehr als 5% SiO₂ + Unlöslichem.

	62.	63.	64.	65.	66.
δ	3,45	—	—	—	—
MgO	0,40	0,54	0,55	—	—
CaO	0,04	0,30	0,62	—	—
FeO	0,91	—	—	—	0,25
CuO	—	—	—	—	0,15
Al ₂ O ₃	—	0,88	1,21	—	—
Fe ₂ O ₃	80,21	78,58	78,57	78,0	76,29
MnO ₂	—	0,08	0,01	—	—
SiO ₂	6,25	4,25	7,65	6,3	5,67
P ₂ O ₅	—	0,36	0,36	—	—
SO ₃	—	—	—	—	0,35
S	0,31	—	0,02	—	—
H ₂ O	11,72	12,41	11,16	14,0	17,41
Unlöslich	—	2,60	—	—	—
	99,84	100,00	100,15	98,3	100,12

62. Pseudomorphose von Limonit nach Pyrit aus dem Trentonkalk von Carpenter's Quarry bei Beloit, Wisconsin; anal. E. G. Smith, Am. Journ. **31**, 376 (1886).

63. „Pfeifenerz“ von Hostler Bank, Great Valley-Nittany Valley, Pennsylvania; anal. F. A. Genth bei T. C. Hopkins, Bull. geol. Surv. U.S. **11**, 475 (1900); Z. Kryst. **36**, 75 (1902).

64. „Pfeifenerz“ von Hunter, Great Valley-Nitany Valley, Pennsylvanien; anal. A. S. Mc Creath bei T. C. Hopkins, wie oben.

65. Derber Limonit von Paternion in Kärnten; anal. C. v. Hauer, J. k. k. geol. R.A. 15, 172 (1864).

66. Mit Pyrit, von der Monmouth Mine, Shasta Co., Californien; anal. E. Posnjak und H. E. Merwin; Am. Journ. 47, 311 (1919).

	67.	68.	69.	70.	71.
CaO	Spur	—	0,60	—	Spur
Al ₂ O ₃	6,86	1,51	6,71	—	5,88
Mn ₂ O ₃	—	1,33	—	—	—
Fe ₂ O ₃	75,51	75,00	71,71	70,79	70,46
Cr ₂ O ₃	—	—	—	7,15	—
SiO ₂	5,80	5,02	13,00	—	13,04
H ₂ O	12,99	14,10	8,23	11,12	11,12
Unlöslich	—	—	—	19,04	—
	101,16	96,96	100,25	100,00	100,50

67. Vom Heuberg bei Kandern, Baden; anal. R. Schenk bei F. Weltzien, Journ. prakt. Chem. 62, 313 (1854).

68. Vom Lindenberg bei Ilmenau in Thüringen; anal. E. E. Schmid, Pogg. Ann. 84, 497 (1851).

69. Von Kandern, Baden, wie An. 67, Revier Auggen.

70. Vom Lichtensteinberg in der Lobming bei St. Stephan ob St. Michael in Steiermark; anal. Cl. Winkler bei E. Hatle, Minerale der Steiermark 1855, 55.

71. Wie An. 67.

	72.	73.	74.	75.	76.
MgO	—	0,4	0,08	—	—
CaO	Spur	—	0,07	—	—
Al ₂ O ₃	7,47	2,5	0,28	—	—
Fe ₂ O ₃	68,70	68,5	68,26	66,80	70,97
Mn ₃ O ₄	—	0,5	—	—	—
MnO ₂	—	—	0,19	—	—
SiO ₂	11,80	16,5	16,13	9,30	9,88
P ₂ O ₅	—	—	0,96	—	—
SO ₃	—	—	—	4,30	4,57
S	—	—	0,01	—	—
H ₂ O über H ₂ SO ₄	11,53	11,0	12,24	6,70	—
H ₂ O beim Glühen }				13,72	14,58
	99,50	99,4	98,22	100,82	100,00

72. Vom Altinger Stollen bei Schlingen; anal. R. Schenk bei F. Weltzien, Journ. prakt. Chem. 62, 313 (1854).

73. Minette aus dem Walde von Aumez in Lothringen; anal. E. Jacquet, Paris 1868. Nach W. Kohlmann, St. u. Eisen 22, 502 (1902).

74. Dunkelbrauner Limonit von Center Co., Great Valley-Nitany Valley, Pennsylvanien; anal. J. J. Thompson bei T. C. Hopkins, Bull. geol. Surv. U.S. 11, 475 (1900); Z. Kryst. 36, 75 (1902).

75. Pseudomorphose von Limonit nach Markasit aus der Kreide von Arcona auf Rügen; stellt ein Gemenge dar von 78% Limonit, 12% basischen Eisenoxydulsulfates von der Zusammensetzung des Copiapit und 10% amorphe SiO₂; anal. E. Cohen, Sitzber. d. naturw. Ver. f. Neuvorpommern und Rügen 1886; Z. Kryst. 14, 408 (1888).

76. Dieselbe Analyse nach Abzug des über H₂SO₄ abgegebenen und wieder aufgenommenen Wassers.

	77.	78.	79.	80.	81.
MgO	—	—	Spur	—	0,30
CaO	—	—	0,80	0,02	0 20
ZnO	—	—	0,90	—	—
BaO	—	—	0,01	—	—
MnO	—	—	1,90	—	—
NiO	—	—	—	0,004	—
Al ₂ O ₃	4,00	1,43	4,20	0,14	5,00
Mn ₂ O ₃	—	—	—	0,09	—
Fe ₂ O ₃	64,23	62,47	62,10	62,08	57,50
Cr ₂ O ₃	4,24	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	14,08	—
SiO ₂	13,60	—	19,30	7,50	20,00
CO ₂	—	—	—	—	0,24
P ₂ O ₅	—	1,32	1,20	0,07	2,20
V ₂ O ₅	—	—	—	—	1,90
SO ₃	—	—	0,35	—	—
H ₂ O bei 100 ⁰	13,68	9,70	9,20	15,60	12,60
H ₂ O über 100 ⁰					
Unlöslich	—	23,91	—	—	—
	99,75	98,83	99,96	99,504 ¹⁾	99,94

77. Bohnerz aus der Lobming bei St. Stephan in Steiermark; anal. A. v. Schrötter, Haidingers Berichte d. Freunde der Naturw. 1846, 80.

78. Pseudomorphose von Limonit nach Markasit vom Dorfe Sjadawa im Kreise Mohilew, Podolien; anal. N. Watitsch, Annaire géol. et miner d. Russie 12, 16 (1909); N. JB. Min. etc. 1910, I, 170.

79. Durchschnittsprobe von vier Analysen, ausgeführt an braunem Glaskopf und derbem, stufigem Limonit vom Maschinenschachte Hauptlagerzug, Quittein, Mähren; anal. nach F. Kretschmer, J. k. k. geol. R.A. 52, 410 (1902).

80. Dichter Oberflächens-Laterit-Eisenstein aus Surinam; anal. Heffelmann bei G. C. Du Bois, Tsch. min. Mit. 22, 19 (1903).

81. Aus Sachsen ohne nähere Fundangabe; anal. T. L. Phipson, C.R. 57, 152(1863).

	82.	83.	84.	85.	86.
MgO	1,68	0,63	—	—	—
CaO	5,16	1,42	—	—	—
Zn	—	0,29	—	—	—
MnO	—	1,37	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	7,79	—	—	—
Fe ₂ O ₃	57,17	51,80	30,57	32,75	74,85
Mn ₂ O ₃	—	—	1,55	1,00	—
SiO ₂	6,62	30,35	50,28	47,50	—
P ₂ O ₅	1,90	1,27	2,93	3,50	—
SO ₃	1,06	0,10	—	—	—
H ₂ O	25,53	5,53	13,87	13,00	25,15
Oxykren	—	—	1,08	2,50	—
	99,12	100,55	100,28	100,25	100,00

82. Von Kertsch in Rußland; anal. H. Struve, Bull. Acad. St. Petersb. 14, 168; nach N. JB. Min. etc. 1856, 560.

¹⁾ In den Werten Druckfehler im Original!

83. Mittel aus 2 Analysen an mulmigem Limonit von Maschinenschachter Hauptlagerzug, Quittein, Mähren; anal. nach F. Kretschmer J. k. k. geol. R.A. 52, 410 (1912).

84. u. 85. Quellertz von Nischny Nowgorod, mit beigemischtem Sande; anal. R. Hermann, Journ. prakt. Chem. 27, 54 (1842).

86. Aus beiden Analysen berechnetes reines Brauneisen.

Tonerdereiche Limonite (Lateriteisenstein).

Übergänge zu Bauxit.

	87.	88.	89.	90.
δ	—	—	3,466	—
MgO	Spuren	—	—	Spuren
CaO	0,40	—	—	Spuren
Al ₂ O ₃	14,10	17,70	17,82 ¹⁾	17,97
Fe ₂ O ₃	57,98	42,90	58,02	55,94
TiO ₂	3,00	—	—	14,89
SiO ₂	8,35	30,44	10,40	—
H ₂ O bei 100°	2,40	} 5,90	2,45	} 11,03
H ₂ O über 100°	13,66		12,95	
	99,89	96,94	101,64	99,83

87. Limonit vom Vogelsberge; nach Th. Liebisch, 28. Ber. d. oberhess. Ges. f. Nat.- u. Heilk., Gießen 1892; N. JB. Min. etc. 1898, II, 210.

88. Pseudomorphose von Limonit nach Pyrit, äußere Schichte, vom Saramaccadistrikt in Holländisch-Guyana; anal. A. A. Ledoux bei R. W. Raymond, Trav. Am. Inst. Min. Eng. 28, 235 (1898); Z. Kryst. 32, 605 (1900). Vgl. Analyse Nr. 5, S. 683).

89. Lateriteisenstein vom Aestuarium von Gabun (Garbenteich) in Westafrika; anal. C. v. John, Verhandl. geol. R.A. 1878, 352; N. JB. Min. etc. 1907, Festband S. 75.

90. Diabasoberflächen-Lateriteisenstein aus Sunnam; anal. E. Kupffer bei G. C. Du Bois, Tsch. min. Mit. 22, 19 (1903).

Neuere technische Analysen.

	91.	92.	93.	94.	95.
MgO	—	—	0,24	—	—
CaO	1,25	—	Spur	0,42	0,40
MnO	—	—	0,98	—	—
Al ₂ O ₃	3,32	—	—	3,11	3,41
Mn ₂ O ₃	12,08	6,85	—	1,16	4,43
Fe ₂ O ₃	69,25	52,12	79,99	76,80	71,55
SiO ₂	4,45	11,58	7,38	8,20	7,83
P	0,27	0,05	0,13	0,19	0,36
S	Spur	0,07	0,03	0,05	0,02
MgCO ₃	—	4,63	—	—	—
CaCO ₃	—	11,48	—	—	—
H ₂ O bis 120°	} 9,30	} 12,49	{ 1,04	} 10,95	} 12,80
H ₂ O beim Glühen					
			100,15	100,88	100,80

91. Limonit von Chisnavoda, Gömör, Ungarn; anal. C. v. John, J. k. k. geol. R.A. 36, 342 (1886).

¹⁾ 5,42% Al₂O₃ waren in HCl unlöslich.

92. Limonit vom Bergbau Höhle bei Werfen in Salzburg; anal. H. B. v. Foullon, J. k. k. geol. R.A. **36**, 342 (1886).
 93. Von Rákos, Ungarn; anal. C. v. John u. H. B. v. Foullon, J. k. k. geol. R.A. **38**, 625 (1888).
 94. Von Johanni, Zeleznikagrube; anal. C. v. John, J. k. k. geol. R.A. **38**, 625 (1888).
 95. Von Magnaspei, Zeleznika; anal. wie oben.

	96	97.	98.	99.	100.
MgO	—	—	0,61	0,73	—
CaO	0,62	0,46	2,52	1,54	—
MnO	—	—	2,01	1,26	—
Al ₂ O ₃	4,72	2,50	1,96	7,60	—
Mn ₂ O ₃	0,47	1,28	—	—	—
Mn	—	—	—	—	1,42
Fe ₂ O ₃	73,75	73,31	64,65	57,40	—
Fe	—	—	—	—	54,07
SiO ₂	8,81	8,77	19,12	23,04	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	1,76
P	0,62	0,66	0,08	0,03	—
S	0,07	0,02	0,15	0,11	—
H ₂ O	11,85	12,75	9,08	8,40	—
Rückstand	—	—	—	—	6,21
	100,91	99,75	100,08 ¹⁾	100,11	

96. Von Emmerici, Zeleznikagrube; anal. C. v. John, J. k. k. geol. R.A. **38**, 625 (1888).
 97. Von Krkoska, Zeleznikagrube; anal. wie oben.
 98. Von Nasbanya; anal. C. v. John, J. k. k. geol. R.A. **42**, 169 (1892).
 99. Von Szakolahuk; anal. wie oben.
 100. Von Ober-Roszbach am Taunusrand; anal. nach Mitteilungen von A. Moritz bei S. Wittich und B. Neumann, ZB. Min. etc. 1902, 658. Aus diesem Limonit ist Kakoxen entstanden.

	101.	102.	103.	104.	105.
MgO	—	2,13	—	—	0,42
CaO	0,35	13,72	0,54	0,35	1,64
Al ₂ O ₃	—	0,20	4,20	—	0,64
Fe ₂ O ₃	68,16	62,30	69,64	68,16	73,82
SiO ₂	—	1,80	10,04	—	4,43
P ₂ O ₅	3,71	—	—	3,71	1,58
P	—	0,138	0,47	—	—
S	—	0,058	0,06	—	0,61
H ₂ O	19,06	} 19,50	14,90	} 19,06	17,30
CO ₂	—		—		
Unlöslich	9,20	—	—	9,20	—
	100,48	99,846	99,85	100,48	100,44

101. Sumpferz von Trebitsch in Mähren; anal. C. v. John, J. k. k. geol. R.A. **53**, 501 (1903).
 102. Aus der Umgebung von Kleinzeil in Niederösterreich; anal. C. v. John, J. k. k. geol. R.A. **53**, 499 (1903).

¹⁾ Druckfehler in den Zahlen des Originals.

103. Von Thal bei Graz; anal. C. v. John, wie Analyse 101.
 104. Sumpferz von Trebitsch in Mähren, wie Analyse 101.
 105. Limonit als Zersetzungsprodukt von Siderit von Kleinzell in Niederösterreich;
 anal. C. v. John, J. k. k. geol. R.A. 57, 420 (1907).

	106.	107.	108.	109.	110.
MgO	0,12	0,25	0,12	—	—
CaO	0,40	0,80	0,20	—	—
Al ₂ O ₃	5,86	3,74	1,64	—	—
Mn ₂ O ₃	—	—	0,41	—	—
Mn	—	—	—	Spur	Spur
Fe ₂ O ₃	61,32	69,10	67,48	69,34	45,80
SiO ₂	19,48	11,26	13,16	12,40	20,95
CO ₂	1,33	1,84	—	—	—
P ₂ O ₅	0,11	0,51	0,84	0,66	1,27
S	—	—	0,34	Spur	Spur
H ₂ O bei 100°	1,80	2,98	} 16,24	—	—
H ₂ O über 100°	9,17	9,74			
	99,59	100,22	100,43		

106. Von Johannes II bei Oberlangheim, Umgebung von Pegnitz in Bayern; anal. C. F. Eichleiter, J. k. k. geol. R.A. 60, 735 (1910).
 107. Von der Heinrichszeche bei Staffelstein, Umgebung von Pegnitz in Bayern; anal. wie oben.
 108. Von Czalowitz bei Stankau in Böhmen; anal. C. v. John, C. F. Eichleiter und O. Hackl, J. k. k. geol. R.A. 65, 356 (1915).
 109. Von Dobříš bei Kladno in Böhmen; anal. O. Hackl, J. k. k. geol. R.A. 65, 358 (1915).
 110. Wie Nr. 109.

	111.	112.	113.	114.
MgO	—	—	—	0,54
CaO	—	—	—	4,50
MnO	—	—	—	4,40
Mn	0,33	—	Spur	—
Al ₂ O ₃	—	0,45	—	—
Fe ₂ O ₃	54,67	78,73	49,83	79,02
SiO ₂	16,94	—	26,48	7,90
P ₂ O ₅	1,01	2,14	1,32	2,18
SO ₃	—	Spur	—	0,12
S	Spur	—	Spur	—
H ₂ O	—	12,30	—	1,40
Unlöslich	—	6,55	—	—
		100,17		100,06

111. Wie Analyse 110.
 112. Aus der Umgebung von Choteboř, Böhmen; anal. C. F. Eichleiter, J. k. k. geol. R.A. 65, 358 (1915).
 113. Wie Analyse 111.
 114. Aus der Umgebung von Kragujevatz in Serbien; anal. C. F. Eichleiter, wie Analyse 112.

	115.	116.	117.
MgO	Spur	6,07	—
CaO	1,10	Spur	—
Mn	—	—	2,06
MnO	13,86	—	—
Al ₂ O ₃	0,70	1,50	—
Fe ₂ O ₃	55,70	52,60	57,20
Cr ₂ O ₃	—	2,65	—
SiO ₂	15,94	26,70	7,88
P ₂ O ₅	0,11	Spur	Spur
SO ₃	Spur	1,44	—
H ₂ O	10,50	9,20	—
	100,16		

115. Eisenmanganerz von der Klečka Strena, Bezirk Prozor, Kreis Travnik, Bosnien; anal. C. F. Eichleiter, J. k. k. geol. R.A. 65, 359 (1915).

116. Chromhaltiger Limonit von Karantin bei Vardiste, Serbien; anal. C. F. Eichleiter, J. k. k. geol. R.A. 69, 27 (1919).

117. Von Alesice, Östraluka; Bosnien; anal. O. Hackl, J. k. k. geol. R.A. 69, 27 (1919).

Technische Analysen von Brauneisenerzen aus Bosnien.

Diese Analysen sind entnommen dem Werke von F. Katzer: Die Eisenerzlagertstätten Bosniens und der Herzegowina, Wien 1910, das einen sehr erweiterten Abdruck von F. Katzers Arbeit aus Berg- und Hüttenmännischem Jahrb. der montan. Hochschulen Leoben und Příbram Bd. 58 1910 entspricht. Die meisten der angeführten Analysen hat F. Katzer durch A. Slomka von Habdank erhalten; ausgeführt wurden sie zumeist von Grünwald und Stefka, einige von H. Jaklin.

	1.	2.	3.	4.	5.
Fe	56,70	43,97	47,00	39,42	49,12
Mn	0,28	1,74	1,47	1,78	2,37
SiO ₂	2,35	22,10	11,60	27,40	13,75
P	0,32	0,26	0,22	0,25	0,16
S	0,03	0,01	0,03 _g	0,03	0,05

1. Derber, ockeriger Limonit, westlich vom Rastikberge im Japragebiete; anal. im Hüttenlaboratorium zu Vareš. S. 35.¹⁾

2. Quarziger Limonit aus der Umgebung von Ljeskare, südwestl. von Prijedor; anal. wie oben, S. 43.

3. Erdig ockeriger, etwas hämatitischer Limonit; vom Gehöft Rudonja bei Ljeskare, wie oben; anal. wie oben, S. 44.

4. Dichter Limonit; etwas bachaufwärts gegenüber dem Material der vorstehenden Analyse; anal. wie oben, S. 45.

5. Limonit aus dem Tagbau Jazevac bei Ljubia, südwestl. von Prijedor, anal. wie oben, S. 51.

	6.	7.	8.	9.	10.
Fe	55,97	50,18	59,43	46,85	54,58
Mn	2,28	1,30	2,68	1,21	2,37
SiO ₂	7,64	10,00	2,80	14,30	6,85
P	0,23	0,27	0,22	0,18	0,28
S	Spur	0,02	0,03	0,01	0,01

¹⁾ Seitenhinweise nach F. Katzer.

6. Limonit zwischen dem Jazevacbau und Javorikgipfel; sonst wie oben, S. 51.
 7. Limonit vom Tagbau Jasle, Südosthang des Javorikrückens; sonst wie oben, S. 52.
 8. Dichter Limonit von der Grube Zofa bei Ljubia, südöstl. von Prijedor; anal. wie oben, S. 54.
 9. Dichter hämatitischer Limonit von der Nordwestseite des Adamušarückens bei Ljubia; anal. wie oben S. 61.
 10. Kavernöser erdigockriger Limonit aus dem Ljubiatale, südöstl. von Prijedor; anal. wie oben, S. 60.

	11.	12.	13.	14.	15.
Fe	56,10	—	57,46	—	53,67
Fe ₂ O ₃	—	88,00	—	74,28	—
Mn	2,68	—	2,05	—	2,32
MnO	—	1,20	—	2,66	—
CaCO ₃	—	0,80	—	2,14 ¹⁾	—
SiO ₂	3,90	—	2,90	7,40	7,40
P	0,38	Spur	Spur	—	0,65
S	0,003	Spur	0,03	—	0,002
H ₂ O	—	8,40	—	12,35	—
Unlösl. in HCl	—	1,92	—	—	—
		100,32		98,83	

11. Aus Siderit entstandenes dichtes Brauneisenerz vom Gehänge des Adamuša Tagbaues bei Ljubia, südöstl. Prijedor; anal. wie oben, S. 61.

12. Für Roteisen gehaltener Hydrohämatit von dem gleichen Fundort; anal. im Generalprobieramte, Wien, S. 63.

13. Reiner, erdiger Limonit, von der alten Liticagrube im gleichen Gebiet; anal. im Hüttenlaboratorium zu Vareš, S. 65.

14. Limonit vom Jozin dol, südlich von Ljubia bei Prijedor; anal. wie oben, S. 69.

15. Limonit von Pod riedkom, südlich Ljubia; anal. wie oben, S. 69.

	16.	17.	18.	19.	20.
MgO	—	—	Spur	—	—
CaO	—	—	1,58	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	1,06	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	73,82	—	—
Fe	54,27	66,70	—	52,75	53,97
MnO	—	—	2,60	—	—
Mn	2,59	4,59	—	3,30	2,85
SiO ₂	7,21	5,84	8,44	3,98	11,61
P	0,22	0,12	—	0,12	0,09
S	0,01	0,03	0,03	0,06	Spur
Glühverlust	—	—	11,86	—	—
			99,39		

16. Teilweise als Glaskopf entwickelter Limonit vom Runjevicaberge, südwestlich von Ljubia; südöstlich von Prijedor; anal. wie oben, S. 76.

17. u. 18. Von Litica Nova, östlicher Hang des Liticabaches im Westen von Majdanuša; anal. wie oben, S. 84.

19. Von der Gemeinde Briševo; anal. wie oben, S. 88.

20. Von Mihajluša, östlich von Briševo, ockeriger, mürber Limonit; anal. wie oben, S. 90.

¹⁾ CaO.

	21.	22.	23.	24.	25.
MgO	—	—	—	0,46	? ¹⁾
CaO	—	—	—	0,94	?
Al ₂ O ₃	—	—	—	0,96	?
Fe ₂ O ₃	—	—	—	74,68	67,30
Fe	50,74	51,46	57,52	—	—
MnO	—	—	—	2,08	3,74
Mn	2,90	2,32	2,46	—	—
SiO ₂	5,41	2,38	2,94	4,98	5,12
CO ₂	—	—	—	1,92	?
P	0,12	0,10	0,07	?	0,31
S	Spur	0,001	Spur	?	0,02
H ₂ O	—	—	—	12,81	11,36
Unbestimmter Rest } (Ergänzung auf 100 ⁰ /o)}	—	—	—	1,17	12,15
				100,00	100,00

21. Dichtes Erz vom Altino brdo, südöstlich von der Runjevica; anal. wie oben, S. 92.

22. Mittelprobe von Bukovača, am Stara Rjekabache; anal. wie oben, S. 95.

23. Von Glaskopfbildungen durchzogener Limonit vom Grubenfelde Ciganuša an der rechten Seite des Starabaches gegenüber von Bukovača; anal. wie oben, S. 96.

24. u. 25. Aus Kalksteinvererzung hervorgegangener Limonit (vgl. bei Genesis, S. 103) vom unteren Drenovačbache; anal. F. Katzer, S. 103.

	26.	27.	28.	29.	30.
MgO	n. b. ²⁾	n. b.	0,20	0,17	n. b.
CaO	n. b.	0,88	0,14	0,20	n. b.
Al ₂ O ₃	n. b.	n. b.	3,23	3,21	0,51
Fe	49,66	54,20	54,16	54,97	68,46
Mn	2,94	2,14	1,01	1,02	5,24
Cu	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	Spur
SiO ₂	5,73	4,86	5,21	5,09	4,08
CO ₂	n. b.	0,65	0,05	Spur	n. b.
P	0,25	Spur	Spur	Spur	0,04
S	Spur	Spur	n. b.	n. b.	0,05
Cl	n. b.	n. b.	0,06	n. b.	n. b.
H ₂ O	n. b.	13,18	10,99	11,07	n. b.
Organ. Substanz	n. b.	n. b.	1,44	n. b.	n. b.

26. Limonit vom unteren Drenovac, südlich Prijedor; anal. im Hüttenlaboratorium zu Vareš, S. 109.

27. Vom oberen Drenovac; anal. im Laboratorium der geolog. Landesanstalt in Sarajevo, S. 109.

28. und 29. Vom gleichen Fundort; anal. im Generalproberamt Wien, S. 109.

30. Vom gleichen Fundort; anal. im Hüttenlaboratorium zu Vareš, S. 109.

¹⁾ ? Bedeutet: zwar vorhanden, aber nicht quantitativ bestimmt.

²⁾ n. b. = nicht bestimmt.

	31.	32.	33.	34.	35.
Fe . . .	47,11	53,73	48,29	54,12	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	—	80,16
Mn . . .	2,90	2,25	2,72	2,05	—
SiO ₂ . . .	5,12	2,72	8,42	8,70	4,02
P. . . .	0,31	0,18	0,17	0,13	—
S. . . .	0,02	0,01	Spur	Spur	—
H ₂ O . . .	—	—	—	—	13,72

31. Limonit vom unteren Drenovac; anal. wie oben, S. 109.

32. Kavernöser, ockeriger Limonit von Vukulja, südlich Prijedor; anal. wie oben, S. 115.

33. Dichter Limonit von Vršuše, südwestlich Stari Majdan; anal. wie oben, S. 117.

34. Dichter, etwas erdiger Limonit von Ališići im Sanatale (metasomatische Entstehung); anal. wie oben, S. 121.

35. Glaskopf von Ruda (Strnište) östl. der Sana; anal. F. Katzer, S. 124.

	36.	37.	38.	39.	40.
Fe . . .	43,05	42,15	51,17	51,85	55,55
Mn . . .	2,32	2,05	2,36	1,78	0,26
SiO ₂ . . .	3,98	10,70	5,14	7,20	11,46
P. . . .	0,24	0,17	Spur	0,17	0,23
S. . . .	0,07	Spur	Spur	Spur	0,02
Glühverlust	—	—	10,65	—	—

36. Vom gleichen Fundort, wie oben; anal. im Hüttenlab. zu Vareš, S. 124.

37. Teils dichter, teils erdig sandiger, zuweilen kavernöser Limonit von Prevja, nordwestlich von Ruda Strnište im Prijedorgebiet; anal. wie oben, S. 127.

38. Glaskopfreicher Limonit von Vrelo ruda am Südabfall des Razbojberges in der Beheremaginica planina, nordöstlich von Sanskimost; anal. wie oben, S. 131.

39. Dichter, an Glaskopf reicher Limonit von Suhodol in der Nähe des Sasinski potok, im Gebiete von Sanskimost, östlich von der Sana; anal. wie oben, S. 135.

40. Zäher, dichter, tonig-quarziger Limonit von Krnjaruša bei Gornje selo am Oberlauf des Sasinski potok; anal. wie oben, S. 137.

	41.	42.	43.	44.	45.
Fe . . .	46,32	50,94	49,43	48,75	49,12
Mn . . .	2,05	2,32	1,70	5,02	4,38
SiO ₂ . . .	8,89	6,10	4,20	9,88	8,60
P. . . .	0,19	0,12	0,06	—	—
S. . . .	0,001	Spur	Spur	—	—
H ₂ O . . .	—	—	—	11,49	12,46

41. Limonit von Sudurma, im Sudurmawalde zwischen Sasinski und Dugonja potok, nordöstlich von Sanskimost; anal. wie oben, S. 141.

42. Dichter, teilweise kavernöser, glaskopfführender Limonit vom Gradinahügel in der Gemeinde Tomašica, nordöstlich von Sanskimost; anal. wie oben, S. 144.

43. Teils dichter, teils erdiger, stets kavernöser Limonit vom Eisenerzlager Klimenta, Gemeinde Busnovi, Bezirk Prijedor; anal. wie oben, S. 145.

44. Zelliger Limonit vom Abbaufelde Gornia Ruda, Gemeinde Krivaja, Bezirk Prijedor; anal. F. Katzer, S. 152.

45. Glaskopfreicher Limonit von Vujača in der Gemeinde Obrovac, westlich von Bronzeni Majdan, Gegend von Stratinska, Bezirk Prijedor; anal. F. Katzer, S. 154.

	46.	47.	48.	49.	50.
MgO . . .	3,30	—	—	—	Spur
CaO . . .	2,30	? ¹⁾	—	—	0,44
FeO . . .	6,58	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,10	—	—	—	3,00
Fe ₂ O ₃ . . .	55,90	—	—	—	—
Fe . . .	—	52,48	42,85	46,08	49,80
Mn ₂ O ₃ . . .	4,54	—	—	—	—
Mn . . .	—	?	4,36	1,44	2,40
Cu . . .	Spuren	—	0,92	—	—
FeS . . .	0,75	—	—	—	—
SiO ₂ . . .	7,70	5,40	16,20	6,55	8,67
CO ₂ . . .	8,30	—	—	—	—
P ₂ O ₅ . . .	0,127	—	—	—	—
P . . .	—	?	—	—	? ¹⁾
SO ₃ . . .	1,025	?	—	—	—
S . . .	—	—	—	1,02	?
H ₂ O . . .	9,20	16,52 ²⁾	11,54 ²⁾	—	12,98 ²⁾
Org. Subst. u. Abgänge	0,178	—	—	—	—
	100,000				

46. Limonit enthält 10,60 Siderit, aus Siderit hervorgegangen; Debela Kosa bei Sinjako-Majdan, östlich Varcar Vakuf; anal. im Generalprobieramt Wien, S. 179.

47. Teils dichter, teils schaliger Limonit, $\frac{1}{2}$ km südlich von Orašac, südlich von Travnik; anal. F. Katzer, S. 209.

48. Limonit vom Riede Ruda beim Dorfe Lisac im Süden von Travnik; anal. F. Katzer, S. 211.

49. Limonit von schichtiger Struktur, von Revier Jela auf der Ostseite des Glavica-Rückens, westlich von Kupreš, südwestlich von Travnik; anal. F. Katzer, S. 213.

50. In Brauneisenerz umgewandelter Siderit vom Drožkovac im Gebiete von Vareš, nordwestlich von Sarajevo; anal. im Hüttenlaboratorium zu Vareš, S. 256.

	51.	52.	53.
Alkalien . . .	—	0,21	—
MgO . . .	0,39	0,11	0,60
CaO . . .	0,70	0,70	0,96
Al ₂ O ₃ . . .	1,35	2,07	1,11
Fe . . .	53,80	53,10	48,92
Mn . . .	3,26	2,90	2,57
Cu . . .	0,16	—	0,13
Pb . . .	0,45	—	—
Zn . . .	Spur	—	—
SiO ₂ . . .	5,70	7,46	8,76
P . . .	0,01	0,02	0,04
S . . .	0,38	0,91	0,37
BaSO . . .	?	?	3,95
Glühverlust . . .	9,20	9,18	11,65

¹⁾ ? vorhanden, aber nicht geprüft.

²⁾ Glühverlust.

51. Brauneisenerz von der oberen Etage des Bergbaues Breznik, östlich von Drožkovac im Gebiete von Vareš, nordwestlich von Sarajevo; anal. wie oben, S. 264.

52. Durchschnitt aus Erzausbissen vom gleichen Fundort; anal. wie oben, S. 264.

53. Durchschnitt des 1909 geförderten Brauneisenerzes; wie oben.

	54.	55.	56.	57.
MgO	—	—	—	0,73
CaO	19,35	Spur	Spur	1,20
FeO	—	—	1,41	—
Al ₂ O ₃	3,43	1,96	2,45	2,55
Fe ₂ O ₃	63,74	84,45	75,71	73,26
Mn ₂ O ₃	—	Spur	—	Spur
SiO ₂	3,49	3,84	5,10	4,18
P	—	—	—	0,48
S	—	—	—	Spur
Glühverlust	9,99 ¹⁾	9,75 ¹⁾	15,33 ¹⁾	17,12
	100,00	100,00	100,00	

54. Derber Limonit von Križ, südlich vom Kloster Fojnica im Grenzgebiete zwischen Bosnien und der Herzegowina; ältere Analyse nach F. Katzer, S. 302.

55. und 56. Vom Kamenica-Zeljeznica-Zuge, südöstlich von Križ; anal. wie oben, S. 304.

57. Limonitfindlinge vom Travindol in der Landschaft Zubici, südöstlich von Trebinje; anal. F. Katzer, S. 329.

Analysen russischer Oolithe der Kertscher- und Tamaner-Halbinsel,

anal. B. Popoff, Trav. d. Musée geol. Pierre le Grand près l'Acad. d. sc. St. Petersb. 4, 99 (1910) nach N. JB. Min. etc. 1912, II, 40.

	1.	2.	3.	4.
Na ₂ O	0,53	0,50	1,17	0,93
MgO	0,19	0,54	0,48	0,52
CaO	1,03	1,02	2,40	2,99
Al ₂ O ₃	13,56	8,93	7,51	—
Mn ₂ O ₃	1,45	1,35	3,64	1,79
Fe ₂ O ₃	61,62	66,02	56,44	67,54 ²⁾
SiO ₂	0,52	0,54	0,52	—
H ₂ O	11,26	11,34 ³⁾	12,19	10,73 ³⁾
P ₂ O ₅	2,39	2,78	3,23	2,97
Unlöslich	7,75	7,78	11,09	12,83 ⁴⁾
Organ. Subst.	0,24	—	1,04	—
	100,54	100,80	99,71	100,30

1. Oolithe von 0,3—0,5 mm Größe aus der mittleren Schicht der Grube der Taganroger Gesellschaft.

2. Von einer anderen Stufe desselben Fundortes.

3. 0,5—1 cm große Oolithe von Kamysch Burun.

4. Kleinere, hellere Oolithe vom gleichen Fundorte aus einer anderen Schicht.

¹⁾ Ergänzung auf 100 enthält auch S, P usw.

²⁾ Fe₂O₃ + Al₂O₃.

³⁾ H₂O + Organische Substanz.

⁴⁾ Unlösliche + lösliche SiO₂.

	5.	6.	7.	8.
Na ₂ O	0,97	Spur	0,22	1,00
MgO	0,90	0,46	0,69	0,54
CaO	1,17	1,17	1,29	1,84
BaO	—	—	—	0,06
Al ₂ O ₃	1,64	1,95	—	2,14
Mn ₂ O ₃	1,62	0,91	1,15	14,94
Fe ₂ O ₃	73,27	75,07	71,26 ¹⁾	53,23
SiO ₂	0,11	0,41	0,83	0,23
H ₂ O	11,70	11,34 ²⁾	11,32 ²⁾	10,38
P ₂ O ₅	2,27	1,98	3,01	1,82
Unlöslich . .	6,02	7,42	10,01	13,49
Organ. Subst. .	0,11	—	—	0,65
	99,78	100,71	99,78	100,32

5. Mittlere und kleine Oolithe von Shelejesny Rog.

6. Oolithe mittlerer Größe von Ossowiny.

7. Oolithe mittlerer Größe aus der Grube Janysch-Takil.

8. Kleine Manganeisenoilithen aus der Grube der Gesellschaft Providence.

Die Analysen 1—8 sind an bei 105° getrocknetem Material ausgeführt worden. Bei dieser Temperatur hatten sich folgende Wasserverluste ergeben:

An.	1	3	4	5	6	7	8
H ₂ O	5,71%	9,74%	10,72%	5,50%	4,50%	6,52%	6,78%

Der Rückstand der Analyse 1 hatte folgende prozentuelle Zusammensetzung: SiO₂ 83,97%, Fe₂O₃ 2,66, Al₂O₃ 1,89, Glühverlust 10,05, Rest: Metalloxyde. Im Mineral der Analyse 7 enthielt der unlösliche Rückstand 81,58% SiO₂.

Analysen chromhaltiger Bohnerze.

	1.	2.	3.	4.	5.
Fe ₂ O ₃ . . .	53,00	68,00	75,50	57,50	78,30
Cr ₂ O ₃ . . .	2,50	0,46	4,20	1,98	3,50
SiO ₂ . . .	16,14	—	—	18,20	—
P ₂ O ₅ . . .	0,05	—	—	0,05	—
S	0,01	—	—	0,04	—

1.—3. Von Balvan in Serbien; anal. C.F.Eichleiter, J.k.k.geol.R.A. 60, 738 (1910).

4. und 5. Von Saovina in Serbien; anal. wie oben.

Analysen von Raseneisenerzen aus dem Allertale nördlich Hannover (nach C. Gäbert).³⁾

	1.	2.	3.
MgO	0,38	—	—
CaO	1,25	0,35	0,40
Al ₂ O ₃ . . .	3,93	—	—
Mn	2,37	0,86	0,65
Fe	45,80	40,46	41,72
SiO ₂	14,17	25,25	21,41
P	1,62	0,97	1,34
Glühverlust .	—	10,53	10,31
Wasser . . .	—	6,90	8,44

¹⁾ Fe₂O₃ + Al₂O₃.

²⁾ H₂O + Organische Substanz.

³⁾ C. Gäbert, Z. prakt. Geol. 23, 191 (1915).

1. Durchschnittsproben aus den Fluren Buchholz-Marklendorf; anal. D. Großmann, Duisburg-Ruhrort 1910.

2. Von Buchholz; nach Mitteilung der Firma Rawack u. Grünfeld A.-G., Charlottenburg.

3. Von Marklendorf; wie oben.

	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Fe ₂ O ₃	55,40	62,00	56,20	66,50	—	—	—
Fe	38,80	43,40	39,40	46,60	35,36	39,26	39,58
MnO ₃	1,30	1,48	1,38	0,42	—	—	—
Mn	1,01	1,15	1,07	0,33	—	—	—
P ₂ O ₅	2,11	3,67	2,28	3,00	—	—	—
P	0,95	1,60	1,00	1,31	0,96	1,34	1,02

4. Von Marklendorf; anal. E. Donath, Leipzig.

5. Von Buchholz-Lister; anal. derselbe. Erz von massiger Struktur mit schwarzem Querbruch.

6. Von der Buchholz-Marklendorfer Grenze; anal. derselbe. Poröses Erz.

7. Von Buchholz-Lister; anal. derselbe. Fast massige Struktur, glänzender, dunkler Bruch.

4.—7. Nur Teilanalysen.

8. Ausgesuchte gute Stücke von der großen Wiese Marklendorf.

9. Eben solche Stücke aus der Buchholz-Wiese.

10. Ausgekuttetes Erz vom alten Bruch in Marklendorf.

8.—10. Nach Analysen der Firma Rawack u. Grünfeld A.-G., Charlottenburg.

	11.	12.	13.	14.
Fe	38,36	35,80	37,30	39,50
Mn	0,53	—	—	—
P	1,37	1,40	1,05	—
H ₂ O	—	9,46	9,32	10,14

11.—14. Aus dem Buchholzer Revier; nach Analysen der Firma Rawack u. Grünfeld A.-G., Charlottenburg.

11. und 12. Vom 16.—22. Mai 1915 gefördert.

13. und 14. Im Juni 1915 gefördert.

Weitere Analysen von Bohnerzen und von Minetten befinden sich in anderem Zusammenhange bei der Genesis dieser Erze, da sie eigens zur Erklärung der Entstehung ausgeführt wurden.

Technische Analysen aus Vorkommen des Deutschen Reiches.

Diese Analysen sind dem großangelegten Werke von G. Einecke und W. Köhler¹⁾ entnommen und in deren Zusammenstellung wiedergegeben.

Aus den Rot- und Brauneisensteingebieten des Lahn- und Dillgebietes (Preußen).

	1.	2.	3.	4.	5.
Fe	47,46	49,5	46,37	58,6	50,0
Mn	—	—	0,84	0,27	—
P	—	—	0,38	0,24	—
Rückstand in HCl	26,23	22,84	19,00	11,24	25,0

1.—2. Von Abshausen, Ostlahnmulde (Wetzlaer Bergrevier).

3.—5. Weilburg, Mittlere Lahnmulde (Weilburger Bergrevier).

¹⁾ G. Einecke u. W. Köhler: Die Eisenerzvorräte des Deutschen Reiches; herausgegeben von der Preuß. geol. Landesanst., Archiv f. Lagerstättenforschung 1 (1916).

	6.	7.	8.	9.	10.
CaO	—	—	1,20	1,24	1,56
Fe	48,65	53,68	53,42	48,39	45,55
Mn	—	—	0,65	0,16	0,60
Al ₂ O ₃	—	—	3,98	6,17	—
P	—	—	0,098	0,19	0,16
S	—	—	0,60	—	—
Glühverlust	—	—	3,02	5,33	8,56
Unlöslich in HCl	25,00	17,52	13,68	17,88	19,55

6.—8. Von Weilburg, Mittlere Lahnmulde (Weilburger Revier).

9.—10. Von Essershausen im gleichen Gebiet.

	11.	12.	13.	14.	15.
CaO	—	—	—	1,00	—
Fe	55,33	45,37	50,52	43,11	47,32
Al ₂ O ₃	—	—	—	4,0	—
P	0,058	0,393	0,21	—	—
In HCl unlöslich	17,34	14,14	19,12	25,10	24,72
H ₂ O	8,28	3,78	5,50	6,00	8,09

11.—14. Von Weyer in der mittleren Lahnmulde (Weilburger Bergrevier).

15. Von Wirbelau im gleichen Revier.

	16.	17.	18.	19.	20.
MgO	—	—	0,94	0,30	—
CaO	—	—	4,25	7,35	—
Fe	48,79	43,19	41,04	40,94	45,00
Mn	—	—	0,34	3,16	3,3
Al ₂ O ₃	—	—	3,49	5,95	—
P	—	—	0,20	0,31	0,63
S	—	—	Spur	—	0,05
In HCl unlöslich	27,70	23,64	25,90	15,69	17,80
H ₂ O	10,11	—	—	—	—
Glühverlust	—	—	5,76	6,37	—

16. u. 17. Von Wirbelau, wie oben.

18.—20. Von Weinbach im gleichen Revier.

	21.	22.	23.	24.	25.
MgO	—	—	0,38	0,43	0,43
CaO	—	—	1,67	1,46	8,84
Fe	53,2	48,3	48,97	49,57	43,05
Mn	0,7	3,3	1,26	0,14	0,11
Al ₂ O ₃	—	—	1,86	2,55	2,99
SiO ₂	—	—	—	22,25	17,85
P	0,27	0,88	0,32	0,17	0,16
In HCl unlöslich	9,8	12,1	14,11	23,70	19,40
Glühverlust	—	—	9,86	14,00	7,39

21. u. 22. Von Weinbach, wie oben.

23.—25. Von Villmar, wie oben.

	26.	27.	28.	29.
CaO	—	—	—	0,72
Fe	51,46	41,3	35,85	41,83
Mn	—	0,74	1,32	0,47
Al ₂ O ₃	4,22	—	—	2,84
SiO ₂	—	—	—	17,00
P	Spur	0,18	0,23	0,27
S	—	0,197	—	0,215
In HCl unlöslich .	15,06	24,50	35,52	20,00
Glühverlust . . .	11,37	—	—	—

26.—29. Von Münster in der mittleren Lahnmulde (Weilburger Revier).

	30.	31.	32.	33.
Fe	49,9	45,3	53,3	46,54
Mn	0,5	0,5	0,5	0,81
P	0,57	0,48	0,38	0,14
In HCl unlöslich .	13,1	17,3	13,2	26,12
H ₂ O	—	—	—	17,4

30.—33. Von Eschenau im gleichen Revier, wie oben.

Brauneisenerze auf dem devonischen Massenkalk des bergischen Eisenbezirkes (Preußen).

	34.	35.	36.	37.	38.
Fe	48,29	46,61	47,88	51,37	41,80
Mn	0,44	—	2,99	1,03	2,76
Al ₂ O ₃	6,69	—	—	—	—
SiO ₂	10,33	—	—	—	16,19
P	0,065	—	—	—	—
S	0,079	—	—	—	—
CaCO ₃	0,77	—	—	—	—
In HCl unl. Rückst.	—	17,18	9,07	8,10	—

34.—38. Aus der Gladbacher Kalkmulde.

	39.	40.	41.	42.
MgO	0,08	0,06	—	—
Fe	31,84	37,64	40,70	45,0
Mn	12,91	6,58	7,04	9,0
Al ₂ O ₃	1,31	1,91	7,52	—
SiO ₂	23,86	24,76	12,70	—
P	0,15	0,052	—	0,05
S	0,03	0,04	—	0,03
CaCO ₃	0,77	0,50	1,24	—
H ₂ O	7,19	7,93	—	—

39. u. 40. Rechte und linke Aggerseite und Wiehlsreite.

41. u. 42. Umgegend von Marienberg.

Hunsrück.

	43.	44.	45.	46.
MgO	0,9	0,96	2,44	9,88
CaO	3,92	14,75	15,15	23,8
Fe ₂ O ₃	74,85	62,58	40,87	22,68
SiO ₂	7,23	5,13	8,61	8,93
P ₂ O ₅	2,64	2,05	4,23	1,25

43. Obere Teufe der Grube Braut.

44. u. 45. Tiefbau dieser Grube.

46. Morgenstern-Haldenstück.

Lager des Teutoburger Waldes und Wesergebirges.

	47.	48.	49.	50.	51.
MgO	Spur	Spur	Spur	—	3,20
CaO	Spur	Spur	1,40	2,10	2,70
ZnO	2,20	2,35	3,00	1,10	1,15
(Zn	1,77	1,89	2,41	—	—)
Fe ₂ O ₃	74,90	69,16	50,51	—	—
Fe	(52,48)	(48,41)	(35,36)	42,94	42,30
Mn ₂ O ₃	0,37	0,46	7,87	—	—
Mn	—	—	(5,47)	2,27	1,92
Al ₂ O ₃	3,18	3,31	3,80	5,59	2,53
SiO ₂	6,00	12,10	23,80	17,80	17,60
P ₂ O ₅	0,22	0,13	0,09	0,91	0,08
SO ₂	0,34	0,32	0,20	—	—
S	—	—	—	0,16	0,08
Glühverlust	12,43	12,26	9,51	—	—
Rückstand	—	—	—	10,66	12,25

47.—51. Brauneisenstein des Schafbergers bei Ibbenbüren im Teutoburger Walde. Analysen der Georgs-Marien-Hütte.

	52.	53.	54.	55.	56.
MgO	1,3	—	—	—	3,5
CaO	7,7	3,2	8,6	1,0	2,5
Fe	37,0	42,3	36,9	40,9	43,0
Fe ₂ O ₃	—	—	—	58,5	61,5
Mn	1,7	2,0	1,9	—	—
Zn	—	0,5	0,5	—	—
Al ₂ O ₃	4,9	2,5	3,2	15,0	5,0
SiO ₂	16,2	17,6	15,2	11,0	11,5
P ₂ O ₅	0,06	0,08	0,08	—	—
S	0,1	0,08	0,08	—	—
Glühverlust	24,0	12,2	15,8	14,5	15,0
Organische Subst. .	—	—	—	—	1,0

52.—54. Limonit des Hügels bei Osnabrück (zwischen den westlichen Ausläufern des Wesergebirges und des Teutoburger Waldes).

55. u. 56. Von Porta im Wesergebirge; anal. von der Dortmunder Union nach Th. Wiese, Z. prakt. Geol. 11, 217 (1903).

Lager von Salzgitter.

	57.	58.	59.	60.	61.
Fe	36,2	34,9	34,7	40,8	36,0
Al ₂ O ₃	8,2	6,8	8,2	6,9	8,8
SiO ₂	22,7	25,5	21,3	17,2	20,5
P	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4
CaCO ₃	5,3	7,5	9,0	6,5	7,8

57.—61. Aus den Feldern westlich von Salzgitter, nördlich von Goslar. Betriebsanalysen aus den Jahren 1863—1878.

	62.	63.	64.	65.	66.	67.
MgO	1,7	0,2	—	—	—	—
CaO	4,3	3,2	—	—	—	—
Fe	40,4	37,0	32,8	37,06	45,8	37,1
Mn	0,4	0,4	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	3,1	5,2	} 32,7	} 24,1	} 11,6	} 28,2
SiO ₂	18,8	22,9				
P	0,9	0,7	0,4	0,5	1,2	0,7
Glühverlust	11,9	12,8	—	—	—	—

62. u. 63. Grube Georg Friedrich in Salzgitter.

64. Lager westlich Salzgitter; Durchschnitt durch das ganze Lager.

65. Aus dem Lager östlich Gutstedt (Salzgitter); Durchschnitt durch das ganze Lager.

66. Vom gleichen Lager, aus der hangenden Schicht.

67. Grube Georg Friedrich; Durchschnitt des Fördererzes.

	68.	69.	70.	71.
MgO	0,2	—	—	0,5—1
CaO	3,0	3,8	8—15	12
Fe	34,1	27,7	25—30	38—45
Mn	0,3	—	—	0,3
Al ₂ O ₃	4,9	} 35,5	} 20—25	} 12
SiO ₂	21,2			
P ₂ O ₅	1,5	1,8	0,7 ¹⁾	0,7—1,2 ¹⁾
Glühverlust	14,8	11,3	20—25	—
Wasser	8,0	8,0	—	—

68.—70. Roherz des Salzgitterer Horizontes bei Schandelah östlich von Braunschweig.

71. Gewaschenes Erz des gleichen Vorkommens.

Ilse der Eisenerzhorizont (Brauneisensteinkonglomerate).

	72.	73.	74.	75.	76.
MgO	0,56	0,24	0,83	1,10	0,77
CaO	19,34	13,60	11,16	9,08	5,46
Fe	26,6	34,4	36,0	40,3	37,3
Mn	3,6	2,5	3,7	0,7	2,9
Al ₂ O ₃	1,80	3,12	0,13	1,10	6,71
SiO ₂	4,41	5,59	5,15	6,47	8,06
P ₂ O ₅	2,59	2,76	2,99	3,60	3,46

72. u. 73. Sog. Kalkerz.

74. u. 75. Wascherz.

76. Tonerz.

¹⁾ P.

	77.	78.	79.	80.	81.	82.
MgO . . .	0,72	0,6	0,8	—	—	—
CaO . . .	12,17	17,0	14,6	—	—	—
Fe . . .	36,4	32,9	34,4	29,7	28,1	28,7
Mn . . .	1,8	4,5	0,8	4,8	5,8	3,6
Al ₂ O ₃ . . .	3,72	0,8	3,7	—	—	—
SiO ₂ . . .	5,89	4,4	7,8	—	—	—
P ₂ O ₅ . . .	3,54	—	—	—	—	—
P . . .	—	1,1	1,6	1,2	1,3	1,1
Glühverlust	—	20,0	17,0	—	—	—

77. Tonerz.

78. Größerer Durchschnitt vom Bültener Erz.

79. Größerer Durchschnitt vom Lengeder Erz.

80.—82. Durchschnittsprobe der Grube Adenstedt.

	83.	84.	85.	86.	87.	88.
Fe . . .	29,5	28,9	27,5	28,8	24,1	33,18
Mn . . .	4,9	2,9	2,7	2,8	4,6	4,79
P . . .	0,9	1,1	0,9	1,2	1,3	1,36

83. Grube Adenstedt (Durchschnittsprobe).

84.—87. Grube Bülden.

88. Wascherzprobe (Feinerzprobe).

	89.	90.	91.	92.	93.	94.	95.
Fe . . .	31,9	34,4	33,4	36,4	35,3	33,2	36,1
Mn . . .	4,0	5,9	3,8	3,5	2,8	3,7	2,6
P . . .	1,1	1,7	1,2	1,3	1,5	1,4	1,2

89.—91. Wascherzprobe (Feinerzprobe).

92.—95. Tonerzprobe.

Elbingerode und Hüttenrode im Harz.¹⁾

	96.	97.	98.	99.	100.
MgO	—	0,7	—	—	0,1
CaO	0,3	0,7	0,6	0,24	0,4
Fe	53,4	54,3	37,8	42,2	41,6
MnO	0,7	0,5	0,3	0,3	0,5
Al ₂ O ₃	1,6	4,1	0,8	10,2	6,0
SiO ₂	6,4	11,8	33,3	18,1	15,6
P	0,3	0,7	0,6	0,24	0,4
Glühverlust . . .	7,2	5,2	7,8	9,4	13,3

96.—98. Büchenberg-Hartenberg-Revier.

99. u. 100. Tännicher Revier.

	101.	102.	103.	104.	105.
MgO	—	—	1,2	—	—
Cu	0,2	0,3	0,6	20—30	15
Fe	48,9	59,5	41,5	40—50	35—39
Mn	0,1	0,1	2,2	0,3	0,5
Al ₂ O ₃	0,4	0,4	0,9	7—11	25
SiO ₂	15,0	3,1	23,8	10—15	17
P	0,5	0,2	0,4	—	0,3
Glühverlust . . .	13,5	9,6	11,4	23,5	15

¹⁾ Nach Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **16**, 206.

101.—103. Von Susenburg, Großer Graben.

104.—105. Hüttenroder Revier, teilweise toniger (?) Brauneisenstein.

Vom Jberg am Harz, vom Thüringer Walde und aus der niederrheinischen Senke.

	106.	107.	108.	109.	110.
Na ₂ O	—	—	—	—	0,66
K ₂ O	—	—	—	—	0,92
MgO	0,16	Spur	1,1	} 9,3	0,27
CaO	2,11	3,52	1,9		1,5
BaO	—	—	6,2	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	69,27
Fe	43,15	50,3	61,3	49,2	(48,48)
Mn	8,45	8,66	8,3	6,1	—
Al ₂ O ₃	3,16	—	2,6	1,97	7,81
SiO ₂	10,50	9,98	12,7	17,06	5,87
P ₂ O ₅	—	—	—	—	Spur
P	0,05	Spuren	—	—	—
S	0,05	0,10	—	—	—
H ₂ O	—	—	7,3	11,2 ¹⁾	14,06

106. u. 107. Durchschnitte aus zahlreichen Proben des Jberger Vorkommens.

108. Momml (Schmalkalden-Kammsdorfer Revier) im Thüringer Walde; Durchschnittsprobe.

109. Handstück vom gleichen Revier.

110. Tertiäres Bohnerz bei Mardorf in der niederrheinischen Senke; anal. K. Hausmann, Studien des Göttinger Vereins 1856, 113.

Schlesische Eisenerze.

Der angegebene Wassergehalt wurde am Erz in nassem Zustande bestimmt, während sich die Werte für die anderen Bestandteile auf ein bei 100^o getrocknetes Material beziehen.

	111.	112.	113.	114.	115.
Fe	27,42	30,70	45,76	47,70	35,2
Mn	2,71	Spur	3,75	—	—
Zn	1,38	1,72	—	1,60	—
Pb	2,20	3,05	—	—	—
Al ₂ O ₃	10,24	12,96	—	—	—
SiO ₂	30,45	32,48	9,87	12,20	18,7
MgCO ₃	Spur	0,96	—	—	—
CaCO ₃	1,12	2,25	—	—	—
H ₂ O	18,4	25,2	7,7	27,0	30,9

111.—113. Durchschnittsanalysen von Rudy Piekur.

114. u. 115. Durchschnittsanalysen von Trockenberg.

¹⁾ H₂O + CO₂.

	116.	117.	118.	119.	120.
Fe	35,3	41,5	37,5	28,58	34,86
Mn	—	3,23	0,82	4,60	7,27
Zn	4,20	1,56	1,75	—	0,88
Pb	—	0,15	Spur	0,47	0,02
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	4,66
SiO ₂	21,40	29,2	36,4	36,7	27,41
MgCO ₃	—	—	—	—	} 6,22
CaCO ₃	—	0,297	0,316	—	
P	—	—	—	—	0,03
H ₂ O	30,0	—	—	—	44,10

116. Durchschnittsanalysen von Trockenberg.

117. Durchschnittsanalysen von Neu Repten, dunkles Erz.

118. Dasselbe, helles Erz.

119. Durchschnittsprobe von Sowitz.

120. Durchschnittsprobe von Friedrichsgrube.

	121.	122.	123.	124.-	125.
Fe	32,78	31,2	37,7	31,5	29,70
Mn	2,93	—	—	—	—
Zn	0,80	—	—	—	0,88
Pb	0,91	—	—	—	4,90
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	11,18
SiO ₂	33,04	32,3	23,1	30,3	32,12
MgCO ₃	} Spur	—	—	—	1,06
CaCO ₃		—	—	—	5,40
H ₂ O	—	33,2	36,4	37,2	24,75

121. Durchschnittsanalyse von Friedrichsgrube.

122. u. 123. Durchschnittsanalyse von Bobrawnik.

124. Durchschnittsanalyse von Stroßek.

125. Durchschnittsanalyse von Hugohütte.

	126.	127.	128.	129.	130.
Fe	32,93	40,25	29,41	34,50	33,88
Mn	—	—	7,38	4,73	3,14
Zn	—	—	—	—	1,54
Pb	—	—	0,83	—	3,76
Al ₂ O ₃	23,61	—	—	—	—
SiO ₂	24,32	37,89	30,30	28,20	27,70
MgCO ₃	3,15	—	—	—	—
CaCO ₃	0,96	—	—	—	—
H ₂ O	—	28,24	—	—	—

126.—130. Durchschnittsanalysen von Tarnowitz.

	131.	132.	133.	134.	135.
Fe	27,14	27,09	41,3	29,5	43,1
Mn	2,94	1,2	—	—	—
Zn	2,12	1,2	—	—	—
Pb	1,34	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	10,8	—	—	—
SiO ₂	46,20	18,8	20,8	34,8	12,5
MgCO ₃	—	2,6	—	—	—
CaCO ₃	—	17,5	—	—	—
H ₂ O	—	—	26,8	31,0	33,0

131. Durchschnittsanalyse von Tarnowitz.
 132. Durchschnittsanalyse von Radzionkau; dolomitische Lagerstätte.
 133. u. 134. Durchschnittsanalyse von Radzionkau; Kalkvorkommen.
 135. Durchschnittsanalyse von Scharley.

	136.	137.	138.	139.	140.	141.
Fe . . .	44,8	39,4	41,50	41,70	45,30	22,6
Mn . . .	5,85	1,95	—	—	—	—
Zn . . .	—	—	0,40	0,80	0,40	—
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	—	—	—	10,03
SiO ₂ . . .	6,3	25,6	19,10	18,90	13,60	36,29
CaCO ₃ . . .	—	—	—	—	—	0,83
H ₂ O . . .	—	24,0 ₃	28,0	28,0	26,0	9,85

136. u. 137. Durchschnittsprobe von Naklo.
 138.—140. Durchschnittsprobe von Bibiella.
 141. Durchschnittsprobe von Chorzow, vgl. A. Sachs, Die Bodenschätze Schlesiens. Leipzig 1906, 133.

	142.	143.	144.	145.	146.	147.	148.	149.
Fe	43,6	47,6	47,64	48,0	48,5	44,85	40,3	30—34
Mn	0,3	0,2	0,45	0,3	—	0,6	0,5	0,4
P	0,89	0,90	0,96	0,97	0,906	0,70	0,23	0,6—0,7
Rückstand .	29,3	17,3	14,45	18,0	18,5	19,68	25,5	25—40

- 142.—149. Aus dem Silur von Jänkendorf in Niederschlesien.

142. Obere Lager.

143. u. 144. Erste Lage des festen Erzes.

145. Tiefere Lage des festen Erzes.

146. u. 147. Kleinerz, wie es beim Brechen fällt.

148. Knollen aus dem Ocker.

149. Mildes Erz (Ocker).

Brauneisenerze Bayerns.

	150.	151.	152.	153.	154.	155.	156.
Fe . . .	49,92	59,23	53,46	58,5	50,8	54—57	48—50
Mn . . .	0,36	0,22	0,32	0,3	1,0	0,4—1,7	1,0—1,5
Al ₂ O ₃ . . .	2,92	—	—	1,32	—	—	—
SiO ₂ . . .	12,82	—	—	6,72	—	—	—
P	0,86	0,44	0,84	0,92	1,03	0,6	1,8
Rückstand	—	9,87	8,56	—	8,92	8—10	9—14
S	—	—	—	—	0,04	0,03—0,04	—

- 150.—156. Brauneisenerze von Amberg, Sulzbach und Auerbach; anal. nach Schnass.

	157.	158.	159.	160.	161.
CaO	0,06	0,07	0,08	0,10	0,22
Fe	41,77	36,77	43,12	43,04	41,14
Mn	1,07	0,46	0,54	0,34	1,82
Al ₂ O ₃ . . .	4,47	4,94	5,50	5,12	7,12
SiO ₂	22,29	29,78	19,40	20,62	19,10
P	0,298	0,292	0,369	0,411	0,310
Glühverlust .	10,58	9,58	10,95	10,61	10,77

157. u. 158. Aus dem Revier Wiesent bei Hollfeld auf der Fränkischen Alb; anal. nach F. Klockmann, St. u. Eisen 1908, 1913.

159. Aus dem Revier Espich, sonst anal. wie oben.
 160. Aus dem Revier Drosendorf I; anal. wie oben.
 161. Aus dem Revier Neuhaus I; anal. wie oben.

Erze aus Württemberg und Baden.

	162.	163.	164.	165.
MgO	0,61	—	—	—
CaO	1,24	0,60	Spuren	—
MnO	0,71	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	71,71	68,70	65,04
Fe	31,82	—	—	—
Al ₂ O ₃	8,41	6,71	7,47	4,50
SiO ₂	29,13	13,00	11,80	17,00
P ₂ O ₅	0,32	—	—	1,08
H ₂ O	—	8,27	11,53	12,23
Glühverlust . .	14,17	—	—	—

162. Fertiges Bohnerz des Hüttenwerkes Wasseralfingen am Südhang der Schwäbischen Alb (Württemberg); anal. nach R. Fluhr, Z. prakt. Geol. 1908, I.
 163. Eocänes Bohnerz von Auggen in Baden, gewaschenes Erz.
 164. Eocänes Bohnerz von Schliengen in Baden, gewaschenes Erz.
 165. Eocänes Bohnerz von Heudorf in Baden, gewaschenes Erz.

Eisenmanganerze im Zechstein des hinteren Odenwaldes.

	166.	167.	168.	169.	170.	171.
CuO	0,21	—	—	—	—	—
ZnO	0,30	—	—	—	—	—
BaO	8,59	—	13,80	—	—	—
Eisenoxyde .	17,64	16,00	6,00	25,34	34,33	43,03
Manganoxyde	29,64	27,38	56,60	24,01	24,61	20,59
Al ₂ O ₃ + SiO ₂	40,65	46,92	15,90	27,65	22,06	9,08
P ₂ O ₅	0,73	—	0,50	—	—	—
As ₂ O ₅	0,51	—	—	—	—	—
SO ₃	1,14	—	—	—	—	—
Glühverlust .	10,30	9,70	7,20	23,00	19,00	27,30
	99,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

166. Eine Stichprobe. — 167. Erz von der Grube Gottfried und Adolf bei Bockenröd.
 168. Von der Grube Fortuna bei Erzbach.
 169.—171. Vom Schacht Juno bei Bohrbach.

Limonite des Vogelsberges (Hessen).

	172.	173.	174.	175.	176.
Fe	17,35	53,90	47,26	58,56	42,74
Mn	0,33	1,47	0,25	—	2,85
P	0,21	0,50	0,39	0,85	0,86
Rückstand . .	+ ¹⁾	9,12	10,24	+ ¹⁾	+ ¹⁾

- 172.—176. Proben aus der Gegend von Mücke.
 172. Durchschnittsprobe der gesamten Lagermasse (Wascherz und taubes Bindemittel).

¹⁾ Nicht bestimmt.

173. Aufbereitetes Erz (wohl mit Stückerz) aus der gleichen Lagerstätte.
 174. Aufbereitetes Erz von einer anderen Lagerstätte.
 175. Stückerz von Stangenrod bei Grünberg.
 176. Fördergut (Stückstein) vom gleichen Orte.

Raseneisenerze Nord- und Mitteldeutschlands.

	177.	178.	179.	180	181.
MgO	—	—	—	1,27	—
CaO	—	0,92	2,96	—	—
Fe ₂ O ₃	72,50	63,14	58,57	54,64	62,59
Mn ₂ O ₃	—	0,73	1,70	—	8,52
Al ₂ O ₃	1,23	1,57	4,96	1,16	—
P ₂ O ₅	1,61	1,69	1,45	1,76	1,50
H ₂ O und organ. Substanz	22,54	13,41	15,43	36,39	16,02
Rückstand	1,83	18,97	14,49	2,93	11,37
H ₂ SO ₄	—	—	—	—	Spur

177. Von Bakelde bei Bentheim; feinkörnig.
 178. Vom gleichen Vorkommen; gewaschen.
 179. Vom gleichen Vorkommen; gesiebt.
 180. Von Seegmor Kreis Meppen.
 181. Von Neuenhaus bei Bentheim.

	182.	183.	184.	185.	186.
CaO	—	—	Spur	—	—
FeO	2,70	—	—	—	—
ZnO	—	—	0,84	—	—
Fe ₂ O ₃	66,28	79,36	70,37	62,92	72,94
Mn ₂ O ₃	—	—	1,04	4,18	6,00
Al ₂ O ₃	—	—	—	4,66	0,80
SiO ₂	—	—	—	8,12	14,80
P ₂ O ₅	1,27	0,27	2,41	3,44	0,64
SO ₂	—	—	0,08	—	—
H ₂ O und organ. Substanz	7,50	3,03	15,00	18,40	0,40
Rückstand	13,50	15,66	9,24	—	—
H ₂ SO ₄	—	Spur	—	—	—
Humussäure	9,00	—	—	—	—

182. u. 183. Von Lingen.
 184. Von Emlichheim.
 185. u. 186. Von Schleswig.

	187.	188.	189.	190.	191.
MgO	—	3,03	—	—	—
CaO	—	4,92	—	—	—
FeO	—	—	0,49	—	2,20
Fe ₂ O ₃	79,40	66,21	56,05	23,24	44,40
Mn ₂ O ₃	3,60	0,91	—	—	0,25
Mn ₃ O ₄	—	—	2,60	20,40	—
Al ₂ O ₃	4,34	3,41	—	—	—
SiO ₂	11,50	6,04	16,50	32,40	8,30
P ₂ O ₅	4,18	0,22	1,75	2,01	2,80
H ₂ O und organ. Substanz	0,10	14,99	22,70	21,95	16,10
Sand	—	—	4,30	24,65	—

187. Von Schleswig.
188. Von Lüneburg.
189. Von Neumark bei Münsterberg.
190. u. 191. Von Neumark-Finow.

	192.	193.	194.	195.	196.
MgO	—	—	—	Spur	Spur
CaO	—	—	0,83	0,20	0,40
FeO	10,80	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	75,50	66,00	56,82	34,90	52,80
Mn ₂ O ₃	1,75	1,50	4,80	Spur	Spur
Al ₂ O ₃	—	2,00	—	8,56	9,62
SiO ₂	22,75	—	7,70	—	—
P ₂ O ₅	3,90	8,00	2,35	2,69	3,08
H ₂ O und organ. Substanz	29,50	23,00	20,17	14,08	14,90
Rückstand	—	—	—	41,46	21,16
Sand	—	—	10,00	—	—

192. Von Neumark-Finow.
193. Von Pommern.
194. Von Mecklenburg.
195. u. 196. Von Grabow, Posen.

	197.	198.	199.	200.	201.
MgO	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
CaO	2,00	2,04	0,32	1,16	Spur
Fe ₂ O ₃	33,65	34,50	11,10	9,35	67,50
Mn ₂ O ₃	1,14	0,47	Spur	Spur	Spur
Al ₂ O ₃	8,00	15,10	5,12	8,31	5,04
SiO ₂	—	—	—	—	4,70
P ₂ O ₅	7,83	0,48	4,63	6,62	4,39
H ₂ O und organ. Substanz	29,36	28,46	9,52	8,10	18,94
Rückstand	16,19	17,65	68,18	—	3,96

197. Von Glasdorf, Posen.
198. u. 199. Von Schwarzwald, Posen.
200. Von Zawidza, Posen.
201. Von Grenzheide, Posen.

	202.	203.	204.	205.	206.
K ₂ O + Na ₂ O	—	—	—	0,10	—
MgO	—	Spur	—	0,59	—
CaO	Spur	6,92	0,50	0,73	—
FeO	—	—	17,50	21,34	—
Fe ₂ O ₃	38,80	32,00	17,40	24,77	61,0
Mn ₂ O ₃	Spur	Spur	1,60	Spur	7,0
Al ₂ O ₃	7,68	11,96	—	1,17	2,0
SiO ₂	—	—	8,40	10,60	6,0
CO ₂	—	—	2,30	6,73	—
P ₂ O ₅	15,10	12,78	17,60	11,10	2,5
SO ₃	—	—	—	0,93	—
H ₂ O und organ. Substanz	34,70	38,88	18,60	21,53	19,0
Rückstand	0,90	4,21	—	—	—

202. u. 203. Von Grenzheide, Posen (Vivianit enthaltend, zersetzter, oxydierter Vivianit).

204. u. 205. Von Massenau, Posen (mit reichlich Vivianit, daher der hohe FeO-Gehalt).

206. Von Lausitz.

	207.	208.	209.	210.
MgO	Spur	—	—	—
CaO	Spur	—	3,9	—
Fe ₂ O ₃	68,7	} 51,10	67,66	59,90
Mn ₂ O ₃	0,31		3,19	2,80
Al ₂ O ₃	0,93	0,41	—	—
SiO ₂	7,22	9,20	7,00	—
H ₂ SO ₄	1,40	10,99	0,67	1,68
H ₂ O und organ. Substanz	21,22	28,80	17,00	15,30
Rückstand	—	—	—	20,80

207. Von Elsterwerda.

208. Von Leipzig.

209. Von Auer bei Moritzburg.

210. Von Buhlau bei Hanau.

Chemische Zusammensetzung.

Kieselsäure. Aus den Analysen ergibt sich, daß reine Limonite un-
gemein selten vorliegen, daß sie fast stets einen nicht unbeträchtlichen
SiO₂-Gehalt besitzen, der auf mechanische Beimengung zurückzuführen ist.
Wenn wir von auf 100,00% summierten Analysen absehen, bei denen wahr-
scheinlich auf SiO₂ gar nicht geprüft wurde, sind nur die unter Nr. 39, 41 und 45
angeführten Limonite frei von SiO₂. Die Analyse 39 wurde in C. F. Rammels-
bergs Laboratorium ausgeführt und entzieht sich jeder Nachprüfung, verdient
aber, wie alle unter C. F. Rammelsbergs Leitung ausgeführten Analysen, voll
anerkannt zu werden. Die Kieselsäure-Menge kann sehr groß werden und ist
wichtig für die Entstehung der Limonite, da man annehmen kann, daß sich
SiO₂-reiche Limonite als direkte Zersetzungsprodukte von Silicatgesteinen bzw.
-mineralien gebildet haben können. In welcher Form sich die SiO₂ in den
Limoniten findet, läßt sich nicht entscheiden. F. Wöhler¹⁾ nimmt an, daß
SiO₂ in Form eines Silicates im Limonit enthalten sei; das kann für solche
Limonite gelten die noch eine andere Base außer den Fe₂O₃ enthalten, nament-
lich für solche, die Al₂O₃ enthalten. F. Wöhler hat ein Eisensilicat als neue
Spezies, dem er den Namen Anthosiderit gab, aufgestellt, das sich aber
später als ein Gemenge herausstellte. Er glaubte, daß manche Limonite dieses
Eisensilicat (Fe₂Si₃O₆.H₂O) enthalten, die bei der Auflösung gallertige Kiesel-
säure hinterlassen. Ein dunkler, faseriger Limonit von Bieber in Hessen
ergab 3,5% SiO₂ und 14,5% H₂O und hinterließ in Stücken, mehrere Tage
mit HCl behandelt, eine hellgelbbraunliche Masse von der Form des an-
gewandten Limonits, das als wasserhaltiges Silicat sich erwies. Bei anderen
wieder ist die SiO₂ als Quarz sogar bei der Mitteilung der Analyse an Stelle
des SiO₂ angegeben, ohne dafür aber einen sicheren Nachweis zu erbringen.
Ich²⁾ habe vor Jahren zahlreiche Limonite in Pulverpräparaten u. d. M. unter-
sucht, konnte aber in den wenigsten Quarz und dann nur in ganz geringen

¹⁾ F. Wöhler, Journ. prakt. Chem. **22**, 415 (1841).

²⁾ Unveröffentlicht.

Mengen feststellen. An 6 Proben wurde die SiO_2 allerdings nur als in $3 \text{HCl} + \text{HNO}_3$ unlösliche Körper von blendend weißer Farbe bestimmt:

Von	SiO ₂ -Gehalt	Quarz
1. Siegen	2,3	nicht bestimmbar
2. Lobming in Steiermark (Bohnerz) .	4,1	nicht bestimmbar
3. Hüttenberg	1,1	sehr wenige kleine Körnchen
4. Cornwall	1,4	geringe Mengen kleiner Körner
5. Prjedor, Bosnien	6,7	nicht erkennbar
6. Rofangebirge, Tirol	5,0	nicht erkennbar

Es hat sich dabei um dichte Limonite, also um Limonite im Sinne von E. Posnjak und H. E. Merwin gehandelt.

Wenn auch gesagt werden muß, daß das Nichtauffinden des Quarzes noch kein unbedingter Beweis dafür ist, daß Quarz nicht vorhanden ist, denn er kann ja so feinkörnig enthalten sein, daß er mikroskopisch nicht erkennbar ist, so bin ich doch der Ansicht, daß die SiO_2 gleich dem Fe_2O_3 in den meisten Limoniten als amorphe Kieselsäure enthalten ist.

Der Tongehalt kann unter Umständen nicht unbedeutend werden, z. B. An. 46, 61, 62, 69, 72, und besonders 87—90 bei den Analysen zu wissenschaftlichen Zwecken. Die Tonerde kann als Silicat im Limonit vorhanden sein, sie kann aber gleich der SiO_2 als amorphes Al_2O_3 vorhanden sein und so auch am Wassergehalt des Limonits ihren Anteil haben. Durch Silicatzersetzung bei der Limonitbildung ist der Tonerdegehalt ja hinlänglich erklärt, aber, z. B. bei den Bohnerzen (siehe auch bei Genesis), wird nachgewiesen, daß sowohl SiO_2 - als auch Al_2O_3 -Gehalt auch aus zersetzten Kalken stammen können. Hier verweise ich auch auf den Zusammenhang von Limonit mit Bauxit, bzw. mit Laterit und Terra Rossa, auf den bei der Genesis zurückzukommen sein wird. Im Bauxit ist das Fe_2O_3 ohne Zweifel in der Limonitform als Monohydrat enthalten (vgl. bei Genesis und S. 482 bei Bauxit). Ich halte es für wahrscheinlich, daß die Tonerde im Limonit gleich wie im Bauxit in der Hydrargillitform vorhanden ist. Der Tonerdegehalt im Limonit kann so groß werden, daß Zweifel über die Stellung derartiger Vorkommen entstehen können; so stellt z. B. C. Hintze, An. Nr. 89 und 90 zum Bauxit, was namentlich für An. 89, die vom Autor selbst als Eisenstein bezeichnet wird, nicht geeignet erscheint.

An. 89 hat M. Bauer¹⁾ berechnet und gefunden, daß, wenn man von dem bei 100° entweichenden Wasser absieht, der lösliche Teil (außer den 5,42% Al_2O_3 und den 10,40 SiO_2 also 15,82%) als ein Gemenge von Goethit (also Monohydrat in voller Übereinstimmung mit den neuesten Ansichten der chemischen Natur des Limonits!) und von Hydrargillit angesehen werden kann:

12,40 Al_2O_3 brauchen zur Bildung von Hydrargillit . .	6,55 H_2O
58,02 Fe_2O_3 " " " als Monohydrat . .	6,65 "
Das Gemenge beider fordert also	13,20 H_2O
Die Analyse ergab	12,95 "

¹⁾ M. Bauer, N. JB. Min. etc. 1907. Festband 75. (In der Wiedergabe der Jahnschen Analyse ist der unlösliche Teil durch einen Druckfehler als löslicher bezeichnet!)

Sowohl diese Analyse, als die drei anderen getrennt angeführten, ergeben den Übergang zum Bauxit sehr deutlich.

Der Phosphorsäuregehalt scheint in Limoniten ziemlich allgemein zu sein; sein Fehlen in vielen Analysen ist darauf zurückzuführen, daß eben oft P_2O_5 nicht bestimmt wurde. Er nimmt oft eine beträchtliche Höhe an, ohne daß man hierfür eine befriedigende Erklärung zu geben vermöchte.

Der Schwefelsäuregehalt ist erklärt durch Vorhandensein von Kieseln im Ausgangsprodukte, namentlich dann sehr naheliegend, wenn Limonit aus Pyrit entstanden war. Der SO_3 -Gehalt ist gewichtsanalytisch gewöhnlich kleiner als der Gehalt an P_2O_5 .

Vanadin ist in verhältnismäßig vielen Limoniten nachgewiesen worden, vgl. An. 81, S. 691. Neben vielen anderen hat namentlich Böttger¹⁾ in vielen Bohnerzen, vor allem denen von Salzgitter, nicht unbeträchtliche Mengen von Vanadin gefunden.

Der Manganengehalt, der durchaus nicht in der Oxydationsstufe im Limonit enthalten ist, in der er bei den Analysen angegeben ist, beruht auf der ähnlichen Entstehung von Eisenoxydmonohydrat und Manganhydraten und vor allem auf die Bildung der Limonite aus Mangan enthaltenden Mineralien, wobei die Mn-Verbindung ebenfalls Umwandlung in ein Hydrat erfährt. Dies gilt für die Bildung aus Silicaten und Carbonaten. Auch hier gibt es gewisse Übergänge zu Manganhydroxyden und namentlich unter den technischen Analysen finden sich einige, die an Limoniten ausgeführt wurden, die als solche praktisch verwertbare Manganerze darstellen.

Wasser enthalten die Limonite sehr verschiedene Mengen. Die Analysen geben im allgemeinen kein genaues Bild der H_2O -Mengen, da meist nicht angegeben wurde, in welchem Zustande sich das Analysenmaterial befand, ob es lufttrocken war, ob bei 100° getrocknet, oder ob noch ein Teil der Grubenfeuchte im Erz enthalten war. Diese Grubenfeuchtigkeit ist bei dichten Limoniten sehr groß und es wird nur nach langem Stehenlassen (oft erst nach vielen Jahren) ein Gleichgewicht erreicht werden, so daß der Wassergehalt dichter Limoniten unter 100° praktisch nicht bestimmbar ist. Wir wissen jetzt, daß Limonit ein Monohydrat ist und daß der andere Teil des Wassers in den Limoniten rein mechanisch, kapillar enthalten ist, bei den grobfaserigen (die tatsächlich Goethit sind) zwischen den einzelnen Fasern festgehalten, bei den feinfaserigen und dichten als Kolloidwasser, also in vollkommen analoger Form, vorhanden ist. Über den Wassergehalt wird im folgenden Abschnitt ausführlich zu berichten sein.

W. N. Hartley und H. Ramage²⁾ fanden durch spektroskopische Untersuchungen folgende Elemente in allen von ihnen untersuchten Limoniten:

Na, K, Rb (?), Ag, Fe, Mn;

nur in einigen: Cu, Ca, Pb, Ni, Tl, Cr.

Ga, In, Tl, das sich in „braunen Hämatiten“ fand, wurde in Limonit nicht gefunden.

¹⁾ Böttger, N. JB. Min. etc. 1864, 365.

²⁾ W. N. Hartley u. H. Ramage, Journ. chem. Soc. 71. 533 (1897).

Chemische Eigenschaften.

Wassergehalt, Dehydratation. Zusammenhang mit gefällttem Eisenhydroxyd.

D. Tommasi¹⁾ teilte die Eisenhydrate in 2 Gruppen:

<p>Rote Hydrate:</p> <p>$\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ bis 1901 noch nicht dargestellt</p> <p>$\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{O}$ die Entwässerung beginnt bei 50°</p> <p>$\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$ ist bis 92° beständig</p> <p>Fe_2O_3 ist braun, Dichte 5,1</p>	<p>Gelbe Hydrate:</p> <p>$\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ beginnt bei 70° Wasser zu verlieren</p> <p>$\text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{O}$ ist bis 105° beständig</p> <p>$\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$ ist bis 150° beständig</p> <p>Fe_2O_3 ist rotgelb, Dichte 3,95</p>
--	---

J. M. van Bemmelen²⁾ wies als erster die Kolloidnatur des bisher für ein Hydrat gehaltenen rotbraunen Körpers nach, das keine konstante Zusammensetzung besitzt. Er entsteht bei der Hydrolyse und beim Fällen der Eisensalze durch Alkalien. Unmittelbar nach der Fällung ist dieses Gel in HCl ungemein löslich und kann durch Eisenchlorid peptisiert werden. J. M. van Bemmelen gibt folgende Zahlen für den Wasserverlust in verschiedenem Alter in Molen. (Die folgende Tabelle ist einer Zusammenstellung der Versuche J. M. van Bemmelen durch H.V.Fischer [siehe unten S. 721] entnommen:)

	frisch	7 Jahre alt	16 Jahre alt
über H_2SO_4	1,5	1,1	0,7
an der Luft bei 100°	1,3	0,81	0,51
in trockenem Raum	0,96	0,45	—
bei 150°	0,56	—	—
„ 190°	0,50	—	—
„ 250°	0,3	—	—
„ 300°	0,28	—	—

Dieses Kolloid besitzt somit keine stabile Zusammensetzung, sondern setzt sich allmählich mit der Dampftension der Umgebung ins Gleichgewicht. Ein Gel der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist nur eine zufällige Grenze des Wassergehaltes bei etwa 100° oder bei niedriger Temperatur (z. B. 15°) in einer trockenen Umgebung. Ein echtes Hydrat, das aber kristallisiert ist, wurde erst später von J. M. van Bemmelen und E. Klobbie³⁾ (siehe Goethit) auf ganz anderem Wege erhalten. Auch ein Hydrat, welches W. Spring⁴⁾ dargestellt und $4\text{H}_2\text{O}$ besitzt, ist nur einem Gleichgewichtszustande mit der Dampftension der Umgebung entsprechend.

Aus diesem roten Kolloid bildet sich durch Einwirkung von Salzsäure das gelbe Kolloid, das zuerst von H. M. Goodwin⁵⁾ beobachtet wurde und das nach J. M. van Bemmelen ebenfalls ein Kolloid ist.

¹⁾ D. Tommasi, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1929, 2334 (1879).
²⁾ J. M. van Bemmelen, Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **7**, 36; Z. anorg. Chem. **20**, 185, (1899).
³⁾ J. M. van Bemmelen u. E. Klobbie, Z. anorg. Chem. **20**, 205 (1899).
⁴⁾ W. Spring, Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas **14**, 222.
⁵⁾ J. M. Goodwin, Z. f. phys. Chem. **21**, 1 (1896).

Den Einfluß des Dampfdruckes der Umgebung auf den Wassergehalt hat dann weiter O. Ruff¹⁾ auch bei tiefen Temperaturen untersucht und gefunden, daß man nicht auf das Vorhandensein eines Hydrats schließen kann, wenn man mit frischem Kolloid arbeitet. Eine Zusammenstellung von einigen seiner Versuchsergebnisse und denen anderer Autoren, gaben die folgenden Resultate:

Nr.	Zeit der Aufbewahrung und deren Temperatur	Zahl der Moleküle Wasser auf ein Molekül Fe ₂ O ₃ bestimmt durch Trocknen bei:	
		15°	100°
1.	15 Jahre Zimmertemperatur (H. Schiff)	—	1,1 (an der Luft)
2.	7 Jahre Zimmertemperatur (J. C. Wittstein)	1,5 (an der Luft)	—
3.	6 Jahre Zimmertemperatur (J. M. van Bemmelen)	1,0 (in trockner Atm.)	{0,81 (an der Luft) 0,45 (in trockner Atm.)
4.	8 Monate Zimmertemp. (O. Ruff)	2,4 (an der Luft)	1,10 (an der Luft)
5.	Frisches Präparat	4,0 (" " ")	1,21 (" " ")
	desgl. 6 Tage bei 40°	4,0 (" " ")	1,15 (" " ")
	" 42 " " 50—68°	—	0,5 (" " ")
Nach Versuchen von Davies			
6.	11 Tage bei 65°	0,65 (an der Luft)	0,63 (an der Luft)
	3 " " 70° (O. Ruff)	1,10 (" " ")	0,66 (" " ")
7.	7—8 Std. bei 100° } (Péon de	—	0,95 (" " ")
	1 Tag " " } (St. Gille)	—	0,83 (" " ")
	3 " " " }	—	0,5 (" " ")
8.	4-5 Tage bei 100° } (Davies)	—	0,37—0,6 (an der Luft)
	4-5 " trocken auf 100° }	—	0,95 (an der Luft)

Aus diesen Versuchen schließt O. Ruff, daß die Wasserabgabe bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam zu einem Produkt führt, das nach 6 Jahren 0,81 Moleküle Wasser besitzt und noch Kolloid ist, das nach weiteren 9 Jahren wieder auf 1,1 Moleküle H₂O angestiegen ist (Versuch 1). Dann schließt O. Ruff weiter, daß in der Nähe von 50—60° ein Punkt liegt, oberhalb welchem die Umwandlungsgeschwindigkeit beschleunigt wird. O. Ruff stellte dann Untersuchungen unter hohem Druck bei verschiedenen Temperaturen an und kam zu dem Schluß, daß das rote Kolloid schon in wenigen Tagen in wirkliche Hydrate übergeht und zwar erhielt er:

Über 30° und bis etwa 42,5° das dem Limonit entsprechende gelbe Hydrat 2Fe₂O₃ · 3H₂O;

bis etwa 65,5° das dem Goethit entsprechende gelbrote Hydrat Fe₂O₃ · H₂O;
und über 65,5° das dem Hydrohämaitit entsprechende ziegelrote Hydrat 2Fe₂O₃ · H₂O.

Das rote Kolloid erwies sich in seiner Umwandlung durch hohen Druck stark beeinflussbar, im Gegensatz zum gelben Kolloid und bei dem natürlichen

¹⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3417 (1901).

von O. Ruff für Hydrate gehaltenen Brauneisen und Hydrohämätit ist gar kein Einfluß zu beobachten. Diese Ergebnisse erhielt O. Ruff aus den im nachstehenden tabellarisch zusammengestellten Versuchen:

Rotes Kolloid, Einfluß des Druckes.

Temp. in Grad	Zeit Tage (Alter)	Wasserdampf-tension der Umgebung	Aufgenommene Menge Wassers			
			unter Druck		ohne Druck	
			in Proz.	in Mol.	in Proz.	in Mol.
30	40	15° über 15% Natronlauge . .	15,3	1,62	—	—
		105° an der Luft	14,45	1,50	—	—
35	30	15° über 15% Natronlauge . .	15,1	1,6	—	—
		105° an der Luft	14,52	1,5	—	—
40	10	von 15—105° nahezu konstant .	14,40	1,5	—	—
42,5	8	15° über 15% Natronlauge . .	13,33	1,36	31,10	4,0
		105° an der Luft	—	—	11,4	1,15
45	20	von 15—105° nahezu konstant .	9,95	0,98	—	—
47,5	20	" " " "	10,10	1,0	—	—
50	20	" " " "	9,85	0,97	—	—
55	20	" " " "	10,13	1,0	—	—
57,5	20	" " " "	10,13	1,0	—	—
60	20	" " " "	9,90	0,08	—	—
70	4	" " " "	5,51	0,52	15°, 11,2 105°, 6,9	1,1 0,66
		" " " "	5,13	0,49		
85	3	" " " "	4,45	0,49	—	—

Einfluß der kristallinischen Beschaffenheit.

	Temperatur	Zeit (Alter)	Wasserdampf-tension	Wasser-aufnahme
Gelber Kolloid	25°	frisch bereitet	25° über 15% NaOH	17,65%
			105° an der Luft	16,27
	unter Druck	11 Tage	25° über 15% NaOH	16,3
			105° an der Luft . .	15,8
Limosit mit 12,3% H ₂ O bei 105°	unter Druck	8 Tage	25° über 15% NaOH	16,35
			105° an der Luft . .	15,77
Roteisenstein mit 1,86% H ₂ O bei 105°	unter Druck	9 Tage	15—200°	12,3
			105° an der Luft . .	1,72

Alle von O. Ruff erhaltenen Körper waren so feinkörnig, daß sich auch bei 600facher Vergrößerung eine Kristallstruktur nicht erkennen ließ.

Die gelbe Form des Ferrihydroxydes ist nach O. Ruff im Gegensatz zu J. M. van Bemmelen kein echtes Kolloid, da sein Wassergehalt durch hohen Druck auch bei Temperaturveränderung zwischen 40 und 70° C kaum beeinflusst wird.

O. Ruff schließt aus seinen Versuchen, daß die Art des sich bildenden Hydrates im wesentlichen nur von der Dampftension der Umgebung abhängt. Unter gewöhnlichem Druck und Temperaturverhältnissen geht das rote Kolloid zunächst sehr langsam in wasserfreies Oxyd über, das gleichzeitig, aber langsamer Wasser aufnimmt und sich zuletzt in Brauneisenstein verwandelt, der unter normalen Verhältnissen das einzig wirklich stabile Hydrat des Eisenoxyds sei.

F. Cornu und H. Leitmeier¹⁾ glaubten eine Dehydratationsreihe Stilpnosiderit (wasserreichster Limonit, rein gelförmig) über Xanthosiderit, braunem Glaskopf zum Hämatit aufstellen zu können, die der Reihe Opal-Chalcedon-Quarz entspräche. Darin würde der Grenzbildung Opal-Chalcedon, dem Kacholong der SiO₂-Reihe der Xanthosiderit (Belonites inferior A. Breithaupts) entsprechen. Derartige Umwandlungen existieren ohne Zweifel, bei der immer wasserärmere Bildungen entstehen. Eine solche Umwandlung ist später von H. Leitmeier und M. Goldschlag (siehe S. 735) tatsächlich beobachtet worden. Es sind einfach Anpassungen an die Dampftension der Umgebung, die vom wasserreicheren, aus Lösungen gebildeten gelartigen Hydroxyd zu wasserärmeren Bildungen fortschreitet, bis sich schließlich — das nur sehr allmählich erreichbare — Gleichgewicht einstellt und zugleich Kornvergrößerung, Kristallinwerden eintritt. Die von F. Cornu und H. Leitmeier geäußerten Bedenken, daß in der Entwässerungsreihe auch Goethit (bzw. Lepidokrokit) liegen muß und seine Einstellung in der Reihe unsicher ist, fällt nun durch E. Posnjak und H. E. Merwins Untersuchungen weg, da ja das erreichte hydratische Endprodukt entweder das dem Goethit entsprechende Monohydrat mit mehr oder weniger kapillarem Wasser, je nach der Struktur ist. Theoretisch ist in dieser Entwässerungsreihe nur die letzte Stufe, der Übergang zum Anhydrid, dem Hämatit. Solche Umwandlungen kommen anscheinend vor, sind aber durchaus noch nicht sichergestellt. Jedenfalls sind die Angaben F. Cornus und H. Leitmeiers, daß eine derartige Entwässerung u. a. durch Ausfrieren des Hydratwassers vor sich gehen könne, experimentell nicht bestätigt worden.²⁾

Versuche H. Wölblings³⁾ deuten darauf hin, daß Hydratation des Hämatites nicht möglich ist, denn Proben von Eisenglanz, die mit wäßrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen gemischt waren, zeigten nach zweijähriger Versuchsdauer kein Anzeichen einer Hydratation. Wenn man aber sogenanntes amorphes Eisenoxyd an die Stelle des Hämatites setzt, so gelingt Hydratation. H. Wölbling erhielt ein anscheinend stabiles Eisenoxydhydrat von Fe₂O₃ · 1 1/2 H₂O von gelber Farbe dadurch, daß eine Eisenoxydgallerte sich auf luftoxydiertem Spateisenstein im Verlauf von Monaten von der Berührungsstelle aus gelb färbte durch Bildung dieses Hydrates. H. Wölbling

¹⁾ F. Cornu und H. Leitmeier, Koll. Z. **4**, 288 (1909).

²⁾ H. Wölbling, Z. prakt. Geol. **20**, 131 (1912).

³⁾ H. Wölbling, Stahl und Eisen 1911, S. 1273 und Z. prakt. Geol. **20**, 131 (1912). Leider fehlen in diesen gleichlautenden kurzen Notizen alle zahlenmäßigen Angaben.

hat O. Ruffs Untersuchungen (siehe oben S. 718), der Umwandlung von Eisenhydroxydgel unter Druck in Goethit und Brauneisen fand, nachgeprüft und konnte O. Ruffs Angaben nicht bestätigen; H. Wölbling hält O. Ruffs Reaktionsprodukte für Gemenge von hydratischem Eisenoxyd mit anhydrischem.

H. Wölbling¹⁾ hat Gefrierversuche durch längeres Gefrieren von Eisenoxydfällungen mit Kältemischungen von Äther und fester Kohlensäure bzw. Eis und Kochsalz gemacht und dabei keine Entwässerungen feststellen können.

Eingehende Untersuchungen, namentlich in bezug auf das sogenannte Altern der Eisenoxydgele, hat H. W. Fischer²⁾ angestellt. Nach ihm ist das gelbe Hydroxyd in Übereinstimmung mit J. M. van Bemmelen ebenfalls ein Kolloid gleich dem roten, nur läßt seine Adsorptionskraft mit dem Alter nach. Wärme und Verdünnung begünstigen die Bildung des gelben Kolloides aus dem roten. Der Hauptunterschied ist die Schwerlöslichkeit des gelben in Salzsäure, dann ist die Wasserverlustkurve eine ganz andere. Bei 200° tritt eine Veränderung ein, es verliert innerhalb etwa 16 Stunden alles Wasser bis auf 0,38 Mol., wobei seine Farbe schwarz wird.³⁾ Wenn man eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung einige Tage auf 100° erhitzt, so bildet sich ein kirschroter Niederschlag, der an gepulverten Hämatit erinnert. Aus konzentrierter Lösung erhielt dieses Produkt H. W. Fischer durch Erhitzen auf 150—170° in Bombenrohren durch einige Stunden. Die so gebildeten Körper kann man in zwei Reihen gliedern. 1. Gelbe Körper mit mindestens 10% H₂O, der aber bis 50% ansteigen kann. 2. Rote oder schwarze Körper mit Wassergehalt unter 5%; die Farbe geht stetig aus Rot nach Schwarz mit abnehmender Feinkörnigkeit über. Bei 1 und 2 haben die aus der verdünntesten und am längsten erhitzten Lösung erhaltenen Körper den geringsten Wassergehalt, trotz ihrer feinen Verteilung. Aus $\frac{1}{10}$ normaler FeCl₃-Lösung sind die Körper schwarz, bei steigender Verdünnung mischt sich immer mehr Rot dazu, bei $\frac{1}{100}$ normaler sind sie leuchtend hochrot, ganz ähnlich dem roten Strich des Hämatits. Es bildet sich also aus Fe(OH)₃ zuerst das rotbraune, daraus das gelbe und schließlich daraus das schwarzrote Kolloid.

H. W. Fischer versuchte nun Anschluß zu finden an die mineralischen Eisenhydroxyde, die als gealterte Gele angenommen werden müssen und, wie wir ja schon angeführt haben, z. T. kristallinisch sind. Den Xanthosiderit (Fe₂O₃ · 2H₂O) erkennt H. W. Fischer nicht an, seine Aufstellung ist dadurch hervorgerufen worden, daß es Limonite gibt, die mehr als 14,4% H₂O enthalten. Die meisten Limonite haben unter 13% H₂O, vielfach sogar unter 12%.

Dieses Fehlen an H₂O (1,5—3% Wasserverlust) kann durch Beimengung wasserfreier Verunreinigungen nicht erklärt werden. Dagegen sinkt der H₂O-Gehalt der von H. W. Fischer untersuchten natürlichen Brauneisen niemals unter 10%, wie folgende Zusammenstellung ergibt:

¹⁾ H. Wölbling, Stahl und Eisen 1911, S. 1273 und Z. prakt. Geol. 20, 131 (1912). Leider fehlen in diesen gleichlautenden kurzen Notizen alle zahlenmäßigen Angaben.

²⁾ H. W. Fischer, Z. anorg. Chem. 66, 37 (1910). Habilitationsschrift Breslau 1907: Untersuchungen über Metallhydroxyde. (Herr Geheimrat Milch hatte die Güte, mir ein Exemplar zur Einsichtnahme zu leihen.)

³⁾ Nach Nicholastod, Ann. Phys. Chem. 1905, 334.

Nr.	Fundort	Wasserverlust in Proz.		Strich	Bemerkungen
		beim Glühen	bei 80°		
1	Xanthosiderit Schmalkalden (Hessen)	10,1	0,1	Ocker	Gelbbraun, strahlig
2	Friedrichsroda	10,5	0,1	Rotocker	Aggregate exzentrisch faseriger Kugeln mit matter Oberfläche
3	„	10,4	0,2	lichtmode	Wie Nr. 1
4	Limonite Görrisseifen	11,4	b.100° 1,3	mode	Stalaktitisch, stengelig, mattgelbbraun
5	Falkenberg (Leipe)	10,7	2,0	rotbraun	Tonige Masse
6	Roßbach i. Westerwalde	12,3	0,83	mode	Traubiger, brauner Glaskopf
7	Geyer (Sachsen)	12,4	0,85	dunkelmode	Brauner Glaskopf
8	Blintendorf bei Hirschberg im Voigtlande	13,1	0,9	Ocker	Langstrahliger, brauner Glaskopf
9	Horhausen	11,8	0,5	lichtmode	Ockerig, zersetzt, grobstrahlig
10	Willmersdorf bei Jauer	13,4	—	gelbbraun	Wellig, feinstrahliger brauner Glaskopf
11	Breitenbrunn (Sachsen)	13,0	0,5	orange	Grobstrahliger, brauner Glaskopf
12	Scheibenberg (Sachsen)	10,5	0,7	schwarzmode	Zapfen exzentrisch strahliger Textur auf feinstrahliger Schale
13	Nassau	11,7	0,5	dunkelmode	Dichtstrahliger, traubiger, brauner Glaskopf, zapfenförmige Enden
14	Bohnisch (Ungarn)	10,4	1,0	hämatitrot	Feinstrahliger, kleinschaliger brauner Glaskopf

Bei steigender Temperatur ergaben sich folgende Wasserverluste:

Limonite.

Nr.	Wassergehalt der luft-trockenen Substanz	Wasserverlust nach								
		36 Std. 80°	18 Std. 100°	5 Tagen 100°	4 Tagen 120°	4 Tagen 140°	7 Tagen 165°	3 Tagen 200°	1 Tag 200°	7 Tagen bis 200°
4	14,4 %	1,26	—	konst.	1,7	1,7	3,2	5,5	5,9	6,8
5	10,7	1,65	—	2,00	2,08	2,12	3,25	5,3	5,9	5,6
6	12,3	—	0,83	1,1	1,45	1,5	—	1 Tag 200° 4,3	5,2	7,9
7	12,4	—	0,85	1,3	1,5	1,55	1,63	6,1	6,9	8,0
8	13,1	—	0,9	1,45	—	—	—	5,05	7,1	8,3

Daraus ergibt sich, daß der Wasserverlust stark steigt, sobald der Wassergehalt des Minerals auf etwa 1 Mol. oder etwas darüber gesunken ist. Diese

Wasserverlustkurve spricht für die Identität des Limonits mit dem gelben Kolloid J. M. van Bemmelen.

Wenn natürliches Eisenhydroxyd (Limonit und Goethit) auf diese Weise entwässert werden, daß die verschiedenen Temperaturen verhältnismäßig nur kurze Zeit einwirken können, ohne daß es dabei zu einem Gleichgewichtszustande kommt, ergibt sich bei 200° ein deutlicher Sprung in der Entwässerungskurve. Wir werden später (S. 727) sehen, daß ungefähr bei dieser Temperatur das meiste Wasser, und zwar alles chemisch gebundene Wasser entweicht, wenn man die entsprechende Temperatur sehr lange einwirken läßt, bis Gleichgewicht eintritt oder wenigstens Annäherung an den Gleichgewichtszustand erzielt ist.

Diese Erfahrungen wurden zur Erklärung der Natur des sog. Hydrohämatis herangezogen. H. W. Fischers Wasserbestimmungen ergaben:

Hydrohämatische.

Nr.	Fundort	% Wasser	Strich	Bemerkungen
35	Tarnowitz	7,7	fast schwarz	Dichte, matt schwärzliche Massen, eisenschwarz
37	Horhausen	3,5	rotbraun	Grobstrahlige Schalenschicht über feinstrahligem, beinahe dichtem Aggregat
38	Bethlen (Siebenbürgen)	5,4	braun	Glaskopfstruktur, mit dünnen konzentrischen Schalen über dichten, glänzend muscheligen brechenden Kernen
39	Benndorf bei Bonn	5,5 lufttrocken	rotbraun	Dichtfaserige Schalen mit muscheligem Bruch und lebhaft glänzender Oberfläche über grobfaserigen braunroten Lagen

Die Wasserverlustkurven zeigten nachstehendes Ergebnis.

Hydrohämatische.

Nr.	Wassergehalt der lufttrockenen Substanzen	Wasserverlust nach								
		36 Std. 80°	18 Std. 100°	5 Tagen 100°	4 Tagen 120°	4 Tagen 140°	7 Tagen 165°	3 Tagen 200°	9 Tagen 200°	7 Tagen bis 200°
35	7,7 %	1,6	2,08	2,3	2,75	2,90	3,40	4,15	—	—
20	6,7	0,5	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.
37	3,5	0,6	0,70	0,73	0,93	1,1	1,22	1,7	2,9	—

Nr. 20 auf S. 724 ist seinem Äußern nach Hämatit, gehört aber zum Hydrohämatis, die Wasserbestimmung ist in der nächstfolgenden Tabelle aufgenommen, und sein Verhalten bei der Entwässerung nähert sich den Hämatiten. 37 und 35 sind limonithaltig, sie zeigen den Sprung bei 200°.

Hämatische, die häufig 1% H₂O und darüber enthalten, ergaben Wassergehalte:

Hämatite.

Z	Fundort	% Wasser	Strich	Bemerkungen
15	Romskoppe, Rein- erz	0,8	rotbraun	Derb, pfirsichfarben glänzend, viel Ei- senglimmer
16	Itambé, Minas Gerães	0,4	schwarzbraun	Martit-kristall, Oktaeder
17	Hoschnitz bei Leit- meritz	24,0	rotbraun, mehlig	Toneisenstein
18	Irrgang	2,2	rotbraun	Langstrahlig
19	Harz	4,4	—	Roteisenerock
20	Ober-Schmolt- Seifen, Löwenberg	6,7	schwarz	Schuppig, blättriger Eisenglimmer
22	Fuchsberg b. Strie- gau (Sachsen)	0,07	schwarz bis braun	Grobblättriger Eisenglimmer
23	Grähen b. Striegau	0,34	schwarzbraun	Feinblättriger, glimmerähnlicher Eisen- glanz mit Quarz
24	Klein Mohr im Alt- vatergebirge	1,8	braun	Striemig, blättriger Eisenglanz
25	Platten (Böhmen)	1,2	rotbraun	Grobfasriger Glaskopf
26	Altenberg (Sachsen)	0,35	hellbraun	Kristall
27	Ehrenfriedersdorf (Sachsen)	0,33	hellrotbraun	Roter Glaskopf, dicht
28	St. Christoph-Geor- genstadt (Sachsen)	0,43	rot bis rot- braun	Derbes Aggregat von Glaskopfstruktur
29	Filzheide (Schnee- berg)	0,5	dunkelrot- braun	Feinschuppig bis dicht, am Ende in schuppig feinstrahlige Textur aus- gehend
30	Eibenstock (Sachs.)	0,99	fast rot	Roter Glaskopf
31	Zorge im Harz	0,64	hellrot	
32	" " "	1,0	rotbraun	Schaliger, roter Glaskopf
33	Rio (Elba)	0,1	schwarz	Kristalle
34	" "	0,68	gelbbraun	Eisenglimmer

Die Entwässerung ergab:

Hämatite.

Z	Wassergehalt der luft- trockenen Substanz	Wasserverlust nach							
		36 Std. 80°	18 Std. 100°	5 Tagen 100°	4 Tagen 120°	7 Tagen 165°	3 Tagen 200°	1 Tag 200°	7 Tagen bis 220°
15	0,8 %	0,18	0,23	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.
18	2,2	1,7	konst.	"	"	"	"	"	"
19	4,4	2,03	2,00	etwas gestiegen	"	"	2,00	"	"
23	0,34	0,35	konst.	konst.	—	"	—	—	—
24	1,8	0,35	"	"	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.
25	1,2	0,45	"	"	"	"	"	"	"
28	0,43	0,00	"	"	"	"	"	"	"
30	0,99	0,06	"	"	"	0,1	"	"	"
31	0,64	0,06	"	"	"	konst.	"	"	"
32	1,0	0,3	"	"	"	"	"	"	"
34	0,68	0,1	"	"	"	"	"	"	"

Die kleinen Mengen Wasser dürften wohl nur Verunreinigungen zuzuschreiben sein. Andere, z. B. 28, 34, geben nur wenig Wasser bei 80° ab und halten auch bei höherer Temperatur ihr Wasser zähe fest. Wahrscheinlich enthalten diese Hämatite Goethit oder Limonit. In den meisten Fällen glaubt also H. W. Fischer an Kolloidwasser, entsprechend dem früher beschriebenen (schwarz)-roten Kolloid. Der rote Glaskopf wäre somit eine stark entwässerte Form des roten Kolloids. Der Hydrohämatit ist nach H. W. Fischer kein Hydrat. Das gelbe Kolloid, das dem Limonit entspricht und nach H. W. Fischer mit diesem identisch ist, hält er für ein kolloides Hydrat. Nur schwer sinkt sein Wassergehalt unter 1 Mol, geschieht dies aber, so ändern sich auch andere Eigenschaften, z. B. die Farbe und der H₂O-Gehalt stürzt stark herab.

Die Umwandlung kolloiden Eisenhydroxydes hat in neuerer Zeit D. Marinković¹⁾ an Hydroxyden, die aus zweiwertigen und dreiwertigen Eisensalzlösungen niedergeschlagen wurden und die bei gewöhnlichem Druck und bei verschiedenen Temperaturen in dünnen Schichten auf größeren Glasplatten eintrocknen gelassen wurden, untersucht. Er fand, daß auf diese Weise Produkte erhalten werden können, die kristallinisch sind, deutlich Doppelbrechung zeigen, Kristallfasern, sternförmige Gebilde oder Nadeln enthalten, die weit häufiger durch Behandlung der gelben (aus Fe^{II}-Lösungen) Substanz als der braunen (aus Fe^{III}-Lösungen) erhalten wurden. Das gelbe Kolloid gab getrocknet und gegläht ein lichtrotes Pulver; die getrockneten Schichten haften beim gelben Hydroxyd viel stärker als beim braunen; die gelbe Substanz zeigt nach der Behandlung bei höheren Temperaturen stets zum großen Teil deutliche Doppelbrechung, die braune nur an ganz wenigen Stellen und auch viel seltener faserige Struierung als die gelbe; Wasserabgabe bei 100° und beim Trocknen an der Luft ist bei der gelben viel geringer als bei der braunen, während sich die Adsorption umgekehrt verhält. Der ursprüngliche Wassergehalt beider ist kaum verschieden. Der ungleiche Wassergehalt kristallinischer Trocknungsprodukte, die nach D. Marinković beginnende Umwandlung in Goethit darstellen, wird durch ungleichartige kristallinische Ausbildung aus dem primären Gel und verschiedenen Mischungsverhältnissen mit dem Gel erklärt. Auch kapillar, zwischen den Fasern festgehaltenes Wasser dürfte eine Rolle spielen (Analogie mit Chalcedon siehe Bd. II, 1. Hälfte, S. 169).

Aus Eisenchloridlösung erhaltene Gele, die gereinigt und getrocknet 9 Jahre aufbewahrt worden waren, ergaben starkes Austrocknen beim Altern, bis zu geringerem Wassergehalt, als dem Goethit entsprechen würde. Im Exsiccator behandelt, ergab sich ungefähr der Wassergehalt des Hydrohämatits. Die Substanz war aber nicht im geringsten kristallinisch geworden; Zeit allein bewirkt keine Umwandlung und diese Umwandlung ist durchaus nicht an das Sinken des Wassergehaltes gebunden.

E. Posnjak und H. E. Merwin²⁾ prüften die verschiedenen von ihnen analysierten natürlichen Eisenoxydhydrate thermisch nach der Erhitzungsmethode von H. Le Chatelier³⁾ auf Eintreten eines thermischen Effektes bei verhältnismäßig rascher Erhitzung. Ein deutlicher Effekt trat etwas über 100° bei allen untersuchten Proben ein und muß als die Abgabe des Adsorptions-

¹⁾ D. Marinković, Ungedruckte Dissertation aus dem Jahre 1921. Wien.

²⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, Am. Journ. **47**, 311 (1909).

³⁾ H. Le Chatelier, Z. f. phys. Chem. **1**, 396 (1887).

wassers gedeutet werden. Die Abgabe des chemisch gebundenen Wassers gibt sich an diesen Kurven durch die scharfen Wärmeeffekte und die des adsorbierten erfolgt kontinuierlich, siehe Fig. 49. Die höchste Zersetzungstemperatur zeigte

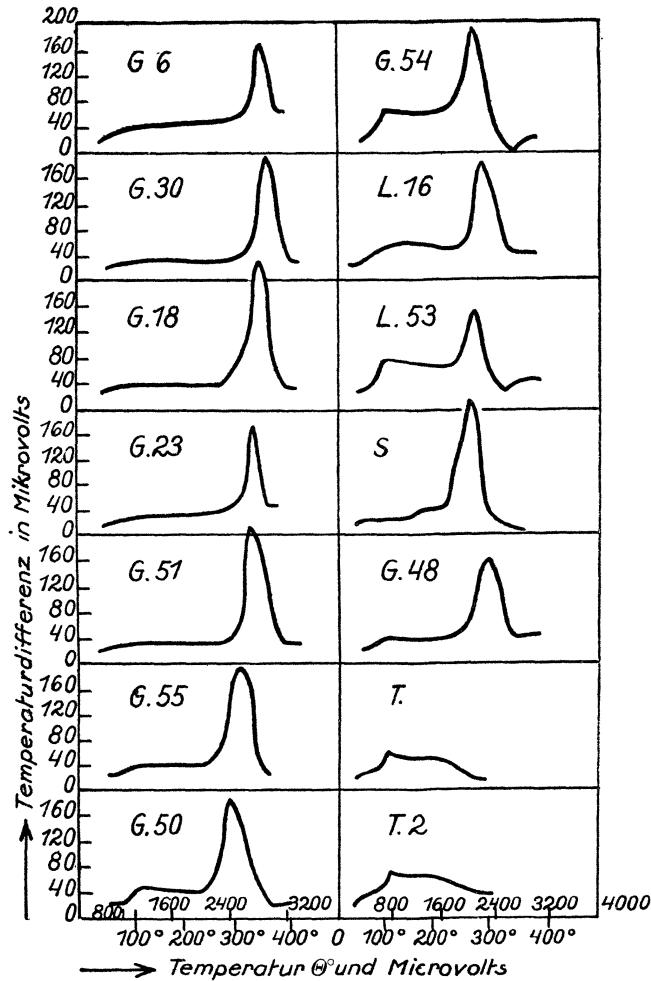


Fig. 49. Dampfdruck-Gleichgewichtskurven an Goethit (G), Turgit (T) und künstlichem Hydrat (S) nach E. Posnjak und H. E. Merwin. Temperatur Θ und Microvolts.

kristallisierter Goethit, während das amorphe Hydrat sich bei der niedersten Temperatur zersetzte. Eine Identifizierung bestimmter Hydrate ist aber auf Grund dieser Kurven nicht möglich gewesen. Auffallend war besonders der Unterschied der Turgitkurven, aus denen geschlossen wurde, daß das Wasser im Turgit auf verschiedene Weise enthalten sein muß. Viel mehr Erfolg hatten

Dehydrationsversuche, die in Fig. 50 und Fig. 51 zusammengefaßt sind. Bei den Figuren sind die betreffenden Analysen unserer Zusammenstellungen mit den Nummern angegeben und G = Goethit, L = Limonit, T = Turgit. Ringlein und Kreuzchen geben die Versuchstemperaturen an.

Diese Versuche wurden bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt; es wurde bei den einzelnen Temperaturen bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, was im ganzen über 4 Monate dauerte. Mit Ausnahme von Turgit

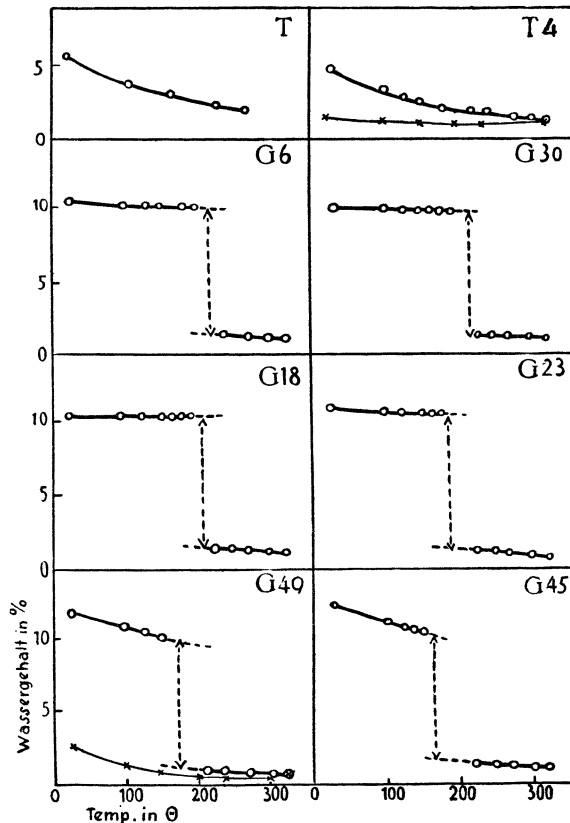


Fig. 50. Entwässerung des Goethit und Turgit nach E. Posnjak und H. E. Merwin.

zeigen alle Eisenhydroxyde ähnliche Dehydrationskurven, die aus 3 Teilen zusammengesetzt sind. Im mittleren Teil findet die Zersetzung statt, die stets vom Farbenwechsel Gelb in Rot begleitet ist. Der obere Ast der Kurve bezieht sich auf die Abgabe des Adsorptionswassers und ist abhängig von der Struktur des Materials. Die dünnen Linien geben die Wiederverwässerung in feuchter Luft an. Sie verlaufen nahezu parallel Ast 1 und 2. Kleine Abweichungen können auf Schrumpfungserscheinungen zurückgeführt

werden. Der Gehalt von Wasser, der im mittleren Teil verloren wird, dient zur chemischen Identifizierung der Substanz. Es ist das chemisch gebundene

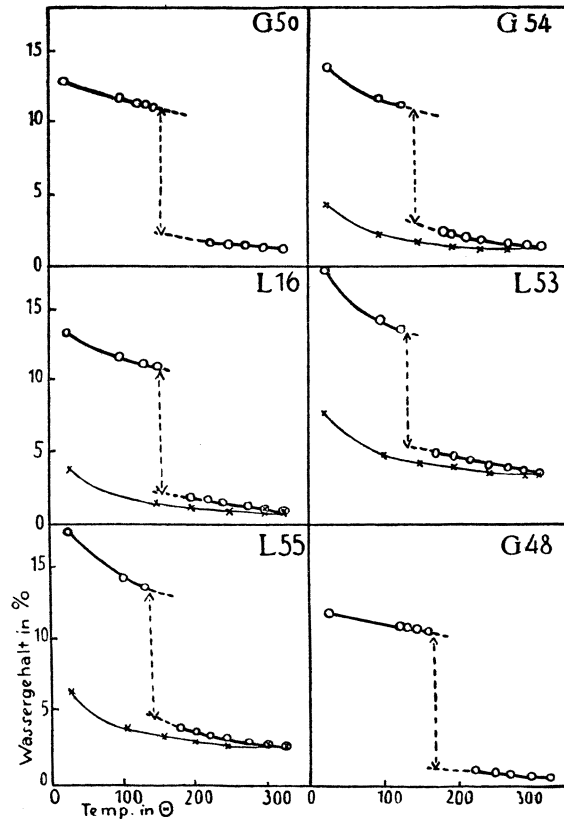


Fig. 51. Entwässerung des Goethit u. Limonit nach E. Posnjak u. H. E. Mervin.

Wasser des Minerals und ist in nachstehender Tabelle gewichtsprozentisch und molar angegeben:

Analysen Nr.	Seite	Fe ₂ O ₃ in %	Graphisch bestimmtes Konstitutionswasser in %	Molekularverhältnis Fe ₂ O ₃ : H ₂ O	Name des Minerals
6	669	89,65	9,1	1 : 0,90	Goethit
30	671	86,39	8,2	1 : 0,84	Xanthosiderit
18	670	88,24	9,0	1 : 0,91	Limonit
23	670	87,19	9,4	1 : 0,96	Goethit
48	672	82,67	9,4	1 : 1,01	Lepidokrokit
49	672	82,12	9,0	1 : 0,97	Limonit
45	672	83,47	8,8	1 : 0,94	"
51	672	80,67	8,8	1 : 0,97	"
50	672	81,15	8,9	1 : 0,97	"
54	673	80,13	8,2	1 : 0,91	"
16	684	83,43	8,8	1 : 0,94	} Amorphes, hydratisches Eisenoxyd
53	688	76,18	8,0	1 : 0,93	
55	688	74,95	9,0	1 : 1,06	

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß alle diese Mineralien chemisch ein Eisenhydroxyd-Monohydrat darstellen und der Schluß erscheint durchaus gerechtfertigt, daß — in der Natur wenigstens unter den Fe-Hydraten — keine Reihen hydratischer Eisenoxyde bestehen, sondern nur das Monohydrat existiert. Goethit war schon lange als dieses bekannt. Lepidokrokit ist ein anderes Mineral derselben Zusammensetzung; Limonit ist eine kolloide Form des Monohydrats, ob er das Kolloid des Goethits oder des Lepidokrokits ist oder an und für sich eine dritte polymorphe Form ist, kann nicht entschieden werden.

Ganz anders, als die bisher besprochenen Mineralien, verhält sich der Turgit, wie aus den Kurven (Fig. 50) deutlich hervorgeht. Hier haben wir ein graduelles Entweichen des Wassers mit der Temperatur festzustellen. Er hat anscheinend keine hydratische Zusammensetzung. Das Wasser kann nur Adsorptionswasser oder gelöstes Wasser sein oder beides. Aus der Wiederwässerung und aus der Dichte (siehe später S. 731) schlossen E. Posnjak und H. E. Merwin auf gelöstes Wasser, denn es wird nur sehr wenig Wasser wieder aufgenommen.

Chemische Formel des Limonits. Vor den Untersuchungen E. Posnjaks und H. E. Merwins gab man für die wichtigsten Varietäten, die man vielfach für verschieden zusammengesetzt hielt, die Formeln S. 667.

Bei der Untersuchung des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ haben E. Posnjak und H. E. Merwin¹⁾ die Erfahrungen ihrer Studien an den Eisenhydroxyden verwertet. Über diese Reaktionen wird ausführlich bei den Eisensulfaten berichtet werden. Als feste Phasen des binären Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ wurde nur das Monohydrat gefunden. Aus den Versuchen geht hervor, daß Goethit, Limonit und ähnliche künstliche Präparate beträchtliche Mengen SO_3 — z. B. bei 50° ergab ein Versuch die Zusammensetzung der festen Phase mit 70,18% Fe_2O_3 , 12% SO_3 und 17,82% H_2O — aufnehmen. Diese Aufnahme beruht nach E. Posnjak und H. E. Merwin auf Adsorption.

E. Manasse²⁾ bezeichnet das pechähnliche Erz, vom Mt. Arco auf Elba, das der Formel $\text{H}_6\text{Fe}_4\text{O}_9$ entspricht und 14,20% H_2O enthält, als Stilpnosiderit, während er die dichte, gelbliche, braungelbe oder bräunliche, auch ockerige, gelbliche oder rötliche Varietät, die nur 12,86% H_2O enthält, als Limonit bezeichnet (vgl. An. 17, S. 684).

Die Löslichkeit von Eisenhydroxydniederschlag bestimmte G. Almkvist.³⁾ Reiner Eisenhydroxydniederschlag wurde in einem großen Kolben mit destilliertem H_2O suspendiert und 96 Stunden unter stetigem Umrühren bei 20° stehen gelassen. Zwei kolorimetrische Eisenbestimmungen am Filtrat nach diesem Versuch ergaben:

Erste Bestimmung	0,155 mg im Liter
Zweite	„	0,146 „ „ „
		Mittelzahl 0,151 mg im Liter

In Mineralsäuren ist reiner Limonit leicht und vollständig löslich.

Lötrohrverhalten. Vollständig das gleiche, wie beim Goethit, dem

¹⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, Am. Journ. Chem. Soc. **44**, 1971 (1922).

²⁾ E. Manasse, Atti. Soc. Toscana di Sc. Nat. Mem. **28**, 118 (1912). Ref. Z. Kryst. **55**, 316 (1915—1920).

³⁾ G. Almkvist, Z. anorg. Chem. **103**, 241 (1918).

kristallisierten Monohydrat, nur daß meistens größere Mengen Wasser schon bei kurzem und geringem Erwärmen (etwa 150°) entweichen.

Physikalische Eigenschaften.

Das **Auftreten** des Limonits ist schon S. 681 beschrieben.

Glanz. Wie beim Goethit nur insofern umgekehrt, als der Halbmattglanz viel seltener ist (wenn nicht alle halbmattglänzenden Limonite überhaupt Goethit sind) und die meisten (vielleicht alle) Limonite matt sind.

Farbe. Dunkelbraun bis lichtgelbbraun, dunkelgelb bis ockergelb. Seltener schwarz (öfters manganhaltige Limonite).

Über die Ursache der verschiedenen braunen Farbentöne des Limonits hat A. Bergeat¹⁾ Beobachtungen am Vorkommen von Campiglia Marittima in Toscana gemacht, wo der Limonit in „all den erdigen, ockerigen und dichten Modifikationen auftritt, denen dieses Mineral unterworfen ist“. Analysen, die Ing. Lincio ausführte, ergaben:

Beschaffenheit	Farbe	Toniger Rückstand	Fe	Mn
Gang des Mt. Valerio, } sehr dicht	dunkel kastanienbraun	fast keiner	59,90%	0,17%
Cava Gotti, schlackig	· kastanienbraun	wenig	67,61%	0,11%
Gang des Mt. Valerio, } dicht	ockerbraun	viel	44,00%	0,29%

Die Farbe hängt mit der tonigen Beimengung zusammen und nicht etwa mit dem Mangan- oder Eisengehalt.

Auch S. 680 bei den Varietäten ist manches über die Farbe gesagt.

Strich. In allen Schattierungen von lichtgelb bis dunkelbraun.

Optische Eigenschaften. Da die kolloiden Limonite häufig Umwandlungserscheinungen in ein kristallisiertes Hydroxyd zeigen, das wahrscheinlich Goethit ist, so sind die optischen Eigenschaften dadurch bestimmt. Doppelbrechung $\gamma - \alpha = 0,048$ nach A. Pelikan.²⁾

E. Posnjak und H. E. Merwin³⁾ bestimmten am analysierten Material.

Analysen Nr.	<i>N</i>
16	etwa 2,08
33	„ 2,09 (variierend von 2,13—2,06)
66	2,2—2,3
53	1,99—2,07
55	2,02—2,06

Dichte. Sehr verschieden nach den einzelnen Texturen. Im allgemeinen 2,7—4,3. Für reinen Limonit ergibt sich angenähert die gleiche, wie für Goethit $\delta = 4,28$.

Bestimmungen mit dem Pyknometer an analysiertem Material⁴⁾ führten E. Posnjak und H. E. Merwin genau so aus, wie die sauf S. 677 für Goethit

¹⁾ A. Bergeat, N. JB. Min. etc. 1901, I, 147.

²⁾ A. Pelikan, Tsch. min. Mit. 14, 6 (1895).

³⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, l. c., S. 344.

⁴⁾ Über die Begründung der Einreihung dieser Bestimmungen an dieser Stelle ist das S. 678 Gesagte zu vergleichen.

beschrieben wurde, wobei das Material genau so sorgfältig vorbereitet worden war.

Analysen Nr.	Spezifisches Gewicht	Name des Minerals
18 bei Goethit	4,172	Limonit
49 " "	3,970	"
45 " "	3,895	"
51 " "	3,951	"
50 " "	3,822	"

Ebenso wie beim Goethit wurden Korrekturen durch Abzug der Verunreinigungen vorgenommen:

Analysen Nr.	Angenommene Zusammensetzung des Minerals					Spez. Gewicht bei 25° für Fe ₂ O ₃ .H ₂ O
	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O %	FeCO ₃ %	Mn ₂ O ₃ .H ₂ O %	SiO ₂ %	H ₂ O %	
18 } bei Goethit:	98,15	—	—	1,07	0,36	4,30
49 } bei Goethit:	91,38	2,79	1,24	1,58	2,37	4,34
45 } bei Goethit:	92,88	1,44	0,40	2,75	2,75	4,36
51 } bei Goethit:	99,76	3,37	0,99	1,82	2,81	4,35
50 } bei Goethit:	90,25	2,42	0,61	2,26	3,60	4,34

Diese Berechnungen ergeben vollkommen mit dem Goethit übereinstimmende Werte, wenn man die immerhin vorhandene Ungenauigkeit der Methode bedenkt. Es scheint damit als sehr wahrscheinlich, daß Limonit das Kolloid des Goethits ist.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Turgit ergab die Werte:

Analysen Nr.	Spez. Gewicht 25°	Spez. Gew. nach Abzug von SiO ₂ und FeCO ₃	Wassergehalt
Hämatit	4,978	5,050	1,30
2 bei Turgit	4,607	4,648	4,12
4 " "	4,670	4,730	4,68

Wenn das Wasser des Turgits gelöstes wäre, so mußten in einer graphischen Darstellung die spez. Gewichte und spez. Volumina auf der Linie liegen, die man erhält, wenn man die betreffenden Punkte für Hämatit und Wasser verbindet, dies ist aber nicht der Fall. Wohl aber liegen sie nahe der Verbindung von Hämatit und Goethit, so daß man Turgit nach E. Posnjak und H. E. Merwin am besten als feste Lösung von Hämatit und Goethit auffaßt. Die drei analysierten Vorkommen würden dann entsprechen:

Analysen Nr.	% Hämatit	% Goethit
Hämatit	87	13
2 bei Turgit	59	41
4 " "	53	47

Die hier angeführten Dichtebestimmungen sind mit ein Beweis, daß kristallinischer Limonit nichts anderes ist als Goethit; daher sind die betreffenden Analysen auch dort eingereiht worden.

Härte. Brauner Glaskopf und kompakte faserig gebaute Limonite haben eine Härte von 5 und manchmal etwas über 5, aber nur in frischem Zustande; die Härte aller anderen Spielarten des Limonits schwankt zwischen 5 und 1.

Spezifische Wärme (entnommen der Zusammenstellung von K. Schulz).¹⁾
Nach J. Joly²⁾ (Kondensationsmethode):

c = mittlere spezifische Wärme.

	c aus den einzelnen Ver- suchen berechnet	Mittelwert von c angegeben von J Joly	zwischen
Brauneisen, strahlig, braun	0,22632	0,2263	13,3 und 100°
„ pseudomorph nach Pyrit	0,22155	0,2215	13,6 und 100°

Nach R. Ulrich³⁾ (Mischungsmethode):

Brauneisenstein aus Siegen $c = 0,2235$ zwischen 17—23° und 98°.

Mittelwert aus 5 Versuchen.

Nach J. Beijerinck⁴⁾ Nichtleiter der Elektrizität.

B. Kosmann⁵⁾ fand, daß neben Eisenglanz auch Brauneisenerze vom Harteberg bei Frankenstein in Schlesien magnetisch sind. Um zu beweisen, daß nicht etwa ein Magnetitgehalt des Erzes den Magnetismus verursacht habe, wurde eines dieser Erze quantitativ analysiert. Das Erz erwies sich als sehr eisenarm, aber frei von Magnetit (anal. Moscheles):

	1.	2.	3.
MgO	—	0,02	0,02
CuO	—	0,03	0,03
(Co, Ni)O	0,04	—	0,04
Al ₂ O ₃	15,81	1,30	17,10
Fe ₂ O ₃	32,00	0,20	32,20
Cr ₂ O ₃	—	0,41	0,41
MnO ₂	2,00	—	2,00
SiO ₂	4,99	31,95	36,94
H ₂ O bei 150°	8,01	—	} 10,41
Glühverlust	2,40	—	
			99,16

1. In HCl löslicher Teil.
2. In HCl unlöslicher Teil.
3. Gesamtmenge.

Vgl. auch die Untersuchungen von Wilkens und Nitze.⁶⁾

Radioaktiver Limonit wurde von E. Puseddu und A. Marini⁷⁾ aus der Kupfermine von Bena de Padru in Sardinien beschrieben, der eine Entladung von 0,340 Volt, seine Gangart eine solche von 0,267 Volt zeigte. Die Ursache der Aktivität kann wohl nur in Verunreinigungen zu suchen sein.

¹⁾ K. Schulz, Fortschritte der Mineralogie etc. Jena **2**, 259 (1912).

²⁾ J. Joly, Proc. Roy. Soc. London **41**, 250 (1887).

³⁾ R. Ulrich: E. Wollny, Forschung a. d. Gebiete der Agrikultur, Phys. **17**, 1 (1894).

⁴⁾ J. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 455 (1897).

⁵⁾ B. Kosmann, Z. Dtsch. geol. Ges. **45**, 335, 508 (1893).

⁶⁾ Wilkens u. Nitze, Transact. Am. Inst. Mining. Eng. **26**, 351 (1896).

⁷⁾ E. Puseddu u. A. Marini, Annali Chim. Appl. **13**, 34 nach Chem. ZB. 1923, III, 995.

Künstliche Darstellung.

Trotz zahlreicher Bemühungen ist es bis jetzt nicht gelungen, einen Körper künstlich darzustellen, der auch in seinem Gefüge einen dichten oder faserigen Limonit darstellen würde. Wohl aber sind die verschieden gefärbten, gefällten und verschieden behandelten Eisenhydroxydniederschläge, wie sie bereits S. 717 ff. beschrieben wurden, chemisch vollkommen den Absätzen der See-Erze, Quellerze, Sumpferze usw. vergleichbar, die eben nichts anderes sind als mehr oder weniger eingetrockneter, unreiner, gealterter Ferrihydroxydniederschlag.

Die Hydroxyde, die zum Zwecke der Limonitsynthese dargestellt wurden, erwiesen sich stets verschieden zusammengesetzt und es sollen hier nur einige wenige dieser Versuche, die alle geringe Bedeutung haben, erwähnt werden, da alle Versuche, die für die Kenntnis der Zusammensetzung des Limonits wichtig sind, bereits beim Wassergehalt, S. 717 ff., angeführt wurden. Lefort¹⁾ hat ein Hydroxyd der Grothschen Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten;²⁾ das gleiche Hydrat erhielten gleich zusammengesetzte Körper durch Aufbewahrung eines gefällten Hydroxyds der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch zweijähriges Liegenlassen unter Wasser, das dabei angeblich kristallinisch wurde. Andere Angaben, kristallinische Hydrate erhalten zu haben, erwiesen sich, wie J. M. van Bemmelen anführt, als irrtümlich und sei auf diese hier gar nicht eingegangen.

Einige neuere Angaben über künstliche Ferrihydroxyde seien hier gemacht, ohne im mindesten den großen Stoff vollständig darstellen zu wollen.

H. B. Weiser³⁾ hat in neuester Zeit die Eigenschaften des gefällten Ferrihydroxyds untersucht. Es wurde nur ein einziges definiertes, kristallinisches Hydrat festgestellt, das aus dem Natriumferrit durch Einwirkung von H_2O bei Zimmertemperatur entsteht. Die Eigenschaften der verschiedenen kolloiden Ferrihydroxyde sind verschieden, je nach der Stärke der Hydratation und verschiedenen Größe der Teilchen. Salze und Säuren mit mehrwertigen Anionen fällen das Kolloid auch in sehr starker Verdünnung rasch gelatinös aus; Salze, deren beide Ionen aber einwertig sind, erzeugen dieselben Niederschläge nur bei höheren Konzentrationen.

Die Menge des im Hydrogel des Eisenoxyds vorhandenen gebundenen Wassers bestimmten H. W. Foote und Blair Saxton.⁴⁾ Sie fanden, daß anorganische Hydrogele nach Gefrierversuchen im Dilatometer Wasser in dreifacher Weise enthalten: 1. Freies Wasser, das bei Herabsetzen der Temperatur auf wenig unter 0° scharf gefriert; 2. kapillar gebundenes Wasser, das bei abfallender Temperatur allmählich gefriert und 3. chemisch gebundenes Wasser, das überhaupt nicht gefriert. Bei durch 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitztem Eisenoxydhydrogel wurden 21,3% gebundenes H_2O , nach Erhitzung in der Dauer von 3 Tagen 5,62% H_2O und nach Erhitzen von 12 Tagen 9,34% gebundenes H_2O gefunden. Diesen Werten entsprechen die Formeln:

¹⁾ Lefort, Journ. Pharm. u. Chem. **20**, 241 (1850).

²⁾ Wittstein, Vierteljahrsschrift für Pharmazie 1853, 275.

³⁾ H. B. Weiser, Journ. of phys. Chem. **24**, 277 (1920) nach Chem. ZB. 1921, I, 237; vgl. auch H. B. Weiser u. H. O. Nicholas, Journ. of phys. Chem. **25**, 742 (1921); Chem. ZB. 1922, I, 1258.

⁴⁾ H. W. Foote und Blair Saxton, Am. Journ. Chem. Soc. **39**, 1103 (1917); Chem. ZB. 1917, I, 258.

Fe_2O_3 2,4 H_2O ; Fe_2O_3 0,53 H_2O und Fe_2O_3 1,4 H_2O . Das Kapillarwasser betrug für frisch gefälltes Ferrihydroxyd 45%, nach 24 stündigem Erhitzen 21,5% und nach längerem Erhitzen 33,6%.

Beim Ausflocken von Eisenhydroxydsol durch Natriumsulfat fanden H. R. Kruyt u. Jac. van der Spek¹⁾ eine positive Wärmetönung von 2 g-cal für 1 g Fe_2O_3 . Nach ihnen ist das Fe_2O_3 -Sol ein Emulsoid.

Über die Volumänderung beim Ausflocken siehe Linder und Picton.²⁾

Ferrihydroxyd wirkt nach Untersuchungen A. Brauns³⁾ erhöhend auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von Wasser, während zahlreiche andere Suspensionen sie nicht beeinflussen.

Nach Wo. Ostwald u. K. Müндler⁴⁾ beträgt die Quellungskonstante für Eisenhydroxyd 1,5.

Über die Beschaffenheit von Eisenoxydsolen siehe die neuesten Untersuchungen von W. Pauli und J. Matula,⁵⁾ M. Neidle und J. N. Crombie.⁶⁾ Über Adsorptionerscheinungen u. a. W. Leiningen.⁷⁾

M. Neidle⁸⁾ untersuchte die Haltbarkeit von Eisenhydroxydsolen und stellte u. a. fest, welche kleinste Mengen von Kaliumsulfat zur vollständigen Ausflockung des Geles nötig sind.

Über den osmotischen Druck des kolloiden Eisenhydroxyds siehe bei F. van der Feen.⁹⁾

Negatives kolloides Eisenhydroxyd nach F. Powis.¹⁰⁾ Wenn man Natriumhydroxyd in Eisenhydroxydsol gießt, tritt Ausflockung ein, wenn man aber das Sol in NaOH-Lösung bringt, tritt diese nicht ein und dabei erfolgt Umladung. Dieses negative Sol wird durch Dialyse im Gegensatz zum positiven ausgeflockt. In richtigen Mengen gemischt, tritt gegenseitige Ausfällung ein. Nach R. E. Liesegang (im Referat zur Arbeit F. Powis) erhält man beim langen Stehenlassen des Mischsoles auf der Glaswand einen Belag, der durch goldigen Glanz und seine Struktur an Tigerauge erinnert.

Über Eisenhydroxydsol siehe auch J. G. Ufer,¹¹⁾ T. Cohen,¹²⁾ W. Pauli und J. Matula.¹³⁾

Neubildungen von Limonit.

Diese sind ungemein häufig zu beobachten und sind eigentlich nichts anderes als die Bildung von Quellerzen usw., die eben an zahllosen Stellen in nicht unbedeutenden, aber technisch natürlich wertlosen Mengen vor sich geht. In Eisenerzgruben, in Teichen, Wasserleitungen und Kanälen sind solche Bildungen ungemein häufig.

¹⁾ H. R. Kruyt u. Jac. van der Spek, Koll. Z. **24**, 144 (1919).

²⁾ Linder u. Picton, Am. Journ. Chem. Soc. London **67**, 71 (1895).

³⁾ A. Brauns, Am. Journ. Chem. Soc. **40**, 1168 (1918).

⁴⁾ W. Ostwald und K. Müндler, Koll.-Z. **24**, 23 (1919).

⁵⁾ W. Pauli und J. Matula, Koll.-Z. **21**, 49 (1917).

⁶⁾ M. Neidle und J. N. Crombie, Am. Journ. Chem. Soc. **38**, 2607 (1916).

⁷⁾ W. Leiningen, Koll.-Z. **19**, 165 (1916).

⁸⁾ M. Neidle, Am. Journ. Chem. Soc. **39**, 2334 (1917).

⁹⁾ F. van der Feen, Chem. Weekblad **13**, 453 (1916).

¹⁰⁾ F. Powis, Am. Journ. Chem. Soc. London **107**, 818 (1915). Ref. Koll.-Z. **19**, 109 (1916).

¹¹⁾ J. G. Ufer, Koll. Z. **19**, 244 (1916).

¹²⁾ T. Cohen, Am. Journ. Chem. Soc. **36**, 19 (1914).

¹³⁾ W. Pauli u. J. Matula, Koll.-Z. **21**, 49 (1917).

Sich in der Grube neubildendes Eisenhydroxyd haben H. Leitmeier und M. Goldschlag¹⁾ in der Sideritgrube Schendlegg bei Payerbach in Niederösterreich beobachtet und untersucht. An den Wänden der Grube — wie dies in Eisenbergwerken stets der Fall ist —, die von Grubenwässern überrieselt waren, wurden schmierige kolloide Absätze samt dem Gestein mitgenommen, 4 Wochen in Zimmerluft trocknen gelassen. Es ergab sich konzentrisch schalige Struktur, braune Oberfläche, keine Spur einer Andeutung von kristallinem Habitus, 19,70% H₂O, bei 100° entwichen davon 8,16%. Nach 4 Jahren hatte die Bildung die Zusammensetzung der Analyse 40, S. 687. Das Mineral war dunkelbraun geworden und hatte oberflächlich metallischen Glanz bekommen, der früher gelbbraune Strich war dunkelbraun geworden, die Struktur u. d. M. war teilweise kristallin. Es zeigte sich beginnende Glaskopfbildung.

Eisenhydroxydniederschläge, die Limonitneubildungen sind, in Wasserleitungsproben als sog. Eisenrost hat J. C. Brown²⁾ untersucht und analysiert, und H. Molisch³⁾ hat in seinem Werk über die Eisenbakterien ausführlich auf diese wenig bekannten Untersuchungen hingewiesen. Die Inkrustation beginnt in kleinen Punkten, die schließlich zusammenfließen und eine Schicht von ziemlicher Dicke bilden können. Eine Kruste, die in 5 Monaten in einer Wasserleitungsröhre entstanden war, frei von Eisenbakterien, ergab I.

I	II
MgO Spur	MgO 13,74
CaO 2,06	CaO 1,67
FeO 9,17	Mn ₂ O ₃ 5,98
Fe ₂ O ₃ 57,95	Fe ₂ O ₃ 42,23
SO ₃ 1,43	Mn ₃ O ₄ 9,58
S Spur	Sulfate Spuren
Feuchtigkeit 2,62	Glühverlust 26,80
Glühverlust 24,19	100,00
Unlöslich in HCl. 2,58	
100,00	

Also eine Zusammensetzung vollkommen der eines unreinen Limonits gleichend.

Eine Lage dunklen Schleimes in einem Wasserleitungsrohr ergab die Zusammensetzung unter II.

H. Molisch macht noch zahlreiche andere Angaben über derartige Rostbildungen.

Entstehung und Vorkommen.

Limonit kann sich auf die verschiedenste Weise bilden, doch ist allen Bildungsweisen gemeinsam: Auflösung oder Zersetzung einer anderen Eisenverbindung und Wiederabsatz an gleicher Stelle oder verschieden weiter Transport. Die Limonitbildung ist ungemein verbreitet, denn er kann sich aus allen Wässern bilden, die Eisen enthalten und unter geringem Drucke

¹⁾ H. Leitmeier u. M. Goldschlag, ZB. Min. etc. 1917, 473.

²⁾ J. C. Brown, Deposits in pipes and other channels conveying potables water. The institution of civil engineers. Paper No. 3453 (private) London (1903—1904).

³⁾ H. Molisch, Die Eisenbakterien. Jena 1910, 69.

stehen, nur aus CO_2 -reichen Wässern und bei hohem Druck wird sich das Carbonat bilden. Seine Bildungstemperatur ist niedrig. Limonit ist Zersetzungsprodukt aller eisenhaltigen Mineralien, von den schwer löslichen Silicaten herab über die leichter löslichen Carbonate bis zu den leicht löslichen Sulfaten. Vgl. bei Verbreitung des Eisens, S. 560. Er bildet sich bei der Zersetzung aller Gesteine, die Fe-haltig sind und das sind fast alle Gesteine. Dem Petrographen ist er bekannt in jedem Dünnschliff eines in Zersetzung begriffenen Gesteins. Diese Bildung ist die verbreitetste, zum mindesten numerisch häufigste. Tritt er als Zersetzungsprodukt von Eisenerzen (Pyrit und andere Fe-haltige Sulfide, Siderit, Silicat) in größeren Mengen auf, so liefert er den Eisernen Hut, die Oxydationszone der Eisenerzlagertstätten. Werden Lösungen von anderen Eisenerzen transportiert, kann aus zur Ruhe kommenden Gewässern die sedimentäre Bildung von Limonitlagertstätten erfolgen. Aber auch metasomatische Limonitlagertstätten sind bekannt geworden. Im folgenden sind einige wichtigere dieser verschiedenen Arten der Limonitbildung beschrieben, ohne auf Vollständigkeit den geringsten Anspruch zu erheben und ohne tiefer auf die Lagerungsverhältnisse selbst einzugehen, was den Büchern über Lagerstättenlehre vorbehalten bleibt.

Sehr häufig bildet der Limonit Pseudomorphosen nach anderen Mineralien; außer der häufigsten nach Pyrit und Siderit sind solche beschrieben worden nach Markasit [z. B. aus dem fränkischen Jura von H. Laubmann,¹⁾ von Richards Co., Wisconsin, von H. B. North,²⁾ von Ljadawa, Kreis Mohilew, Rußland, von N. Watistsch,³⁾ aus Markkirch im Elsaß von L. Dürr⁴⁾]; nach Kupferkies [aus Granby, Missouri, A. F. Rogers⁵⁾]; nach Anhydrit und Diabantit [von Westfield, New. Hampshire Co., von B. V. Emerson⁶⁾]; nach Cerussit [aus Bunker Hill, Burke, Idaho, von A. F. Roger⁶⁾]; nach Copiapit [aus San Jose, Kalifornien, durch A. F. Rogers⁵⁾]; Verdrängungspseudomorphosen von Quarz [aus den Teichen von Kallwang in Steiermark, beschrieben von E. Döll⁷⁾]. Dann Umwandlungen von Zweigen [z. B. Voltzia nach F. Katzer,⁸⁾ auch P. v. Tschirwinsky⁹⁾], ebenso Muscheln usw.

Durch Umwandlung aus Eisensulfid hervorgegangene Limonite enthalten häufig einen mehr oder minder großen Gehalt an SO_3 , darauf hat u. a. J. v. Roth¹⁰⁾ aufmerksam gemacht. Die Verwitterung der Kiese beginnt zuerst an der Oberfläche durch Mattwerden der glänzenden Flächen. Häufig befindet sich bei diesen Pseudomorphosen noch ein Kern von unzersetztem Kies.

Ludwig fand im Limonit aus Pyrit des russ. Produktuskalkes 4,4 bis 5,6% SO_3 . E. Cohen¹¹⁾ hat eine Pseudomorphose von Limonit nach Markasit

¹⁾ H. Laubmann, N. JB. Min. etc. 1921, 33.

²⁾ H. B. North, Am. Journ. **35**, 270 (1913).

³⁾ N. Watistsch, Ann. geol. min. Rußl. **12**, 16 (1909); N. JB. Min. etc. 1910, I, 170.

⁴⁾ L. Dürr, Mitteil. geol. Landes-Anst. Elsaß-Lothringen **6**, 183 (1907); N. JB. Min. etc. 1909, I, 21.

⁵⁾ A. F. Rogers, Proc. Am. phil. Soc. **49**, 17 (1910); N. JB. Min. etc. 1912, I, 7.

⁶⁾ B. V. Emerson, Am. Journ. **42**, 233 (1916).

⁷⁾ E. Döll, Verh. k. k. geol. R.A. 1903, 316.

⁸⁾ F. Katzer, Eisenerzlager Bosniens, S. 232.

⁹⁾ P. v. Tschirwinsky, N. JB. Min. etc. 1905, II, 199.

¹⁰⁾ J. v. Roth, Chem. Geologie. Berlin 1879, I, 102.

¹¹⁾ E. Cohen, Sitzber. des naturw. Ver. für Neuvorpommern 1886.

aus der Kreide von Arcona bei Rügen (vgl. An. 75, S. 690) beschrieben. Es liegt nicht reiner Limonit vor, sondern ein Gemenge von 9,88% Kieselsäure, 11,93% Copiapit (Zusammensetzung als $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) und 78,19% Limonit, dem entsprechen: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \dots 70,56$, $\text{SiO}_2 \dots 9,88$, $\text{SO}_3 \dots 4,57$, Wasser $\dots 14,99$.

In Pennsylvanien liegen nach F. Prime¹⁾ die Limonite auf dem Damourit-schiefer oder sind in seinen höchsten Schichten eingelagert. Sie stammen aber nach F. Prime aus dem Gehalt an Schwefelkies in den darüber lagernden Kalken. Durch Oxydation entstand lösliches Eisencarbonat und Gips, wobei das Eisen sich sofort absetzt, sowie die obere Grenze der Schiefer von den Wässern erreicht wird, die sich im zerklüfteten Kalke leicht bewegen können. Dafür spricht das in der Nähe festgestellte gelegentliche Auftreten von Gips, und das an manchen Stellen beobachtete Vorkommen des Eisens in der Carbonatform und die nie fehlenden Spuren von Schwefel im Limonit, der ab und zu so reichlich wird, daß in einer Analyse (von der Hütte Katahdin) 3,10 H_2SO_4 , vgl. An. 52, S. 688, gefunden werden konnten.

E. Cohen hebt wohl mit Recht hervor, daß SO_3 -Gehalt in den aus Kiesen entstandenen Limoniten häufiger sein dürfte als aus den Analysenergebnissen (namentlich den alten!) gefolgert werden kann, der auf Anwesenheit von basischen Eisenoxysulfaten zurückzuführen ist. Aus der Untersuchung E. Cohens an den Pseudomorphosen nach Markasit von Arcona geht hervor, daß ein großer Teil des entstandenen Umwandlungsprodukts fortgeführt worden ist und augenscheinlich das Material für gelbbraune Adern liefert, die sich von solchen Pseudomorphosen aus in die benachbarte Kreide verästeln. Da dieses fortgeführte Umwandlungsprodukt schwefelsaures Eisenoxydul gewesen sein wird, so prüfte E. Cohen die Wirkung von Ferrosulfat auf Kreide. Eine fast konzentrierte FeSO_4 -Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Flasche auf Kreidepulver unter gelegentlichem Schütteln einwirken gelassen. Nach 4 Wochen hatte sich reichlich Eisenhydroxyd gebildet, während die abfiltrierte Lösung einen mäßigen Kalkgehalt ergab. Als der Rückstand mit Essigsäure aufgelöst wurde, erwies er sich als reich an Gipskriställchen. Auch bei einer genauen Prüfung der gesamten Pseudomorphosen wurden in Höhlungen an der Oberfläche kleine Gipstafelchen gefunden. Leider fehlen in E. Cohens Arbeit zahlenmäßige Angaben.

A. Pelikan²⁾ beschrieb einen faserigen stalaktitischen Brauneisenstein von Ouro Preto in Brasilien, der außen mit einer Rinde von Roteisen überzogen ist, welches letzteres als eine direkte Bildung angesehen werden muß. Das Dünnschliffbild ergab vorstehende Anordnung (Fig. 52).

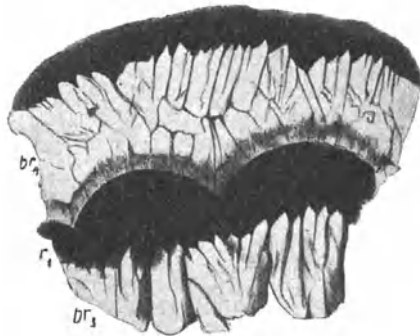


Fig. 52. Nach A. Pelikan.

¹⁾ F. Prime, Am. Journ. [3] 9, 433. Nach Jahresber. über die Fortschritte der Chemie etc. 1875, 1267.

²⁾ A. Pelikan, Tsch. min. Mit. 14, 7 (1895).

Im Zentrum br_1 eine lockere, faserige Bildung von Limonit; dann br_2 regelmäßige, genau radial dicht aneinanderstehende Fasern von Limonit, die sich nur nach der Längsrichtung gesetzmäßig anordnen, so daß im Schliff manche Fasern parallel zu (100), andere (die im Bilde dunkler erscheinenden) nach (010) getroffen sind.

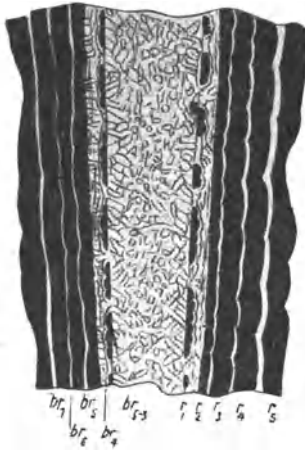


Fig. 53. Nach A. Pelikan.

br_3 ganz ähnlich br_1 ; hier enden die Fasern wie Fig. 53 bei stärkerer Vergrößerung zeigt in scharf begrenzte Spitzen und Zacken, die A. Pelikan als Kristallenden betrachtet. Das darauffolgende Roteisen r_1 besteht, wie der in Fig. 54 wiedergegebene Längsschnitt durch einen Stalaktiten ebenfalls zeigt, aus einzelnen isolierten Partien traubig-nierenförmiger Aggregate aus Fasern, die mit ihrer Längsausdehnung radial gestellt sind. Die Richtung der Fasern steht senkrecht zur c -Achse. Fig. 55 läßt erkennen, daß diese Roteisenhäufchen mit scharfen Konturen nach außen gegen Limonit br_4 abschließen. Dieser br_4 beginnt mit dicht anschließenden feinen, auf den Begrenzungslinien des r_1 senkrecht stehenden Fasern. Nach außen zu erscheint br_4 als eine Druse, deren Kristalle in das darüberliegende Roteisenerz r_2 hineinragen. Dieser r_2 ist ähnlich beschaffen wie r_1 , bildet aber auf br_4 eine

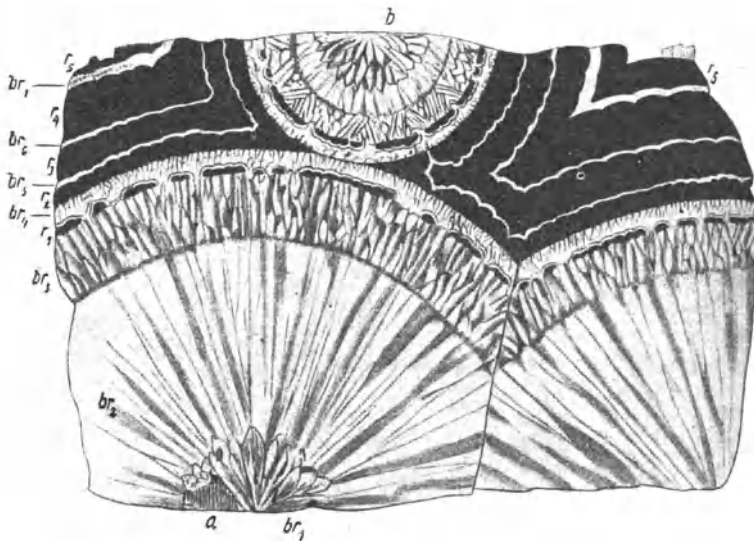


Fig. 54. Nach A. Pelikan.

zusammenhängende Schichte. br_5 entspricht der Struktur nach br_4 . An der Oberfläche der meisten Stalaktiten erkennt man schon mit freiem Auge Neigung des Roteisens zur Ausbildung traubig-nieriger Oberfläche. Aus der drusigen

Oberfläche von br_3 und br_4 , aus der Selbständigkeit und Gesetzmäßigkeit der traubig-nierigen Roteisenaggregate, aus der Abhängigkeit der Struktur der Schichten von br_4 und br_5 von der Roteisenunterlage, aus der Selbständigkeit von br_3 und br_4 in bezug auf die auflagernden Roteisenschichten und aus der auffallenden Regelmäßigkeit der Wiederkehr aller der genannten Schichten

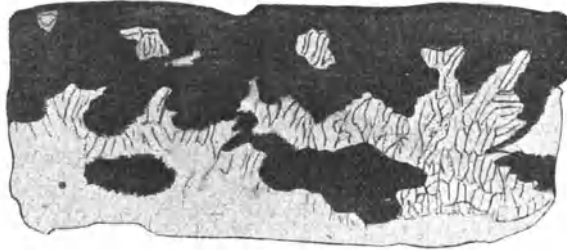


Fig. 55. Nach A. Pelikan.

schloß A. Pelikan, daß jede einzelne Schicht das Erzeugnis einer bestimmten Wachstumsperiode des ganzen Stückes sei. Es ist nirgends auch nur die Spur einer Volumverminderung festzustellen, die auf Umwandlung von Brauneisen in Roteisen schließen lassen könnte (Erhaltung der schmalen, ununterbrochenen Zonen von br_5 , br_6 , br_7). Der von A. Pelikan untersuchte Glaskopf von Nadabula, bei dem auch das Innere aus Brauneisen, das Äußere dagegen aus Roteisen besteht, verhält sich dagegen vollkommen anders. Das Roteisen dringt ganz unregelmäßig in das Brauneisen ein, wobei oft einzelne Partien des letzteren von der Hauptmasse abgetrennt werden und nur wie Inseln mitten im Roteisen liegen und auch das Umgekehrte zu beobachten ist. Doch besteht dabei, wie die Durchsicht mehrerer Schlitze zeigte, stets ein Zusammenhang, der nur im einzelnen Schnitt durch das ganze Erz aus naheliegenden Gründen nicht stets zu sehen ist. Dabei ist niemals Abhängigkeit der Strukturverhältnisse des Brauneisens vom Roteisen wahrzunehmen, auch ist keine Spur einer Rekurrenz der verschiedenen Zonen zu finden. Dieses Erz stellt ein in Umwandlung zu Roteisen begriffenes braunes Glaskopf dar.

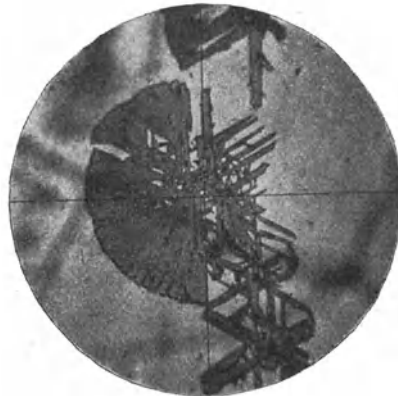


Fig. 56. Nach O. Mügge.

Zusammen mit kristallinen Eisenoxyden und -hydroxyden finden sich im Glimmer Eisenhydrogele, die O. Mügge¹⁾ untersucht hat, in Form von kreisrunden, oft ineinanderfließenden Scheibchen von ziegelroter, hellgelber oder auch bräunlichgrauer Färbung mit einem Durchmesser von etwa 0,03 mm. Sie sind oft strukturlos und isotrop. Oft aber auch sind sie aus verschiedenen Zonen

¹⁾ O. Mügge, N. JB. Min. etc. 1916, I, 63.

oder Fasern bestehend und namentlich die Fasern sind doppelbrechend c parallel der Längsrichtung. Bei den nur aus kristallinen Fasern gebauten Scheibchen fehlen öfter einzelne Sektoren, und je mehr die Fasern gröber werden, macht sich eine Anordnung zu regelmäßigen Verwachsungen mit dem Glimmer geltend (siehe Goethit, S. 679), unter Bildung sechs- oder zwölfstrahliger Sterne. Oft zeigt ein Teil des früheren Scheibchens noch kreisförmigen Umriß und sphärolithischen Bau, während der andere Teil einen regelmäßigen Stern bildet (Fig. 56).

Es liegt eine Umwandlung von Limonit in Goethit vor. Das Eisenhydroxydgel erscheint in noch größeren Mengen in unregelmäßig begrenzten Partien von faserigstrahligem Bau, die an Chalcedon erinnern. Daneben kommen aber auch deutliche — überall bekannte — Umwandlungen kristallisierten Oxyds und des Goethits in das Gel vor. An einigen Stellen konnte O. Mügge auch die Umwandlung des Gels in kristallines Anhydrid, also in Hämatit feststellen.

Limonit-Lagerstätten.

Die wichtigsten Limonite, die sich aus dem Siderit gebildet haben, sind die des Sieger Landes. Teile des Limonits sind auch aus dem dort vorkommenden Eisenglanz entstanden. Oft ist die Oxydationszone sehr dünn und nur eine schmale Limonitoberflächenzone vorhanden; dann wieder geht die Umwandlung des Siderits in den Limonit in große Tiefen.

Nach K. A. Redlich¹⁾ war das primäre Erz, aus dem der Limonit des Brandberges bei Leoben entstanden ist, Siderit. Der tonigerdige Limonit dieser Lagerstätte ist vergesellschaftet mit: Wad,²⁾ Manganit,³⁾ Halloysit,⁴⁾ Apatit,⁴⁾ Variscit,⁴⁾ Bořickit,⁴⁾ Diadochit,⁴⁾ Fasergips, Aragonit, Azurit, Malachit, die als Zersetzungsprodukte anzusehen sind und als primär anzusprechend: Ankerit, Siderit, Schwefel und Kupferkies.

Bei Werfen in Salzburg treten an der Grenze der Werfnerschiefer und des überlagernden Dolomits (Gutensteiner Horizont) Limonite auf, die stellenweise Kerne von braunem Siderit enthalten, die zusammen mit Siderit, Kupferkies, Pyrit, Zinnober vorkommen. Nach K. A. Redlich⁵⁾ beweist Vorkommen und Paragenesis, daß der Limonit aus Siderit hervorgegangen ist und daß dieses Vorkommen ein Glied der Kupferkies-Sideritlagerstätten der Ostalpen ist, die vom Archäicum bis zur mittleren Trias sich lagerähnlich in die Schichten einschieben und bald als Kupfer-, bald als Eisenlager abgebaut werden, zu denen auch der steirische Erzberg gehört.

Die Eisenerze des Soonwald im Hunsrück, die sogenannten Soonwald-erze, treten in verschiedener Ausbildungsform auf.⁶⁾ Hauptsächlich oft sehr große Blöcke mit bis zu 1 cm starker Schicht von schwarzem Glaskopf, die der Hauptsache nach aus strukturlosem, kompaktem oder lockerem gelben bis braunem Limonit bestehen. Sie tragen oft Spuren von schieferiger Struktur oder körniges Gefüge der liegenden Grauwacken, die in unveränderte schieferige

¹⁾ K. A. Redlich, Z. prakt. Geol. **18**, 258 (1910).

²⁾ V. v. Zepharovich-Becke, Min. Lexikon Österreich, Bd. I—III. — E. Hatle, Mineralien der Steiermark.

³⁾ F. Cornu bei K. A. Redlich, l. c.

⁴⁾ R. Helmhacker, Tsch. min. Mit. **2**, 229 (1880).

⁵⁾ K. A. Redlich, Z. prakt. Geol. **18**, 259 (1910).

⁶⁾ K. von Bülow, Z. prakt. Geol. **31**, 55 (1923).

oder körnige Gesteinspartien übergehen. Dann kommen unregelmäßige Knollen von schaligem Aufbau mit porösem, rotgelbem Brauneisensteinkern, die Ähnlichkeit mit rezenten Raseneisensteinbildungen besitzen. Daneben kommen nebst dunklen Manganerzsteinen in Brauneisen umgewandelte Ton- und Grauwackenschieferbruchstücke vor, die als Gangbreccie gedeutet werden. A. Vierschilling¹⁾ hält das Hunsrückerz für eine Oberflächenbildung ohne Zufuhr von unten. Das Muttergestein der Erze ist nach ihm die eluviale Verwitterungsrinde unterdevonischer Schiefer. Die Soonwaldeisenerze aber hält A. Vierschilling durch nachträgliche Eisenzufuhr aus eluvialen Mineralquellen für umgewandelte Cyrenenmergel. K. von Bülow²⁾ hingegen hält die Erklärung gegeben durch die rezente Bildung des eluvialen Verwitterungsbodens unterdevonischer Schichten, sowie der in ihm enthaltenen Hunsrücker Eisenerze. Dieser Hunsrücker Schiefer enthält 5—8% Fe_2O_3 und FeO . Verwittert zerfällt er zu einer hellen, lockeren lehmigen Masse, in der der Quarz erhalten blieb. Auf den ebenen Flächen der Hochebene hält sich diese Verwitterungsrinde und erreicht mehrere Meter Mächtigkeit. An den flachen Abhängen und im Talbeginn werden die feinsten tonigen Bestandteile fortgeführt und in Senkungen zu Lehmlagern angehäuft. Die oberflächlich hellen Lehme werden im Innern intensiv rot (etwa 1—1½ m unter der Oberfläche). In diesem Lehm liegen Bruchstücke des Eisenerzes. Im verwitternden Gestein werden die Alkalien fortgeführt, das als Carbonat gelöste, leicht oxydierbare Eisen wird als Hydrat in Gelform ausgefällt. Zonenförmig den Klüften und Rissen parallel laufende rote Streifen deuten auf periodische Ausfällungen aus eingedrungenen Solen. Die Bleichung des Gesteins, Imprägnation mit Lösungen und Fällung als Oxyhydrat, ergeben schließlich einen durch Limonit angereicherten Schiefer, mit z. T. erhaltener Struktur. Daneben in Hohlräumen bildet sich in größeren Mengen Gel und Glaskopf. Im Vorkommen von „Neufund“ bei Argenthal finden sich alle diese Verwitterungstypen, wonach K. von Bülow auf analoge Entstehung der dortigen Hunsrücker Erze und Soonwalderze schloß. Die Bildung des Eluvialbodens reicht nach A. Leppla³⁾ bis ins Tertiär zurück. Die rote Farbe der liegenden Teile hat sich im Tertiär bei wärmerem Klima gebildet. K. von Bülow verlegt diese Bildungen ins Jungtertiär. Hunsrückererze und Soonwalderze sind nach ihm als ursprünglich gleichwertige Bildungen und als metathetisch deszendente Verwitterungslagerstätten auf unterdevonischem Schiefer aufzufassen. Während aber die Hunsrückererze seit ihrer Bildung im Eluvialboden ziemlich an gleichen Stellen blieben, sind die Soonwaldeisenerze mit ihrem Muttergestein als Schlammströme ins Tal geführt worden und entgingen an manchen Stellen in Mulden im Hange der Abtragung und sind dann von Schuttmassen bedeckt.

K. von Bülows Ansicht hat entschieden mehr Wahrscheinlichkeit für sich als die A. Vierschillings, der zu seiner Erklärung rein hypothetische Mineralquellen als Erzbringer annehmen muß.

Vorkommen, die man zu den sogenannten Trümmerlagerstätten rechnet, sind das Lager von Salzgitter⁴⁾ in Braunschweig, das dem Neocom zu-

¹⁾ A. Vierschilling, Die Eisen- und Manganlagerstätten im Hunsrück und im Soonwald. Z. prakt. Geol. 18, 393 (1910). Ausführliche Literaturbesprechung.

²⁾ K. von Bülow, l. c.

³⁾ A. Leppla, Hunsrückführer. Trier 1914, 18.

⁴⁾ Vgl. M. Neumayr, Z. Dtsch. geol. Ges. 1886, 637. — H. Schröder, Erläuterungen zu Blatt Harzburg 1908. — G. Einecke und W. Köhler, Archiv f. Lagerstättenforschung 1910, Heft 1.

gerechnet wird und als Erz Konglomerate enthält, deren Limonit Gerölle von kleinsten Dimensionen bis Kopfgröße erreichen. Das Bindemittel ist eisen-schüssiger, kalkhaltiger, oft mergeliger Ton. Das Lager enthält Phosphoritknollen. Genetisch wird es für ein Basalkonglomerat gehalten und gilt als Brandungs-bildung des Neocommeeres, dessen Eisenanteil aus den Ablagerungen des Jura hergeleitet wird. An manchen Stellen finden sich Oolithe, deren Bildung so erklärt wird, daß das ursprüngliche Eisenmineral vollständig — teilweise wohl durch Auflösung — zerkleinert wurde zu einem Schlamm, aus dem sich dann Oolithe gebildet haben.

Oolithe fehlen dem sogenannten Vorkommen von Peine,¹⁾ das bei Groß-Bülten und Adenstedt am besten ausgebildet ist und in dessen Limonitkonglomeraten ebenfalls Phosphorit auftritt und das dem untersten Neocom angehört. Da Fossilien gefunden wurden, die dem Gault angehören, werden in dieser Formation die primären Erze angenommen.

Über die lateritischen Limonitbildungen, die 2 Meilen westlich von Hwéka gegen Haungpa in Upper Birma an den Westhängen eines Serpentinegebietes gegen den Uru breite Terrassen bilden (vgl. An. 46, S. 687) äußerte A. W. G. Bleeck²⁾ die Ansicht, daß man diese Bildungen wegen des geringen Kieselsäuregehaltes nicht einfach als Laterit erklären kann, sondern daß es sich um Eisenhydroxydausscheidung aus lakustren Gewässern handelt. F. R. Mallet erklärt nach A. W. G. Bleeck ähnliche Gebilde dadurch, daß beim Verfaulen der Pflanzen dem Eisenoxyd des Bodens Sauerstoff entzogen wird und Eisenoxydul entsteht, das sich mit der bei der Pflanzenverwesung entstehenden Kohlensäure zu Fe-Carbonat umbildet, das bei Gegenwart von CO₂ im Wasser nun seinerseits löslich ist. Wo sich dieses Wasser dann ansammelt (Sumpf, Seen), zersetzt sich das lösliche Fe-Bicarbonat durch Luftsauerstoff, CO₂ entweicht, das gebildete Eisenoxydul oxydiert sich zu Eisenoxyd- bzw. -hydroxyd und fällt zu Boden, siehe bei Bohnerz S. 745 ff.

Neben den Roteisenerzen der Lahnmulde, die nach Ansicht der meisten Forscher — vor allem J. Ahlburg³⁾ — durch postvulkanische eisenreiche Quellen, als Nachwirkung der Eruption basischer Eruptivgesteine gebildet worden sind, traten auch Limonite auf, die Mangan enthalten. Sie sind gebunden an oberdevonische Massenkalksteine und dürften nach J. Ahlburg während der Miocänzeit entstanden sein. Ihr Primärerz scheint Siderit und Manganspat gewesen zu sein. In der Obermiocänzeit sind nach J. Ahlburg die Carbonate durch in die Tiefe sinkende sauerstoffreiche Tageswässer unter dem heutigen Grundwasserspiegel in Oxyde umgewandelt.

Die kupferhaltigen Limonitlagerstätten von Majdan Pek in Serbien sind nach B. A. Wendeborn,⁴⁾ wenn sie kleinere Nester in Kalkhohlräumen bilden, sekundäre, metasomatische Bildungen. Die größeren Limonitlagerstätten dieses Gebietes sind nach ihm Verwitterungsprodukte von Andesiten, Glimmerschiefer und Kieslinsen. Nach M. Lazarevič⁵⁾ sind beide Lagerstättentypen B. A. Wendeborns Umwandlungen früher vorhandener Pyritkörper und nur ganz untergeordnet metasomatischer Natur.

¹⁾ R. A. Brauns, Z. f. d. gesamte Naturw. Halle 1874, 280. — G. Einecke und W. Köhler, l. c.

²⁾ A. W. G. Bleeck, Z. prakt. Geol. 15, 350 (1907).

³⁾ J. Ahlburg, Z. prakt. Geol. 25, 49 (1917).

⁴⁾ B. A. Wendeborn, Z. prakt. Geol. 20, 266 (1912).

⁵⁾ M. Lazarevič, Z. prakt. Geol. 21, 475 (1913).

In den pliocänen, glaukonitischen Quarzsanden und Sandsteinen im belgischen Kempenlande treten auf große Erstreckung Brauneisenerze auf, die die oberen Teile der Hügel und Hochflächen bedecken. Nach K. Keilhack¹⁾ sind die Limonite aus dem im Sand enthaltenen, öfters phosphorhaltigen Glaukonit entstanden, indem bei der Verwitterung Eisen und Alkalien in Lösung gehen, abwärts sinken und das Eisen zum Teil bereits in den oberen Teilen der Sandsteine als Limonit ausgefällt wird, wobei der Sand teilweise verdrängt wird. Ein anderer Teil dringt tiefer und verkittet Sand zu Sandstein. Auch Raseneisensteine werden in diesem Gebiete durch Glaukonitzersetzung gebildet.

Über diese Vorkommen berichtete auch P. Krusch.²⁾

Ein schönes Beispiel metasomatischer Entstehung des Limonits aus Kalkstein beschrieb F. Katzer³⁾ vom unteren Drenovač südlich von Prijedor in Bosnien. Dort ist eine Gangkluft, von der die Vererzung ausgegangen ist

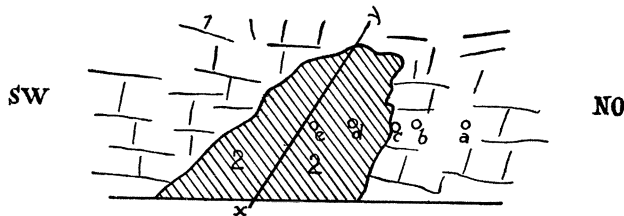


Fig. 57. Limonitvorkommen von Drenovač. 2 Limonit, 1 Kalkstein. a bis e gibt die Orte an, von denen die Analysenproben entnommen worden waren. Nach F. Katzer.

und die den Zufahrtsweg der Erzlösungen darstellt. Vorstehende Figur 57 gibt ein Bild der dort herrschenden Verhältnisse. Die Kluft x bis y enthält teilweise Siderit, Quarz und Baryt und in ihrer Nähe ist die Vererzung am vollkommensten. Fünf verschiedene Proben vom reinen Kalkstein (a), der Grenze (c) und des reinen Limonits (e) ergaben:

	a	b	c	d	e
MgO	2,12	3,06	3,12	0,46	? ⁴⁾
CaO	50,64	45,14	31,70	0,94	?
MnO	0,55	0,74	0,98	2,08	3,74
Al ₂ O ₃	—	0,44	0,78	0,96	?
Fe ₂ O ₃	1,68	6,39	17,60	74,68	67,30
SiO ₂	1,94	1,96	2,84	4,98	5,12
CO ₂	41,30	39,86	33,90	1,92	?
P	?	?	?	?	0,31
S	Spur	?	?	?	0,02
H ₂ O	0,86	2,12	4,75	12,81	11,36
Unbestimmter Rest, Ergänzung auf 100% . .	0,91	0,29	4,33	1,17	12,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

¹⁾ K. Keilhack, Glückauf 1918, Nr. 24; Z. prakt. Geol. 27, 99 (1919).

²⁾ P. Krusch, Z. prakt. Geol. 26, 56 (1918).

³⁾ F. Katzer, Die Eisenerzlagertstätten Bosniens usw. Wien 1910, 98.

⁴⁾ ? bedeutet: zwar vorhanden, aber nicht quantitativ bestimmt.

Der verhältnismäßig große Rest der Probe *e* ist höchstwahrscheinlich auf den quantitativ nicht untersuchten Barytgehalt zurückzuführen. Aus den Analysen geht hervor, daß die Grenze zwischen dem Erz und dem Kalkstein verhältnismäßig scharf ist, aber trotzdem ist der allmähliche Fortschritt der Vererzung sehr deutlich zu erkennen. In voller Übereinstimmung mit der chemischen Untersuchung der fünf Proben befindet sich die optische. Die schon durch ihre Färbung ausgezeichnete Gesteinspartie *b* zeigt makroskopisch die dunkelblaugraue Kalksteinmasse, durchsetzt von hell- bis dunkelrotbraunen Partien. Während Probe *a* zeigt, daß der ursprüngliche Calcit zum großen Teil mit feinem Calcit, reichlich tonige Substanz und kohlige Partikelchen enthaltend, durchsetzt ist, sind derartige zarte Klüftchen nur bei *b* durch Limonit ersetzt. Solche Klüftchen bergen oft noch Reste von Calcit, während von der Kluftwand aus infiltrierte Eisenhydroxyd die Zwischenräume anfüllt und sich auch zwischen die Körner des dichten Kalksteins eindringt. Aber F. Katzer konnte beobachten, daß gänzlich mit Limonit ausgefüllte Klüftchen wieder von ungemein zarten Calcitäderchen, die somit jünger sind, durchzogen sind. Probe *c* erscheint äußerlich echtem Brauneisen sehr ähnlich. An angeschliffener Fläche erkennt man, daß dieses Gestein aus bis nußgroßen eckigen Brocken besteht, die von Limonitanhäufungen umschlossen sind, so daß das Gestein einen breccienartigen Eindruck macht. Diese Erscheinung kann sekundär durch den Gebirgsdruck hervorgerufen sein. Das Dünnschliffbild ergibt Häufung von zahllosen, sich in dichten Bündeln scharenden und kreuzenden, zarten, mit Limonit erfüllten Klüftchen und Spalten. Die metasomatische Durchtränkung mit Eisenlösungen erfolgte also nicht nur auf größeren, sondern auch auf feinsten kapillaren Spältchen. Die relativ scharfe Grenze zwischen dem vererzten Kalkstein und dem Erze selbst dürfte nach F. Katzer auf den ursprünglich verschiedenen Grad der Durchtränkungsmöglichkeit des Gesteins zurückzuführen sein. Die Metasomatose besteht nach F. Katzers Untersuchungen wesentlich in einer Auflösung des Kalkcarbonats und seiner Ersetzung durch von den Lösungen zugeführtes Eisencarbonat und Eisenhydroxyd, die entsprechend durch in der Lösung mit enthaltene Stoffe (Sulfide, Baryt, Kieselsäure) verunreinigt sein können.

Weit großartiger, wenn auch lange nicht so klar, wie an dem ihrem Umfange nach viel kleineren Vorkommen des unteren Drenovač sind die Erscheinungen der Metasomatose, das Verhältnis der sideritischen Wurzelgänge zu den Limonitlagern am oberen Drenovačer Erzstock aufgeschlossen, die zu den größten und ergiebigsten des ganzen Gebietes gehören (vgl. Analysen, S. 697). Die unoxydierten Wurzelgänge sideritischer Natur konnte F. Katzer hier nirgends aufgeschlossen finden, doch deutet alles auf einen Zusammenhang mit den Lagerstätten des unteren Drenovač.

In ähnlicher Weise durch Analysen konnte F. Katzer die Limonitbildung der benachbarten Lagerstätte von Vukulja zeigen; auch hier ergab sich wieder die Umwandlung in Siderit, von der aus die Limonitisierung erfolgte.

Metasomatischer Entstehung sind u. a. auch die Limonite des Schafberges im Teutoburger Walde, wo der Zechsteinkalk durch eisenhaltige Lösungen, die nach der einen Ansicht ascendierend, nach der anderen aber mit den Tageswässern eindringen, in Limonit umgewandelt wurde.¹⁾

¹⁾ Literatur bei G. Einecke u. W. Köhler, Archiv f. Lagerstättenforschung 1, 335 ff. (1910).

Am Hüggel bei Osnabrück (zwischen Wesergebirge und Teutoburger Wald) wurde der Zechsteinkalk, der fast in seiner ganzen Mächtigkeit 30—40 m eisenhaltig ist, zuerst in Siderit und dann ein Teil dieses Siderites in Limonit umgewandelt.¹⁾

Bohnerze.

Die Bohnerze treten teils in Kalken (Fränkischer Jura, Schweizer Jura, Berri in Frankreich), teils in Laterit (Indien, Palembang auf Sumatra, Malakka usw.), eingebettet in braunem Letten, auf, und bilden oft große Massen von bedeutender Mächtigkeit.

Die Bohnerze wurden zuerst für vulkanische Bildungen angesehen und dann für Absätze kalter oder warmer Kohlensäure enthaltender Quellen gehalten. Gegen die Bildung durch solche Säuerlinge wandte sich C. Deffner,²⁾ der auch einige wichtige Einwände machte. Reine Eisensäuerlinge ohne Kalk sind nie in Kalkgebieten beobachtet worden, dann bilden solche kalte Eisensäuerlinge zuerst Eisenhydroxyd und dann je nach der Entfernung von der Quelle mehr CaCO_3 , während heiße Quellen zuerst CaCO_3 absetzen und dann erst geringe Mengen Eisenhydroxyd. Dann kann man an keiner einzigen heute tätigen Mineralquelle Bohnerzbildung beobachten. Bei den ehemaligen bohnerzbildenden Quellen hätten ihre Ablagerungen ausschließlich aus Bohnerzen bestehen müssen. Da die Bohnerze vollkommen kalkfrei sind, schloß C. Deffner, daß weder heiße noch kalte Quellen diese Bildungen verursacht haben. Einen Teil der Bohnerze deutete er als Pseudomorphosen nach Pyritknollen, gebildet im Tonschlamm tertiärer Seen, während ein anderer Teil durch Zusammenballen von Eisenhydroxyd entstanden sei, das in Buchten tropischer Meere direkt ausgeflockt worden sei. O. Fraas³⁾ denkt bei den süddeutschen Bohnerzen an eine Umbildung von Siderit und Pyrit des Jura-gebirges durch sehr lang andauernde Verwitterung, die vom Ende der Jurazeit bis in die späte Tertiärzeit gedauert haben soll und vielleicht an tropischen Küsten heute noch vor sich geht. Hier findet sich zum erstenmal ein Anklang an die Lateritbildung.

In neuester Zeit hat sich mit dem Problem der Bohnerzbildung A. Moos⁴⁾ sehr eingehend beschäftigt und alle bisherigen Angaben überprüft. Er stellt eine Anzahl Analysen von Kalken und deren Verwitterungsböden vergleichsweise zusammen (siehe Fig. 58). In ihnen ist die Verwitterung in der Richtung auf Bohnerzton vollkommen gegeben. Man braucht sich nur den Kalk noch weiter ausgelaugt zu denken, so unterscheidet sich das so entstehende Gebilde nur mehr durch den Humusgehalt vom Bohnerzton. Dieser Bohnerzton hat einen mittleren Fe_2O_3 -Gehalt von 12%, das Bohnerz selbst 65%. Nach F. W. Pfaff⁵⁾ war das Fe_2O_3 in kolloidem Zustande im Ton, wird durch Ca- und

¹⁾ Literatur bei G. Einecke u. W. Köhler, l. c.

²⁾ C. Deffner, Jahreshefte d. Ver. f. vaterländ. Naturkunde Württembergs 1859.

³⁾ O. Fraas, Geognostische Beschreibung von Württemberg, Baden und Hohenzollern 1882.

⁴⁾ A. Moos, Z. prakt. Geol. 29, 106 (1921).

⁵⁾ F. W. Pfaff, Z. prakt. Geol. 28, 170 (1920).

Mg-reiche Lösungen verdrängt und geht wieder in Lösung. Nach K. Weiger¹⁾ geht dann die Bildung der Bohnerze wie folgt vor sich: Um ein Sandkorn bilden sich schalenförmige Aggregate eisen- und wasserreichen Tonen (zwischen die sich ab und zu eine dunkle Manganschicht schaltet) und wachsen schließlich zur weichen Kugel. Solche Tone mit embryonaler Bohnerzbildung finden sich nach A. Moos in den Klüften der schwäbischen Alb. Nun reichert sich

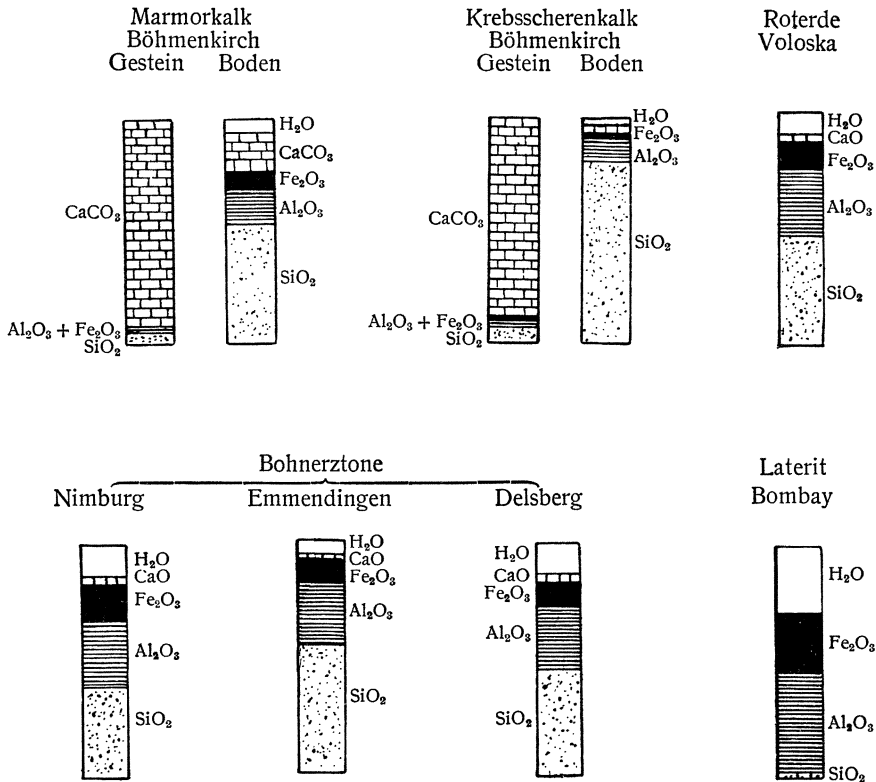


Fig. 58. Analysen von Kalken und deren Verwitterungsböden. Nach A. Moos.

das Gebilde an Eisen an, bis die schwarzen harten Kügelchen daraus werden, die später durch Brauneisen zu größeren Knollen zusammengebacken werden. Ähnlich hat diese Bildungen als Zersetzungsprodukt des unterliegenden Jurakalkes Rollier²⁾ für die Schweizer und M. Bräuhäuser³⁾ für die schwäbischen Vorkommen angenommen. Die Mengen des verwitterten Kalkes schätzt

¹⁾ K. Weiger, Jahresheft des Vereins für vaterländ. Naturkunde, Jahrgang 1908· zitiert nach A. Moos.

²⁾ Rollier, Vierteljahresschrift der naturforsch. Ges. Zürich 1905; zitiert nach A. Moos.

³⁾ M. Bräuhäuser, N. JB. Min. etc. Beilage-Bd. 19, 85 (1904).

A. Moos: Für die Bildung von 1 m Bohnerzton 20 m oberjurassischer Kalk, für 1 m mächtige Schicht von Bohnerz 120 m dicke Kalkschicht. K. Weiger nimmt, um geringere Mengen von Kalk in Betracht zu ziehen, eisenreichere Ausgangskalke an, die aber rein hypothetisch sind.

A. W. Stelzner¹⁾ hat sich auch für die Verwitterungshypothese der Kalksteine ausgesprochen und hat auf die Ähnlichkeit in der Art der Konkretionierung mit den Lößkindeln hingewiesen. Ebenso schloß sich R. Lepsius²⁾ dieser Ansicht an, während J. Walther³⁾ vulkanische Asche zur Erklärung der Bohnerzbildung heranzieht, die sich als eine vulkanische Wolke über Deutschland in der Eocänezeit verbreitete und durch den Wind in den Spalten der Kalkfelsen zusammengefeget wurde; hier verwitterte sie im tropischen Klima zu Laterit und ihr Fe-Gehalt sammelte sich zu bohnenförmigen Konkretionen, während der rote Laterit sich im gemäßigten Klima in den braunen Bohnerzton verwandelte. Daß Laterit mit dem Bohnerzton nicht völlig identisch sei, zeigten die Versuche von B. Fach,⁴⁾ nach denen zwei braune pliocäne Bohnerztone von Nimburg und Emmendingen in Salzsäure wenig, Roterde von Volosca und Neuguinea aber in Salzsäure fast vollkommen löslich war, während sich ein roter und ein weiß- bis hellvioletter alttertiärer Bohnerzton aus dem Schweizer Jura wie Laterit verhielt.

H. Stremme⁵⁾ hält die Bohnerze für Überreste tertiärer Verwitterungsrinden.

R. Lang⁶⁾ hat rezente Bohnerzbildungen auf Laterit in Indien und die Entstehung fossiler Bohnerze studiert. In Palembang auf Sumatra wurde folgendes Profil beobachtet:

1. Brauner lockerer, von zahlreichen Wurzelresten durchsetzter Boden mit viel Bohnerzkörnern 25 cm mächtig.
2. Etwas hellerer, brauner Lehm mit zahlreichen Bohnerzkörnern und Wurzelresten 30—35 cm mächtig.
3. Weißer und lilafarbener, schmutziger Laterit mit vereinzelt Wurzelfasern 60—80 cm mächtig.
4. Oben z. T. lilafarbener, darunter violettrot und rein weiß gefärbter Laterit mit erkennbarer Schichtung 120—130 cm mächtig.
5. Ziegelrotgefärbte Schicht 20—30 cm mächtig und schließlich
6. Graublauer bis grauschwarzer sandiger Ton bis etwa 250 cm mächtig. Nur in der Zone der Braunerdeverwitterung wurde das Bohnerz gefunden. Die Profile aus den bohnerzföhrnden Gebieten von Malakka sind fast völlig gleich. In der durch Laterit gebildeten Zone der Zersetzung fehlt stets das Bohnerz, er enthält aber Roteisenkonkretionen, die mit der Struktur der Bohnerzkörner nichts gemein haben, so daß das Bohnerz nicht als Pseudomorphose nach Roteisen aufgefaßt werden kann. Bohnerz ist durchaus auf die Braunerdeverwitterung der oberen Teile beschränkt, die im Gegensatz zum Laterit unter der Einwirkung des heutigen feuchten Klimas dieser Gebiete entstanden ist. Die Bildung der Braunerde vollzieht sich nur dann, wenn der in heißem

¹⁾ A. Bergeat-A. W. Stelzner, Lagerstättenlehre II, 1250.

²⁾ R. Lepsius, Geologie von Deutschland I, 555.

³⁾ J. Walther, Geologie Deutschlands 1921, 148, 158.

⁴⁾ B. Fach, Chem. Untersuchungen über Roterden und Bohnerztone; Dissertation. Freiburg 1908; auf Anregung W. Meigens entstanden.

⁵⁾ H. Stremme, Geol. Rundschau 1, 337 (1900).

⁶⁾ R. Lang, ZB. Min. etc. 1914, 641.

Klima entstandene Laterit in ein feuchtes Klima kommt, und nur hierbei können die Bohnerze entstanden sein. Bei der Braunerdebildung kann nicht alles Eisen des Laterits zur Bildung der eisenhaltigen Aluminium-Kieselsäureverbindung, welche die Braunerde darstellt, verbraucht worden sein und es muß ein Rest an nicht gebundenem Eisen übrig geblieben sein, das sich in der Braunerde angesammelt hat. Es muß also eine Wanderung des Eisens zwischen den Tonpartikelchen und schalige Anlagerung an gewisse, in der Braunerde verteilte Kristallisationszentren (siehe bei K. Weiger, l. c.) stattgefunden haben. Dabei werden die Bohnerzkörner oft derartig angereichert, daß sich eine förmliche Bohnerzformation bildet. Diese Anreicherung bringt R. Lang¹⁾ mit der Wirkung des oft außerordentlich starken Regens zusammen. Bei dieser Bildung wird alles Eisen des Laterits in eine für Braunerde wasser unlösliche Form übergeführt. Nun gibt es aber große Gebiete, wo Braunerdeverwitterung auftritt, z. B. in Deutschland, denen rezente Bohnerze fehlen und in weiten Gebieten, die von Braunerde mit darunter liegendem Laterit bedeckt sind (z. B. in Indien), fehlen Bohnerze. Zwei Ursachen können dafür angenommen werden. Einmal kann hier die Menge des Roteisens im Laterit so gering gewesen sein, daß alles Eisen zur Braunerdebildung verbraucht worden ist. Dann aber gibt es nach R. Lang noch die Möglichkeit, daß in den Braunerden, in denen auch nur über ganze kurze Zeit Rohhumus sich bildet, alles Brauneisen, das nicht an Al_2O_3 und SiO_2 gebunden ist, sofort gelöst und fortgeführt wird, denn Rohhumus wirkt auf Eisenverbindungen lösend. Das stimmt auch damit überein, daß Bohnerz nur in verhältnismäßig wenig mächtigen Braunerdeablagerungen gefunden wird, während sehr mächtige Braunerdelager frei von Bohnerzen sind und nur in diesen können sich größere Mengen von Rohhumus anhäufen. Man muß dann annehmen, daß nur dort sich Bohnerz bildet, wo die Regenmengen relativ nicht sehr bedeutend sind, was R. Lang bestätigt fand. Auch beobachtete er, daß in Sumatra und in Malakka bei ungewöhnlichem Sinken des Wasserstandes, an den Ufern von Flüssen und Bächen, schmierig-ölige, orangegelbe Eisenhydroxydgallerten aus Braunerdeböden austreten, ohne daß Rohhumusbeimengungen im Boden erkennbar wären. Auch in Württemberg in Einschnitten der Schwäbischen Alb an tonigen, den Eindruck von Braunerdeböden hervorruhenden Verwitterungsschichten des Schwarzen und Braunen Jura, in deren unverwittertem Gestein nicht an Ton gebundene Eisenverbindungen enthalten sind, hat R. Lang ähnliche Beobachtungen gemacht.

R. Lang glaubt, daß auch in gemäßigten Klimaten die Bohnerzbildung auf Stellen beschränkt ist, wo das Wasser niemals adsorptiv ungesättigte Humussubstanzen führt, die Eisen lösen und wegführen könnten. In den mächtigen Kalkablagerungen des Jura werden Humussubstanzen durch den Kalk leicht adsorptiv gesättigt und leicht zerstört. Ist dies nicht möglich, so treten auch hier Braunerden ohne Bohnerze auf. Also vollkommene Übereinstimmung mit tropischen Verhältnissen, nur gestaltet sich hier die Umsetzung ganz außerordentlich langsam, daher auch in gemäßigten Klimaten die Bohnerze niemals eine solche Ausdehnung erreichen können, als die aus dem Laterit entstandenen.

¹⁾ Vgl. auch: R. Lang, Verwitterung und Bodenbildung als Einführung in die Bodenkunde. Stuttgart 1920.

Für die fossilen Bohnerze nimmt R. Lang ebenfalls Braunerdeverwitterung an, und da sie in manchen Ablagerungen regional weit verbreitet sind und in großen Mengen auftreten, müssen sie infolge eines Klimawechsels aus Laterit entstanden sein. Der Versuch R. Langs, durch chemisch analytische Untersuchungen der Bohnerzkörper für die ehemalige lateritische Verwitterung eine Bestätigung zu finden, ist nach A. Moos nicht geglückt, da die Analysen, die R. Lang zu seinen Überlegungen heranzieht, alt sind und man, legt man neuere Analysen der Bohnerztone zugrunde, nicht zum gleichen Resultat kommt. Auch spricht nach A. Moos der hohe SiO_2 -Gehalt der Bohnerztone nicht für einen derartigen Vergleich, da (siehe Fig. 58) Laterit von Bombay nur 6,5% SiO_2 enthält. Eher sind nach A. Moos Beziehungen mit den Roterden der Mittelmeerländer (Karst, Istrien, Apenninen) nachzuweisen und entsprechen nach ihm die Mehrzahl der Bohnerztone den Roterden. Es sei allerdings ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Roterden ja vielfach als eine Art Laterit früherer geologischer Perioden gedeutet werden.

Über die Entstehung der SiO_2 -reichen Brauneisenlager des Fränkischen Jura hat F. Klockmann¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß Erzlösungen, die aus Verwitterungsrückständen der Jurakalke sich gebildet haben, durch den Kalk und Dolomit ausgefällt wurden und sich in ihre damalige Form umwandelten. F. W. Pfaff²⁾ hingegen denkt sich die Entstehung wenigstens eines Teiles dieser Limonit- (bzw. Goethit-, vgl. An. 47, S. 672) Bildungen folgendermaßen: Bei der Bildung der Juraüberdeckung wurden Farberden, Tone und Sande nebst aus mehr oder weniger reiner SiO_2 bestehende Gesteinsbildung über die Fläche des Jura ausgebreitet, in denen das Eisen von den Tonen adsorbiert war. Diese Schichten wurden durch die Atmosphärien teilweise umgelagert und z. T. der Jura freigelegt, während Überdeckungsschichten stellenweise in die entstehenden Auswaschungs- und Lösungstiefen eingeschwemmt wurden. Weitere Regenmassen, die über bloßliegenden Jura flossen und sich mit Mg- und Ca-Salzen anreicherten, verdrängten das Fe aus den Tonen und setzten es an SiO_2 -Gesteinen oder Sanden wieder ab.

W. Kuhn und W. Meigen,³⁾ die Bohnerz auf ihre Löslichkeit in Salzsäure untersuchten, haben auch Bohnerzton in gleicher Weise behandelt und gefunden, daß der in HCl unlösliche Rückstand des Tones im wesentlichen mit dem Rückstand der kleineren Erzkörper übereinstimmt, dagegen von dem der größeren Erzstücke abweicht (Analyse I und II). Die Untersuchung eines Kalkes aus der Grenzzone zu den Tonen, sowohl des löslichen (III) als auch des unlöslichen Anteiles (IV auf die ursprüngliche Menge umgerechnet), hatten ein ähnliches Ergebnis, so daß nach W. Kuhn und W. Meigen der Annahme, daß Bohnerzton als Verwitterungsrückstand eines dem noch vorhandenen ähnlichen Kalkstein aufzufassen ist, vom chemischen Standpunkte nichts im Wege steht. Die Bohnerze selbst scheinen aber zweierlei Bildungsarten zu besitzen. Die kleineren Erzbohnen stellen Konkretionen innerhalb des Bohnerztones dar, die größeren Knollen dürften aber älteren Ursprung besitzen.

¹⁾ F. Klockmann, St. u. Eisen 1908, II, 1913.

²⁾ F. W. Pfaff, Z. prakt. Geol. 28, 165 (1920).

³⁾ W. Kuhn und W. Meigen, Jahresber. n. Mitteil. d. Oberrhein. geol. Vereins 1924, 46.

	Ia	Ib	II	IIIa	IIIb	IV
Na ₂ O	0,1	0,1	0,06	} 0,06	0,06	—
K ₂ O	0,3	0,3	0,10			
MgO	0,2	0,2	0,04	2,76	2,76	—
CaO	0,6	0,6	0,17	50,05	50,10	—
MnO	0,02	0,02	0,02	0,48	0,48	—
Al ₂ O ₃	26,1	26,4	0,9	0,05	0,05	37,2
Fe ₂ O ₃	10,7	10,8	0,9	0,03	0,03	0,8
SiO ₂	48,9	49,6	9,6	0,10	0,10	48,6
TiO ₂	1,6	1,6	0,04	—	—	0,9
CO ₂	0,13	0,13	0,13	42,51	42,55	—
P ₂ O ₅	0,03	0,07	0,03	0,09	0,09	—
V ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	—	—	—
H ₂ O gebunden	10,5	10,6	1,7	—	—	} 12,8
H ₂ O bei 110°	1,3	—	1,3	0,10	—	
	100,5	100,4	15,3	96,23	96,22	100,3
Unlös. Rückstand				4,08	4,09	
				100,31	100,31	

a = lufttrocken,

b = bei 110° getrocknet.

Analysen von Bohnerzen, bei denen der in Salzsäure lösliche Anteil und der unlösliche getrennt analysiert wurden, haben W. Kuhn und W. Meigen ausgeführt an Bohnerzen vom Klettgau in Baden aus dem Bergwerk Annemarie bei Griefen. Probe I von einer älteren Abbaustelle:

A = löslicher Anteil,

B = unlöslicher Anteil bei 110° getrocknet.

A	1.	2.	3.	4.
MgO	0,05	0,05	—	—
CaO	0,1	0,1	—	—
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	5,4	5,4	6,2	6,3
Fe ₂ O ₃	54,6	54,3	60,4	61,0
SiO ₂	0,1	0,1	—	—
P ₂ O ₅	0,04	0,04	0,03	0,03
V ₂ O ₅	0,14	0,14	0,14	0,14
H ₂ O gebunden	9,4	9,5	11,4	11,5
H ₂ O bei 110°	1,1	—	1,1	—
	71,2 ¹⁾	70,7	79,4	79,1
Unlöslich	29,1	29,4	21,0	21,3
	100,3	100,1	100,4	100,4
B				
Al ₂ O ₃	11,0		29,8	
Fe ₂ O ₃	1,3		1,6	
SiO ₂	82,7		56,8	
TiO ₂	1,6		2,0	
H ₂ O	3,7		10,1	
	100,3		100,3	

1) Druckfehler in den Zahlen des Originals.

1. Grobes Erz, lufttrocken.
2. " " bei 110° getrocknet.
3. Kleine kugelige Konkretionen lufttrocken.
4. " " " bei 110° getrocknet.

Probe II von einer neueren Abbaustelle.

A	5.	6.	7.	8.
MgO	0,1	0,1	—	—
CaO	0,1	0,1	—	—
MnO	0,17	0,17	0,2	0,2
Al ₂ O ₃	4,6	4,6	5,5	5,6
Fe ₂ O ₃	53,1	53,8	56,8	57,6
SiO ₂	0,2	0,2	—	—
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,05	0,05
V ₂ O ₅	0,1	0,1	0,13	0,13
H ₂ O gebunden .	9,6	9,8	10,7	10,8
H ₂ O bei 110° .	1,3	—	1,3	—
	69,3	69,0	74,7	74,4
Unlöslich . . .	31,1	31,5	25,8	26,1
	100,4	100,5	100,5	100,5
B				
CaO	—		0,4	
Al ₂ O ₃	13,5		30,3	
Fe ₂ O ₃	1,4		1,4	
SiO ₂	79,2		56,5	
TiO ₂	1,7		1,7	
H ₂ O	4,5		10,2	
	100,3		100,5	

5. Grobes Erz, lufttrocken.
6. " " bei 110° getrocknet.
7. Kleine kugelige Konkretionen lufttrocken.
8. " " " bei 110° getrocknet.

Der niedere Wassergehalt und auch der mikroskopische Befund sprechen dafür, daß diese Bohnerze etwas Hydrogoethit beigemischt enthalten.

Das Erz der Analysen 1 und 2 besteht aus: 70% tonerdehaltigem Brauneisenstein, 19% Quarz, 10% Aluminiumhydrosilicat, 1% Titaneisen. Das Erz der Analysen 3 und 4 besteht aus: 78% tonerdehaltigem Brauneisenerz, 17% Koalin, 4% Quarz und 1% Titaneisen.

Das Erz der Analysen 5 und 6 besteht aus: 67,4% tonerdehaltigem Brauneisenerz, 14% wasserhaltigem Tonerdesilicat, 18% Quarz und 1% Titaneisen.

Das Erz der Analysen 7 und 8 besteht aus: 73% tonerdehaltigem Brauneisenstein, 20% Kaolin, 5% Quarz, 1% Titaneisen.

Der Limonit des Vogelsberges bei Gießen in Hessen ist nach älteren Ansichten durch normale Verwitterung des Basaltes, in dem er sich zusammen mit tonigen Umhüllungsmassen findet, entstanden, nach neueren Ansichten aber durch Einwirkung von Thermen — heute noch befinden sich in der Umgebung Thermalwässer — gebildet worden. H. Tasche¹⁾ führte die Lager-

¹⁾ H. Tasche, Notbl. d. Ver. f. Erdkunde u. verw. Wiss. Darmstadt 1856, 243.

stätte auf eisenreichere Laven oder Tuffe und auf Schlammvulkane zurück und glaubt an die Mitwirkung von Atmosphärien und Fumarolen und weist auf den Übergang von Eisensteinen zu Basalten hin. Ludwig¹⁾ schließt sich dieser Ansicht an, hält aber die Lehm Massen, in denen sich die Limonite konzentrierten, für Verwitterungsmassen der Basaltoberfläche, die in den Tälern zusammengeschwemmt wurden. F. Beyschlag²⁾ steht gleichfalls auf dem Standpunkt der Verwitterungstheorie und unterscheidet zwei Typen: 1. primäre auf natürlicher Bildungsstätte befindliche und 2. umgelagerte, wobei eine natürliche Aufbereitung nach dem spezifischen Gewichte erfolgt ist. Bei ersterer Gruppe blieb die Basaltstruktur sichtbar, während die zweite durch Tätigkeit der fließenden Gewässer der Diluvialzeit entstanden ist. In diesen Lagern finden sich dann auch Bauxitgerölle. R. Delkeskamp³⁾ glaubt die Limonite des Vogelsbergers entstanden durch Wechselwirkung thermaler Infiltration und metasomatischer Konzentration, die im Ton vor sich gegangen sind, der als normale Verwitterung des Basalts gebildet wurde, und der noch Gesteinsstücke unverwitterten Basalts enthalten haben muß. Auf diesen Stücken sollen sich durch Quellenabsatz Eisenoxyd- und Tonerdehydrate niedergeschlagen haben, wobei der Gesteinskern unter Erhaltung der Struktur sich metasomatisch umgewandelt habe. C. Chelius⁴⁾ hat als erster die Vermutung ausgesprochen, daß bei diesen Bildungen Thermen mitgewirkt haben. Tektonische Veränderungen hängen mit der Vererzung zusammen, so zwar, daß in der Nähe von Verwerfungen der Basalt zu Breccien zertrümmert und verkittet wurde, von Spalten und Klüften durchzogen wurde und daß eisenreiche Quellen auf allen Hohlräumen und über jeden Fremdkörper auf jedem nicht zertrümmerten Stück Schalen, Schichten und Bänke von Limonit absetzten.

Nach den Untersuchungen H. Münsters⁵⁾ ist die Verwitterung des Basalts vom Vogelsberge eine durchaus normale; eine auf diese Verwitterung zurückzuführende geringe Eisenanreicherung brachte nur vereinzelt Eisenkonkretionen hervor, die allgemein bekannt sind in Lehmen, die durch die normale Verwitterung von Basalten entstanden sind. Im Gegensatz dazu stehen die eigentlichen größeren Limonitlagerstätten des Vogelsberges, die wenigstens, soweit die Schlüsse aus den Studien im Seen- und Ohmtal auf den ganzen Vogelsberg ausgedehnt werden können, durch die Einwirkung postvulkanischer Thermen entstanden sind, wie sie schon vorher C. Chelius angenommen hat, denn die Erze kommen in einer zusammenhängenden Zone vor, dann treten Spalten auf und schließlich spricht die chemische Zusammensetzung der Umsetzungszone dafür. Die Thermen durchtränkten eine ganze Zone und haben diese am meisten zersetzt, so daß auch immer nur einzelne Zonen bauwürdig sind. Mit der Zersetzung der Gesteine war eine Konzentration des Eisens auf den natürlichen Ablösungsklüften des Basalts verknüpft, indem die Thermen Eisen mitführten und dieses sich absetzte. Analysen des Basalts (I ideale Bauschanalyse des Strombasalts), des Haufwerks zweier Gruben (II Grube Hoffnung, III Grube Sophie-Antonie) ergeben nachfolgendes Bild:

¹⁾ Ludwig, Erläuterung zu Sektion Alsfeld der Geol. Spezialkarte d. Großh. Hessen 1869.

²⁾ F. Beyschlag, Z. prakt. Geol. **10**, 337 (1897).

³⁾ R. Delkeskamp, ebenda **12**, 289 (1904).

⁴⁾ C. Chelius, ebenda **12**, 360 (1904).

⁵⁾ H. Münster, ebenda **13**, 242 (1905).

	I	II	III
Alkalien	4,5	nicht best.	nicht best.
MgO	8,8	0,30	0,20
CaO	11,0	0,35	0,34
FeO	10,3	0,28	0,22
Al ₂ O ₃	13,0	18,55	21,47
Fe ₂ O ₃	2,5	41,41	33,98
SiO ₂ + TiO ₂	47,5	22,61	27,71
H ₂ O	2,4	16,28	15,77
	100,0	99,78	99,69

Es hat also neben Anreicherung auch Wegführung stattgefunden. Bei normaler Verwitterung würde SiO₂ sich nur gering verändern, während Al₂O₃ ganz im Rückstand bleiben würde, was hier nicht der Fall ist. Es handelt sich also um eine von der normalen Verwitterung abweichende Zersetzung des Basalts. Chemische Untersuchungen an der gesamten Lagermasse, also Erz und tonige Substanz, deren Ergebnis nachstehende Tabelle wiedergibt,

	Haufwerk der Grube Hoffnung			Haufwerk der Grube Sophie-Antonie			Schlämme der Aufbereitung Hoffnung			Schlämme der Aufbereitung Sophie-Antonie		
	In heißer HCl löslich	Im ganzen	In heißer HCl unlösl.	In heißer HCl löslich	Im ganzen	In heißer HCl unlösl.	In heißer HCl löslich	Im ganzen	In heißer HCl unlösl.	In heißer HCl löslich	Im ganzen	In heißer HCl unlösl.
MgO	0,25	0,30	0,05	0,17	0,20	0,03	0,22	0,42	0,20	0,40	0,46	0,06
CaO	0,30	0,35	0,05	0,24	0,34	0,10	0,27	0,30	0,03	0,36	0,41	0,05
FeO	—	0,28	0,28	—	0,22	0,22	—	0,09	0,09	—	0,23	0,23
Al ₂ O ₃	14,59	18,55	3,96	14,04	21,47	7,43	10,99	15,51	4,52	11,08	23,51	12,43
Fe ₂ O ₃	38,50	41,41	2,91	30,35	33,98	3,63	47,13	50,23	3,10	26,66	28,38	1,72
SiO ₂	0,09	20,43	20,34	0,31	24,55	24,24	0,41	17,03	16,62	0,45	27,35	26,90
TiO ₂	—	2,18	2,18	—	3,16	3,16	—	2,55	2,55	—	2,30	2,30
H ₂ O	12,89	16,28	3,39	10,44	15,77	5,33	9,97	14,13	4,16	8,86	17,09	8,23
Löslich	—	—	66,62	—	—	55,55	—	—	68,99	—	—	47,81
Unlöslich	32,58	—	—	44,25	—	—	30,49	—	—	52,23	—	—
	99,20	99,78	99,78	99,80	99,69	99,69	99,48	100,26	100,26	100,04	99,73	99,73

zeigten, daß Eisenoxydul nur in geringen Mengen im unlöslichen Teil vorhanden ist. Das tonige Zersetzungsprodukt des Basalts enthält nach H. Münster das Aluminium als Tonerdesilicat; da hierbei aber ein Tonerdeüberschuß bleibt, denkt H. Münster an die Bildung eines Hydrats. Damit im Zusammenhang stehen die Bauxite des Vogelsberges (vgl. diesen Band, S. 494).

Wenn man sich der Ansicht von Chelius-Münster anschließt, so wird man wohl kaum anders können; als anzunehmen, daß die Thermen ihren Eisenreichtum durch Auslaugung aus dem Basalt erhalten haben.

Gegen die Thermaltheorie wandte sich dann später Hollmann,¹⁾ der die Basalteisensteine Oberhessens als Bildungen atmosphärischer Verwitterung auffaßt, die auf Klüften im Gestein tiefer in die Erddecke eindrang. Es wurde

¹⁾ Hollmann, Über Basalteisenstein des nordwestlichen Vogelsberges. Dissertation Gießen 1909. Zitiert nach H. Simons.

dadurch das Eisen in Lösung gebracht und dann als Hydroxyd wieder abgesetzt, z. T. in den Klüften und in den aufgelockerten Partien, z. T. aber metasomatisch an Stelle von verdrängtem Gesteinsmaterial unter teilweiser Beibehaltung der makroskopischen und mikroskopischen Struktur des Muttergesteins.

Von der Umwandlung des Basalts selbst und nicht wie bisher von der Konzentration des Eisens zu abbauwürdigen Lagerstätten ging dann H. Simons¹⁾ aus. Er stellt fest, daß die ursprüngliche weitere Verbreitung der Erze unabhängig ist von Strömungen und vulkanischen (thermalen) Einflüssen, und daß die Erzbildung nicht von Klüften oder Spalten ausgeht, die als Verwerfer bezeichnet werden könnten. Da solche Zufuhrwege nicht vorhanden sind, schließt sich H. Simons im allgemeinen der Verwitterungstheorie an, der Verwitterung unter Einfluß eines tropischen Klimas der Tertiärzeit. Die Erzkonzentrationen treten nur dort auf, wo der Basalt bereits weitgehend zersetzt ist, niemals in frischem Gestein. Zuerst entsteht bei der Verwitterung des Basalts eine Art „Tuff“, der starke Hydratisierung, Abtransport der Alkalien und Erdalkalien, Anreicherung von Tonerde und Titansäure und Oxydierung des Eisens zeigt, wie aus den Analysen hervorgeht.

	I	II
Na ₂ O	3,10	0,27
K ₂ O	1,73	0,21
MgO	8,68	0,66
CaO	8,86	0,87
FeO	8,43	2,33
Al ₂ O ₃	15,94	32,41
Fe ₂ O ₃	4,27	12,73
SiO ₂	46,66	42,91
TiO ₂	1,78	7,27
P ₂ O ₅	0,37	0,34
	100,02 ²⁾	100,00

I. Basalt von der Basaltgrube Mücke.

II. Zersetzt zu grauer Masse; beides anal. Dr. Schottler. Auf wasserfreie Substanz berechnet.

Diese an sich nicht bauwürdigen Produkte, die von dünnen Erzschnüren durchzogen sind, gehen in eisenreiche Erze über, wenn die Erzschnüre stärker werden und sich stärker gegen die basaltischen Zersetzungsprodukte abgrenzen. Solche als Wascherz bezeichnete Limonite mit deutlicher Bänderstruktur können nach H. Simons durch R. E. Liesegangs rhythmische Fällung entstanden gedacht werden, wofür auch die Bänderstruktur spricht, ohne daß aber diese Ansicht im einzelnen geprüft oder eingehendes beweisendes Material erbracht wird.

Das Auftreten des „Stückerzes“, mächtige, derbe Brauneisenerzmassen, die mineralogisch sehr rein sind (vgl. Analyse 48 von F. v. Dieffenbach, S. 687) kann nach H. Simons auf verschiedene Weise erklärt werden. Einmal durch stärkere Konzentration von Brauneisenerz im „Wascherz“, dann Konzentrationen, die im völlig vertonten Zersetzungsprodukte des Basalts liegen und endlich konkretionäre Bildungen, die im grauen Zersetzungsprodukte (An. II, oben) als recht umfangreiche Linsen oder Lager vorkommen. Die

¹⁾ H. Simons, Z. prakt. Geol. 27, 140 (1919).

²⁾ Diese Summe weist auf einen Druck- oder Schreibfehler im Originale hin.

ersteren sind nach H. Simons innerhalb des Wascherzes durch rhythmische Fällung entstanden. Die Bildungen im tonigen Mergel sind Gelkonzentrationen. Die wichtigsten, im grauen Zersetzungston gelegenen, die von Chelius-Münster als unmittelbare Absätze der dort auf Klüften aufsteigenden Mineral-lösungen gehalten werden, erklärt H. Simons durch Lateralsekretion; H₂O, CO₂ und O sind auf kapillaren Spalten im Gestein eingedrungen und Fe ist exogen im Spalt gefällt worden. H. Simons macht darauf aufmerksam, daß man im Vogelsberger Vorkommen eine ununterbrochene Reihe aufstellen kann von reinem Brauneisen bis zum Fe-armen grauen Zersetzungsprodukte des Basalts und es lassen sich zwischen beiden Endgliedern alle Stadien der Umwandlung des Zersetzungsprodukts in Limonit unter allmählicher Zerstörung der Basaltstruktur feststellen. Die Bildung der Stückerze, die nach H. Simons zuerst in der Gelform erfolgt ist, die dann erst allmählich in die kristalline übergeführt wurde, scheinen an den Grundwasserspiegel geknüpft zu sein.

Als einen neuen Typus von Brauneisenerzlagerstätten hat F. W. Voit¹⁾ den Typus der Eisenerzlateritlagerstätte des Donderbary auf Surinam aufgestellt. Der Eisengehalt der Laterite kann ein ziemlich verschiedener sein. Die Scheidung chemisch leichter und schwerer löslicher Gesteinssubstanz kann eine Konzentration des Eisenoxyds und Eisenhydroxyds im Laterit hervor-rufen, die so weit geht, daß durch Lateritisierung eines normalen Diabases oder eines anderen Hornblendegesteins ein reines Hämatit-, Limonit- oder sogar Magnetitlager entsteht. Am verbreitetsten sind die Lateritbildungen in den Guyanen und da namentlich in Surinam. Der Eisenerzlaterit des Donderbary ist ein typisches Bohnerz entweder als Konkretionen im eisenschüssigen Erdreich, oder zu einem festen Zement geworden und mit den Bohnen ein kompaktes Erz bildend. Bis auf wechselnden Fe-Gehalt ist die chemische Zu-sammensetzung der Erze des ganzen Gebietes die absolut gleiche, es kommen keine anderen Bestandteile außer Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ und H₂O darin vor, P und S fehlen auffallenderweise vollständig, wie aus einigen Analysen hervorgeht:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Al ₂ O ₃ . . .	18,2	14,2	15,0	11,8	13,45	0,2	10,0	11,4
Fe ₂ O ₃ . . .	62,2	65,5	65,0	70,4	67,15	85,7	75,6	69,4
SiO ₂ . . .	3,6	5,0	4,5	9,2	10,08	2,2	8,6	10,4
TiO ₂ . . .	2,0	2,0	2,0	0,75	1,0	0,3	0,8	1,0
Feuchtigkeit .	1,9	1,3	1,1	1,22	1,6	0,6	1,3	1,1
Glühverlust .	12,1	12,0	12,4	6,63	6,72	11,0	3,7	6,7
	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0

1.—8. Verschiedene Erzproben vom Donderbary. 6. Resultat dreier Schächte.
5. Gesamtergebnis zahlreicher genommener Proben.

1. und 3.—8. anal. Frl. von Amstel. 2. analysiert in Deutschland. Alle Analysen nach F. W. Voit, l. c.

Diese Eisenerzlateritlagerstätte nimmt ein Terrain von 15—20 qkm ein und diese riesige, dabei immer gleiche Verwitterung läßt sich nur durch die Entstehung aus ein und demselben Gestein erklären. F. W. Voit schließt aus der verhältnismäßigen Armut an SiO₂ der Erze auf ein quarzarmes oder -freies Feldspat-Hornblende- (Augit-) Gestein. Da nur zersetztes Gesteinsmaterial ge-

¹⁾ F. W. Voit, Z. prakt. Geol. 30, 17 (1922).

funden werden konnte, wurde das Gestein von F. W. Voit vorläufig als Grünstein bezeichnet. Das ursprüngliche, einst viele 100 m mächtige Gestein ist wahrscheinlich fast bis auf das Eisenlager selbst zusammengeschrumpft oder im Erz als kleine Reste und Inselchen vorhanden.

See-Erze, Rasenerze, Sumpferze, Wiesenerze.

Diese Erze, die S. 681 beschrieben sind, und von denen S. 701, 712 auch Analysen gegeben wurden, finden sich, wie dies schon der Name ausdrückt, in Wiesen, Sümpfen, stagnierendem Wasser, in denen sie entstanden sind und heute noch entstehen. Aber auch als Ablagerungen ehemaliger Seen und Sümpfe treten solche Erzanhäufungen auf. Sie können dort, wo sie in großen Mengen auftreten, als Eisenerze verwendet werden. Da sie oft Mangan enthalten, dieser Mangangehalt ein durchaus wechselnder ist, manche dieser Bildungen schon zu den Manganmineralien gehören (vgl. später bei Manganhydroxyden), so können sie ev. auch als Manganerze Verwendung finden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Mengen von Mangan ist nach J. H. L. Vogt¹⁾ gewöhnlich zuerst Eisen mit wenig Mangan, erst später Mangan mit mehr oder weniger Eisen abgeschieden worden. Als Gesteinsunterlage wurden basische und saure Gesteine festgestellt, so daß der größere Eisenreichtum basischer Gesteine wenig in Frage kommt; die finnländischen See-Erze, deren Genesis bisher besonders eingehend studiert worden ist, liegen häufig in Granit- und Gneisgebieten. Ihre Bildung erfolgte seit der Eiszeit; über die Mengen siehe bei O. Aschan, l. c.

Der Eisengehalt der Lösungen, aus denen sich diese Erze bilden, stammt aus dem Eisengehalt der Gesteine (Carbonatgesteine, Silicatgesteine, Gerölle, Sande usw.). Der beobachtete Gehalt an Ni, Co, Cu, Zn deutet auf Auslaugung von Sulfiden. Die Entfärbung von Sanden in der Nähe der abgestorbenen Wurzeln in Waldhängen ist eine längst bekannte Tatsache.²⁾ Außer der Schwefelsäure, die von der Sulfidzersetzung stammt, kommt hier als zersetzendes Agens die Humussäure in Betracht, deren tatsächliche Existenz heute so gut wie sichergestellt erscheint.

Die Entstehung dieser Bildungen wurde schon frühzeitig mit der Tätigkeit von Organismen in Zusammenhang gebracht. So hat z. B. C. G. Ehrenberg³⁾ an Diatomeen oder Algen gedacht (Gattung Gallionella ferruginea), die in ihren Zellhäuten Eisenoxydhydrat und kolloide Kieselsäure ansammeln. Die Reste derartiger Pflanzen (Algenzellen) hat C. G. Ehrenberg in Raseneisenerzen nachgewiesen. Nach S. Winogradsky⁴⁾ handelt es sich hierbei um Bakterien, die sogenannten Eisenbakterien, deren Lebensweise dann in eingehender Weise H. Molisch⁵⁾ erforscht hat. Die wichtigsten Eisenbakterien sind: Chlamydothrix (Leptothrix) ochracea, Chlamydothrix dichotoma, Crenothrix polyspora, Clonothrix fusca, Chlamydothrix (Gallionella) ferruginea. Über ihre Wirksamkeit bei der Bildung von See-Erz, Sumpferz und Rasenerz

¹⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 14, 217 (1906).

²⁾ Kindler, Pogg. Ann. 37, 203 (1836). — G. A. Daubrée, C. R. 20, 1775 (1845). — Senft, Die Torf- und Limonitbildung, Leipzig 1862, 168 u. a. m.

³⁾ C. G. Ehrenberg, Pogg. Ann. 38, 217 (1836).

⁴⁾ S. Winogradsky, Botan. Ztg. 46, 261 (1888).

⁵⁾ H. Molisch, Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen, Jena 1892; Die Eisenbakterien, Jena 1910.

geht die Meinung der Forscher noch ziemlich weit auseinander. Während S. Winogradsky¹⁾ und mit ihm R. Lieske²⁾ glauben annehmen zu können, daß das Eisen- bzw. Manganion von großer ernährungsphysiologischer Bedeutung für die Eisenbakterien ist, glaubt H. Molisch und nach ihm O. Adler³⁾ und F. Löhnis⁴⁾, daß die Oxydation des Eisenbicarbonats mit den Lebenserscheinungen der Bakterien nicht im direkten Zusammenhange steht. Die Eisenbakterien gedeihen auch ohne Eisen und die Bildungen von Eisenhydroxyd sind physiologisch nebensächliche Erscheinungen, gleichwertig etwa den Kieselsäureeinlagerungen bei höheren Pflanzen. Der Ausfällungsprozeß selbst erfährt durch die Eisenbakterien nach H. Molisch nur eine Beschleunigung. H. Molisch hat 61 verschiedene Raseneisenerze usw. geprüft und nur bei 4 Proben Eisenbakterien gefunden. H. Molisch schließt aus seinen Untersuchungen, daß Raseneisenerze usw. durch und ohne Mitwirkung von Eisenbakterien entstehen können; nur ausnahmsweise können sie in so hohem Maße beteiligt sein, daß die Erze tatsächlich fast ganz aus den Scheiden von fädigen Eisenbakterien bestehen. Vgl. darüber auch Schorler⁵⁾ und D. Ellis.⁶⁾

G. Reinders⁷⁾ unterschied an den Raseneisensteinen in alten Flußläufen in den ausgedehnten Hochmooren des östlichen Teiles der holländischen Provinzen Groningen und Drenthe und angrenzenden deutschen Gebietes zwei Bildungsweisen. Die einen sind aus eisenhaltigem Wasser, das einen mit Vegetation bedeckten Boden überströmt, entstanden und bilden nach der Form der Pflanzenreste, um die sie sich absetzen, pulverige oder röhrenförmige Massen. Unter ihm findet sich Ferrocarbonat, das teilweise amorph ist (siehe Bd. 1, S. 439). Die zweite Art des Rasenerzes wurde gebildet aus Wasser, das im Boden empordringt, sie ist gewöhnlich fester und besteht aus härteren Massen; sie findet sich in oder auf mit Moorboden bedecktem Lande. Aber auch fein verteiltes, pulverförmiges Erz kann sich auf diese Weise bilden und daneben Ferrocarbonat, aber in kristallinischer Form. Die Phosphorsäure dieser Raseneisenerze und der mit diesem vorkommende Vivianit (vgl. Bd. III₁, S. 409) führt G. Reinders auf Skelettreste von Hirschen und anderen Vertebraten zurück.

Die Entstehung der See- und Sumpferze, namentlich die Bedeutung der wasserlöslichen Humusstoffe für die Bildung dieser Erze hat O. Aschan⁸⁾ eingehend studiert. Er untersuchte zunächst die ausfällende Wirkung des Ferrichlorids auf die Humuslösungen und untersuchte die so erhaltenen Niederschläge und fand, daß bei Zusatz von 0,03—0,06 g FeCl₃ (wasserfrei gerechnet) das meiste aus 1 Liter der verschiedenen Gewässer niederschlägt, bei größeren oder geringeren Mengen bilden sich Lösungen kolloider Ferrihumate. Durch Hinzufügen äquivalenter Mengen eines Ferrosalzes (Chloridsulfat oder Bicarbonat) an Stelle des Ferrichlorids konnte niemals eine Aus-

¹⁾ S. Winogradsky, l. c., außerdem Centralbl. f. Bakteriologie II, **57**, 1 (1922).

²⁾ R. Lieske, Jahrb. d. wiss. Botanik Bd. 49; Centralbl. f. Bakteriologie II, **49** (1910).

³⁾ O. Adler, ebendort II, 11 (1904).

⁴⁾ F. Löhnis, Handb. d. wirtschaftl. Bakteriologie. Berlin 1920, 704.

⁵⁾ Schorler, Centralbl. f. Bakteriologie II, **12** (1904) und **15** (1906).

⁶⁾ D. Ellis, ebenda II, **19**, (1907); **26** (1910); **33** (1913).

⁷⁾ G. Reinders, Verhandlungen der Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam II, **9** (2), 1 (1902); nach Referat in Z. Kryst. **39**, 392 (1903).

⁸⁾ O. Aschan, Z. prakt. Geol. **15**, 56 (1907).

fällung der Humussole bewirkt werden. Erst wenn das zuerst gebildete ungefärbte, lösliche Ferrohumat durch den Luftsauerstoff bei gleichzeitig auftretender Dunkelfärbung in Ferrihumat oxydiert war, kann dieses ausfallen, wenn das Fällungsoptimum vorhanden ist. Derartige Humussole kann man als Nährsubstrate für niedrigere Organismen annehmen, weil die Humusstoffe, vom Stickstoffgehalt abgesehen, sich den Kohlehydraten der Cellulose- bzw. Stärkegruppe nähern und stickstoffführende Reste, sowie Phosphor und etwas Schwefel in organischer Bindung enthalten. Den Humuslösungen kommt auflösende Wirkung der Gesteinsbestandteile zu. Bei der überall vor sich gehenden Auflösung von mineralischen Körpern durch diese Humuslösungen spielen biologische, durch niedrigere Organismen vermittelte Prozesse eine nicht unwichtige Rolle. Der Bildungsprozeß wird von O. Aschan in folgender Weise angegeben: Aus dem Boden emporquellendes eisenoxydulhaltiges Wasser trifft, wenn es unter der Wasseroberfläche der Binnenseen hervortritt, aber auch in den Mooren, Wiesen und Wäldern mit Humussolen zusammen.¹⁾ Es bildet sich lösliches Ferrohumat, das bald in das Ferrihumat übergeführt wird, und das in fester Form in rotbraunen Häutchen oder Flocken, die in Fe-haltigen Quellen so häufig sind, ausgeschieden wird, oder es bleibt auch gelöst und kann forttransportiert werden. Da in finnischen Seen, und auf solche beziehen sich O. Aschans Untersuchungen in erster Linie, um dann aber weitgehende Anwendung auf zahlreiche gleichartige Bildungen zu finden, der Sauerstoff des Wassers in Tiefen bis zu 200 m noch 6—9 ccm im Liter beträgt, welche Menge 10mal größer ist, als es nötig ist, um die Menge Ferrohumat in Ferrihumat zu verwandeln, die dem mittleren Humusgehalt des aus Finnland in die Ostsee fließenden Süßwassers entspricht, so ist zur Oxydation des Ferrohumats genug Sauerstoff als vorhanden anzunehmen in allen Tiefen der Binnenseen.

O. Aschan glaubt nicht, daß die bei der See-Erzbildung mitwirkenden Organismen die sogenannten Eisenbakterien (die im Grundwasser lebenden Crenothrix- und Cladothrixarten usw.) sind, wie sie bei den in Torflagern auftretenden Limoniten eine Rolle spielen. Auf die eben besprochene Weise so tief unter der Oberfläche der Seen einfließendes Wasser, daß die Wellenbewegung keinen aufmischenden Einfluß haben kann, wandert zu den tiefer gelegenen Schichten des Sees und folgt den Bodenunebenheiten, dringt z. T. wenigstens in die oberen sandigen Teile des Bodens ein. Während dieser Zeit hat die Humatbildung und Umwandlung in die Ferriform stattgefunden. Ein Teil des Ferrihumates fällt nun in den Poren der Bodenoberfläche aus, ein anderer befindet sich noch in kolloider Lösung. Nun haben die Organismen Zeit, ihre zersetzende Wirkung auszuüben, deren Mitwirkung auch aus der Struktur der Erze geschlossen werden kann. Deutlich erkennt man bei einem Schnitt durch solche Erze dunklere und lichtere Schichten, die um ein Sandkorn als Zentrum übereinander konzentrisch gelagert sind. An diesem Sandkorn hat sich das erste Individuum der Organismen abgesetzt und allmählich den unverwendbaren Teil des Produktes, eben das Eisenoxyd, als Abfallshaufen abgelagert, in dem auch ein Teil der Humussubstanz, der Phosphorsäuregehalt, möglicherweise auch der Schwefelgehalt unverbraucht erhalten

¹⁾ In Quellen mit reichlichem Ausfluß fehlen Humusstoffe häufig, dann tritt nach der Gleichung $2\text{FeCO}_3 + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$ chemische Oxydation ein. Hierbei sind Organismen an der Bildung nicht beteiligt.

blieb. Die Erzablagerung dient wahrscheinlich den Organismen auch zum Schutz. Immer neue Schichten lagern sich nun konzentrisch darüber.

Ein Teil der Sumpferze dürfte nach O. Aschan auf ähnliche Weise gebildet worden sein. Wahrscheinlich ist dies für die in der Nähe des Bodens der Oberfläche abgelagerten, nicht aber für solche, die in tiefer gelegenen Bodenschichten entstanden sind.

Daß die See-Erze und ein Teil der Sumpferze auf die eben geschilderte Weise entstanden sind, beweist die Auffindung nicht unbedeutender Reste von Humussäuren in den Erzen. Bei der Analyse von 21 See-Erzen und 11 Sumpferzen aus Finnland wurde organischer Kohlenstoff in Form von Humussäuren gefunden. Mechanisch vorhandene vegetabilische Reste waren vor der Analyse durch wiederholtes Schlämmen entfernt worden. Die Menge des organischen Kohlenstoffes schwankte bei den See-Erzen zwischen 1,09 und 3,74%, bei den Sumpferzen zwischen 1 und 4,11%, was in den See-Erzen etwa 2,18—7,48, in den Sumpferzen 1,98—8,22% an Humussäure entspricht.¹⁾

Nach Ansicht von O. Aschan könnte auch das an manchen Örtlichkeiten ziemlich reiche Vorkommen von Kohlenstoff als Graphit, Erdpech, Anthrazit usw. in der Nähe geschichteter Eisenerze Skandinaviens, ebenso auch manche Vorkommen aus dem Carbon darauf hinweisen, daß auch ältere, sedimentäre Eisenerzablagerungen unter Mitwirkung von Humusstoffen entstanden sein konnten.

Die Entstehung finnischer See-Erze hat auch B. Aarnio²⁾ untersucht.

Entstehung der Oolithe (Minette).

H. Schneiderhöhn³⁾ hat die oolithischen Brauneisenerze von Wasseralfingen in Württemberg untersucht und gefunden, daß die Oolithe kugelige Gebilde von etwa 0,25 mm Durchmesser sind und meist ein SiO₂-Korn besitzen. Sie haben im allgemeinen die gleiche Größe. Die Verbindung der Oolithe mit der Grundmasse ist keine besonders feste und läßt sich leicht ablösen.

Die Kügelchen der Minette enthalten als Kern sehr oft ein Körnchen Quarz, Siderit oder Kalkspat, um den herum das Erz, das der Hauptmasse nach Limonit ist, abgelagert ist. Es ist oft auf die Übereinstimmung dieser Bildung mit dem Karlsbader Sprudelstein hingewiesen worden. Je nach der mineralischen Natur des Erzkörpers teilt man öfters die Minetten in rote und braune ein; bei ersteren überwiegt Roteisen, bei letzteren Limonit, aber auch aus Eisensilicat können diese Erzkörner bestehen. Das Bindemittel der Oolithe kann recht verschieden sein: Calcit, Quarz (kalkiges Lager, sandig-kieseliges Lager); aber vor allem Brauneisen und auch die anderen Oolithsubstanzen können als Bindemittel auftreten. Sowohl Bindemittel als Körnchen sind oft ziemlich reich an Phosphor (siehe die Analysen).

Die wichtigsten Verbreitungsgebiete sind die Minettevorkommen in Lothringen und Luxemburg, die dem braunen (mittleren) Jura angehören. Andere

¹⁾ Man vgl. O. Aschan, Finska Vetenskaps Societetens Öfversikt 1906, 1—176. Die Mitteilung in Z. prakt. Geol. stellt nur einen Auszug aus dieser umfangreichen, in schwedischer Sprache erschienenen Arbeit dar.

²⁾ B. Aarnio, Die See-Erze der Kirchspiele Pusula, Pyhäjärri, Loppi und Tammala. Helsingfors 1917.

³⁾ H. Schneiderhöhn, Mitt. a. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung. Düsseldorf 3, 9 (1921).

Vorkommen liegen in England (Cleveland Erz), die dem mittleren Lias angehören; in den Vereinigten Staaten (Clinton Erz, meist Roteisen), die dem Silur angehören. Auch karbone Eisenoolithe sind aus Deutschland, Frankreich und England bekannt. Tertiäre Oolithe sind gleichfalls gefunden worden (Holland: Gebiet von Winterswyk).

Analysen von Minetten.

1—16 mitgeteilt von Dondelinger.¹⁾

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO	0,52	0,55	0,79	0,42	0,80
CaO	16,34	15,60	7,68	36,04	4,93
Al ₂ O ₃	5,23	5,44	4,74	3,34	4,57
Fe ₂ O ₃	47,91	50,04	58,10	23,04	38,49
Mn ₃ O ₄	0,80	0,80	0,52	0,28	0,36
SiO ₂	6,84	7,50	7,54	3,75	41,96
P ₂ O ₅	1,80	1,90	2,27	1,34	1,66
Fe	33,24	36,03	40,67	16,13	27,63

1.—5. Von Rümelingen-Düdelingen.

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 1. Graues Lager. | } unteres, rotkalkiges Lager. |
| 2. Gelbes Lager. | |
| 3. Ausgeschiedenes Erz | |
| 4. Kalkwacken | |
| 5. Rotsandiges Lager. | |

	6.	7.	8.	9.	10.	11.
MgO	1,06	0,75	0,65	0,70	0,65	0,80
CaO	6,44	4,10	18,05	7,40	23,85	4,93
Al ₂ O ₃	6,10	6,89	3,62	4,85	4,46	4,57
Fe ₂ O ₃	56,29	58,65	44,06	58,54	32,69	38,49
Mn ₃ O ₄	0,54	0,52	0,44	0,58	0,43	0,36
SiO ₂	13,35	12,90	9,10	8,41	7,28	41,96
P ₂ O ₅	2,31	2,04	1,56	1,77	1,54	1,66
Fe	39,49	41,06	30,84	40,98	22,88	27,63

6.—11. Vom Eschergebiet.

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| 6. Schwarzes Lager. | } unteres, rotkalkiges Lager. |
| 7. Braunes Lager. | |
| 8. Graues Lager. | |
| 9. Ausgeschiedenes Erz | |
| 10. Kalkwacken | |
| 11. Rotsandiges Lager. | |

	12.	13.	14.	15.	16.
MgO	0,85	0,82	0,91	0,16	0,93
CaO	5,30	5,20	6,94	6,32	33,32
Al ₂ O ₃	6,43	6,63	5,78	5,79	2,28
Fe ₂ O ₃	56,49	57,28	53,77	59,14	25,95
Mn ₃ O ₄	0,51	0,47	0,61	0,40	0,29
SiO ₂	16,10	15,68	14,76	11,03	8,48
P ₂ O ₅	1,88	1,91	1,84	1,83	1,09
Fe	39,20	40,10	37,71	41,40	18,17

¹⁾ Dondelinger, L'exposition de l'Administration des mines Luxemburg; Expos. universelles de 1900. Nach W. Kohlmann, Stahl und Eisen **22**, 1277 (1902).

- 12.—16. Von Belvaux-Lamadelin.
 12. Schwarzes Lager.
 13. Graues Lager.
 14. Rotes Lager von Obercarbon.
 15. Erz } rotkalkiges Lager.
 16. Kalk }

Analysen nach L. Hoffmann¹⁾ von der Ebene Briey (Luxemburg-Lothringen).

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO	2,76	—	1,37	1,20	0,50
CaO	10,16	9,20	12,30	9,50	5,30
Al ₂ O ₃	6,37	9,96 ²⁾	4,17 ²⁾	5,00	4,20
Fe ₂ O ₃	47,28	53,44	51,73	57,14	44,50
Mn ₂ O ₃	—	—	—	0,25	—
SiO ₂	15,82	6,80	8,46	7,50	33,60
P ₂ O ₅	1,76	—	—	1,80	1,60
S	—	—	—	Spur	Spur
Glühverlust .	15,51	19,60	20,98	17,50	10,70
	99,72 ³⁾	99,00	99,01	99,89	100,40
Fe	33,10	37,41	36,21	40,00	31,15

1. Schwarzes Lager bei Maringen.
 2. Graues Lager } bei Orne.
 3. Gelbes Lager }
 4. Rotes, kalkiges Lager bei Neufchef.
 5. Rot-sandiges Lager.
 — bedeutet bei diesen Analysen: Nicht bestimmt.

Die Analysen der einzelnen Vorkommen sind in der Reihenfolge vom Liegenden zum Hängenden angeordnet.

In den Erläuterungen zur geologischen Übersichtskarte des westlichen Deutsch-Lothringen sind folgende Durchschnittszahlen angegeben:

	Schwarzes Lager:	Graues Lager:	Rotes Lager:	Rotsandiges Lager:
MgO	0,5	0,5	0,5	0,5
CaO	5,9	19,0	6,2	5,3
Al ₂ O ₃	5,2	2,3	5,5	4,2
Fe ₂ O ₃	57,5	45,5	60,6	44,5
SiO ₂	15,1	7,9	9,9	33,6
CO ₂	4,5	14,3	4,9	4,1
SO ₃	—	0,1	0,1	0,1
P ₂ O ₅	1,7	1,7	1,8	1,6
H ₂ O	9,3	8,0	10,1	6,6
Fe	39,9	31,9	42,4	31,2

Ob das Brauneisen der Oolithen gleichzeitig mit der Bildung des ganzen Erzlagers entstanden ist, oder ob es Umwandlungsprodukt von Eisensilicat oder Siderit ist, kann bis heute noch nicht entschieden werden.

¹⁾ L. Hoffmann, Verhandl. d. naturh. Ver. d. preuß. Rheinlandes, Westfalens usw. 55, 109 (1898).

²⁾ Al₂O₃ + P₂O₅.

³⁾ Diese Summe ist im Original angegeben. Die Zahlen der Analyse enthalten offenbar einen Druckfehler.

Die Entstehung der Minette wird heute ziemlich allgemein als eine Sedimentation gedeutet und auf die Ähnlichkeit mit rezenten Sumpf- und Seerzen hingewiesen und die ungestörte Lagerung großer Minettegebiete und die gleiche Zusammensetzung großer Gebiete hervorgehoben. Für diese Ansicht traten u. a. L. Hoffmann¹⁾ und W. Kohlmann²⁾ für die Vorkommen in Luxemburg und Lothringen ein. L. Hoffmann nimmt an, daß die Sandsteine, Tone und Mergel im Hangenden und Liegenden durch mechanische Ablagerung aus Gesteinstrümmern entstanden sind, also mechanischen Ursprung haben, während die oolithischen Kalke und Erze auf chemischem Wege entstanden seien, durch Abscheidung aus den in Lösung befindlichen Bicarbonaten von Calcium und Eisen. Damit stimmt überein, daß in den Kernen der Oolithe Eisen vorherrscht, gegenüber dem Vorherrschen von Calcium im Bindemittel, was durch ein späteres Eindringen des Eisens, also durch metasomatische Bildung nicht erklärt werden könnte. Van Werveke³⁾ macht besonders auf die Regelmäßigkeit der Erzlager und auf die Tatsache aufmerksam, daß in der Erzformation Kalksteinschichten mit Minettelagern in gleicher Mächtigkeit große Strecken hindurch miteinander wechsellagern.

Auf Veränderungen, die nach der Ablagerung der Oolithe in ihnen vor sich gegangen sind, hat zuerst L. Cayeux⁴⁾ und dann A. Bencke⁵⁾ hingewiesen. Sie heben die Tatsache hervor, daß man sowohl in den limonitischen, wie auch in den hämatisierten und carbonatisierten große Mengen Quarz findet und daß es sich hierbei nur selten um dem Erze gleichalterige Bildungen handelt, sondern daß der Quarz sekundär ist, der am häufigsten im Siderit auftritt. Auch im Bindemittel findet sich dieser Quarz. A. Bencke nimmt an, daß diese SiO₂ aus den oberen Schichten durch das Wasser nach abwärts geführt worden ist, denn er nimmt auch von oben nach unten zu ab. Auch lassen sich mehrere Verkieselungsperioden nachweisen, von denen eine vor der Faltung der Eisenerzschichten liegt und daher in die paläozoischen Zeiten hinaufreicht, während die andere jüngere sehr lange angedauert hat und wahrscheinlich bis in unsere Zeit sich fortsetzt, welche zweite Periode die Hauptmasse des Quarzes geliefert hat. A. Bencke nimmt folgende metamorphe Bildungsweise an: Es haben sich ursprünglich Kalkoolithen in sehr bewegtem Meere abgesetzt. Durch Studium zahlreicher Erzproben aus den verschiedensten Oolithvorkommen läßt sich annehmen, daß dann in das Kalkcarbonat Eintritt und Konzentration von Eisencarbonat stattfand, während in einer dritten Periode das Eisensilicat in Gestalt des Chlorits auf Kosten des Siderits in die Massen eintritt. Durch Zersetzung des Chlorits bilden sich dann die oxydischen Anteile der Oolitherze. Nun begann die Verkieselung und die Bildung von Magnetit. Das Bindemittel durchläuft dieselbe mineralogische Entwicklung und Umbildung als die Oolithe selbst, doch ist nach A. Bencke diese Entwicklung langsamer, daher abweichende Zusammensetzung von Oolith und Bindemittel.

Diesem Erklärungsversuch stehen alle die im vorstehenden angegebenen

¹⁾ L. Hoffmann, Verhandl. d. naturh. Ver. d. preuß. Rheinlandes, Westfalens usw. **55**, 109 (1898). Ref. N. JB. Min. etc. 1902, II, 89.

²⁾ W. Kohlmann, Stahl und Eisen **22**, 570 (1902); Sitzber. d. niederrhein. Ges. für Natur- und Heilkunde. Bonn 1898, 27; N. JB. Min. etc. 1902, II, 90.

³⁾ Van Werveke, Z. prakt. Geol. **9**, 396 (1901).

⁴⁾ L. Cayeux, C. R. **149**, 1288 (1900).

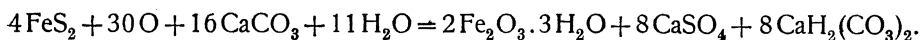
⁵⁾ A. Bencke, Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. **62**, 297 (1914).

schwerwiegenden Einwände gegen eine metasomatische Bildung der Oolitherze gegenüber, die von A. Bencke anscheinend absichtlich nicht beachtet werden.¹⁾

Die Entstehung der Brauneisenoolithe der Kertscher- und Tamaner-Halbinsel (vgl. An. 1—8, S. 700) bringt S. Popoff²⁾ in Beziehung zu den Untersuchungen von J. M. Jegunow³⁾ und Nadson. Es sind Bildungen in Seen, Limanen oder Sümpfen. Das Eisenhydroxyd ist unter Mitwirkung von Bakterien in kolloider Form niedergeschlagen worden. Also eine Analogie in der Entstehung von See-Erz und Oolithen. Dafür spricht die weite Verbreitung von derbem und locker-erdigem Siderit in den Oolithschichten, die Beimengung organischer Substanzen und der Phosphorsäure, sowie das Auftreten von Kieselsäure in oolithischer Skelettform. Aber auch die Umwandlung von Siderit in oolithischen Limonit ist durch S. Popoffs Beobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht. In einigen der beschriebenen Lagerstätten zeigt dichter Siderit in seinem Inneren (nicht an der Oberfläche!) zahlreiche mikro- und makroskopische Konkretionen von Limonit. Durch deren Isolierung können große Mengen von Oolithen entstehen. S. Popoff hebt besonders hervor, daß es sich dabei um keine Zementierung von Oolithen durch Siderit handelt.

Nicht immer bergen die Brauneisenoolithe in der Mitte ein Quarzkorn. S. Popoff beschrieb solche von der Tamaner- und Kertscher-Halbinsel von Stecknadelkopfgröße bis $1\frac{1}{2}$ cm Durchmesser, die nie im Kern, sondern nur in den peripheren Teilen Einschlüsse von Quarzkörnern enthalten. Bei diesen Oolithen verbleibt beim Lösen in HCl ein mit Ton vermengtes Kieselskelett, das die ursprüngliche Oolithform vollständig wiedergibt.

F. Gaub⁴⁾ hat die Entstehung der jurassischen Oolithe der Schwäbischen Alb besprochen. Die chemische Analyse der Oolithe ergab, daß als Eisenhydroxyd nur Brauneisenerz in Betracht kommt, und daß sie lösliche SiO_2 , Tonerde als Hydrat und P_2O_5 enthalten. Die Oolithe sind in flüssigem Medium verhältnismäßig langsam entstandene Bildungen. Das Brauneisen der Oolithe ist nach F. Gaub weder primär noch metasomatisch entstanden, sondern das Produkt einer Metathese durch Zersetzung von Pyrit, wofür auch der Umstand spricht, daß in Teilen der Lagerstätten, in denen sich noch heute wirkende Oxydation der Schichten erkennen läßt, mit Abnahme des Pyrits der Limonitgehalt der Oolithe zunimmt. Diese Metathese kann sich nach der Formel vollziehen:



Dabei entsteht eine Fe-Konzentration, da CaSO_4 und $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ vom Wasser fortgeführt wird.

¹⁾ Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß A. Benckes Veröffentlichung mehr behauptend als beweisend ist und daß die Ausdrucksform es an Klarheit ermangelt läßt und in mineralogischer Hinsicht wenig wissenschaftlich wirkt. So wird z. B. stets „das Chlorit“ geschrieben.

²⁾ S. Popoff, Trav. d. Musée geol. Pierre le Grand près l'Acad. d. Sc. St. Pétersb. 4, 99 (1900). Ref. N. JB. Min. etc. 1912, II, 39.

³⁾ J. M. Jegunow, Annuaire géol. et min. Russie 2, 157 (1897).

⁴⁾ F. Gaub, Die jurassischen Oolithe der Schwäbischen Alb. Geolog.-paläontolog. Abhandl. Neue Folge 9, 1910.

Die französischen Lager von Eisenoolithen der arenorikanischen Halbinsel und der Ardennen, die dem Silur und teilweise dem Devon angehören, sind nach L. Cayeux¹⁾ ursprünglich CaCO_3 gewesen, das in den silurischen Fe-Oolithen von Clinton noch jetzt in großen Mengen vorhanden ist.

Nach A. Kupffer²⁾ ist in der Nähe des Kubinsker Sees bei Wologda aus Sumpferz durch Reduktionswirkung der organischen Substanz des Torfes ein 1100 g schweres Stück metallisches Eisen entstanden. A. Kupffer hat auch in anderen Sumpferzen unbekannter Herkunft bei der Analyse einen Gehalt an sehr fein verteiltem metallischen Eisen nachweisen können (durch Lösung in Kupferammoniumchlorid). Siehe bei tellurisches Eisen.

Nach L. Cayeux³⁾ ist der mit Glaukonit zusammen vorkommende Limonit im Arrondissement Vouziers bei Granpré aus dem Glaukonit entstanden. Viele Körner des Glaukonits sind nur noch in ihrem Kern grüner Glaukonit und sonst zur Gänze in Limonit umgewandelt.

Achatähnliche Limonitgeoden beschrieb H. W. Nichols⁴⁾ von Muscopee, Indian territory. Die äußere aus mehreren Lagen bestehende Rinde ist ein aus Siderit entstandener Limonit, die Hauptmasse weiter im Inneren ist eine Wechsellagerung von Limonit und Turgit. Die innere Höhlung ist mit etwas Limonit und Opal ausgekleidet.

Limonit als Bindemittel von Sandkonkretionen beschrieb H. W. Nichols⁵⁾ vom Spring-Lake, Michigan.

Turgit.

Mischung von Hämatit und Goethit.

S. 729 wurde dargetan, daß der Turgit sich chemisch-physikalisch anders verhält, als das Eisenoxydmonohydrat. Er ist daher hier selbständig angeführt, viele seiner Eigenschaften sind aber bereits bei Limonit gebracht worden, S. 727, 731.

Analysenzusammenstellung.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	—	—	4,34	—	4,34
FeO . . .	—	0,49	—	0,70	—
Mn ₂ O ₃ . .	—	Spur	—	9,10	—
Fe ₂ O ₃ . .	93,94	93,68	93,54	92,64	92,60
SiO ₂ . . .	—	0,68	1,18	0,90	2,65
CO ₂ . . .	—	0,30	—	0,43	—
H ₂ O . . .	6,06	4,12	4,95	4,68	5,56
	100,00	99,27	99,67	99,45	100,81

1. Turgit von Katnow in Zentralrußland; anal. P. A. Zemjatschensky, Tra-veaux de la Soc. d. Natur. St. Pétersb. **20**, 1889; Z. Kryst. **20**, 188 (1892).

¹⁾ L. Cayeux, C. R. **149**, 1388 (1909).

²⁾ A. Kupffer, Ann. d. l'Inst. des Mines à St. Pétersb. 1908, 310. Ref. N. JB. Min. etc. 1912, II, 314.

³⁾ L. Cayeux, C. R. **142**, 895 (1906).

⁴⁾ H. W. Nichols, Field Columbian Museum; Publ. 111; Geol. series **13**, 25; N. JB. Min. etc. 1908, II, 7.

⁵⁾ H. W. Nichols, l. c.

2. Turgit von New York; anal. E. Posnjak u. H. E. Merwin, Am. Journ. **47**, 311 (1919).
 3. Von Roseto auf Elba; anal. E. Manasse, Mem. Soc. Toscana, Sc. Nat. **27**, 1911; nach Z. Kryst. **54**, 206 (1915).
 4. Von Missouri; anal. wie An. 2.
 5. Wie An. 3.

	6.	7.	8.	9.	10.
δ	—	4,34	—	—	—
Mg	0,07	—	—	—	—
CaO	0,24	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	0,75	—
Mn ₂ O ₃	1,44	—	3,8	0,61	2,80
Fe ₂ O ₃	93,46	92,04	91,6	91,36	91,00
SiO ₂	0,30	2,11	—	2,06	—
P ₂ O ₅	0,04	—	—	—	—
S	0,06	—	—	—	—
H ₂ O bis 110°	5,00	5,58	2,5	5,20	1,80
H ₂ O über 110°			1,8		3,45
	100,61	99,73	99,7	99,98	99,05

6. Turgit vom Gouvern. Kielce, G. Sigismund; anal. A. Flug bei J. Samojloff, Z. prakt. Geol. **11**, 301 (1903).
 7. Wie An. 3.
 8. Von der Uspenkischen-Simskischen Grube Nr. 1 im Revier von Bakal im südlichen Ural; anal. J. Samojloff, Bull. Soc. Nat. Moscou 1899, 142; N. JB. Min. etc. 1901, II, 177; Z. Kryst. **34**, 703 (1901).
 9. Große traubige Massen bei Salisbury, Connecticut; anal. Rodman bei G. J. Brush, Am. Journ. **44**, 219 (1867).
 10. Von der Uspenk-Juresonschen Grube bei Bakal im südlichen Ural; anal. wie Nr. 8.

	11.	12.	13.	14.	15.
δ	—	—	—	—	3,534
CaO	—	—	—	—	0,82
Al ₂ O ₃	—	—	—	1,60	—
Mn ₂ O ₃	3,9	3,8	1,40	—	—
Fe ₂ O ₃	90,3	90,1	89,64	87,93	86,59
SiO ₂	—	—	2,79	2,12	7,69
P ₂ O ₅	—	—	—	1,57	—
H ₂ O bis 110°	1,9	3,2	5,64	6,52	5,56
H ₂ O über 110°	3,4	2,8			
	99,5	99,9	99,47	99,74	100,66

11. Von der Werschne-Uspenkschen Grube, wie An. 8.
 12. Uspenk-Simskische Grube Nr. 2 wie An. 8.
 13. Grube Luise Horhausen; anal. T. J. Bergmann nach C. F. Rammelsberg, Min. Chem. 1860, 988.
 14. Aus dem Dep. Wladimirowka, Gouvern. Fula, Rußland; anal. J. Samojloff, Z. prakt. Geol. **11**, 301 (1903).
 15. Würfelförmige Pseudomorphosen nach Pyrit im Tonschiefer von der Insel Kerrera, Schottland; anal. F. Heddle, Min. Soc. London **5**, 3 (1882).

	16.	17.	18.	18a.
δ	—	—	3,54–3,74	—
CuO	}	—	1,85	—
PbO				
MnO	8,60	—	—	—
Fe ₂ O ₃	86,41	85,47	85,34	94,15
SiO ₂	—	—	7,50	—
H ₂ O	5,06	4,43	5,31	5,85
Unlöslich	—	9,99	—	—
	100,07	99,89	100,00	100,00

16. Von Glendon Easton, Pennsylvanien; anal. J. Eyerman, Über die Mineralien Pennsylvaniens II, 1911; Z. Kryst. **54**, 100 (1915).

17. Von Nagolnij Krjasch im Donetzbecken; anal. J. Samojloff, Material. zur Miner. Rußlands **23**, 1906; Z. Kryst. **46**, 291 (1909).

18. Von der Turjinschen Grube, Bogoslowk, Ural; R. Hermann, Journ. prakt. Chem. **33**, 96 (1844).

18a. Auf 100 berechnet.

	19.	20.	21.
CaO	1,0	1,0	0,03
NiO	—	—	0,004
Al ₂ O ₃	5,0	4,0	6,25
Mn ₂ O ₃	—	—	0,06
Fe ₂ O ₃	83,4	86,9	81,28
SiO ₂	7,0	3,1	1,17
TiO ₂	—	—	0,04
P ₂ O ₅	—	—	1,88
H ₂ O	4,0	5,4	9,02
	100,4	100,4	99,734

19. u. 20. Pisolithartige Eisenerzkongregation aus Laterit von Surinam; anal. G. C. Du Bois, Tsch. min. Mit. **22**, 33 (1902).

21. Alluvialer Lateriteisenstein aus Surinam; anal. Heffelmann bei G. C. Du Bois, wie oben.

Einige technische Analysen von Turgiten aus Bosnien
(nach F. Katzer).

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO	0,29	Spur	—	—	1,04
CaO	2,79	3,42	1,63	—	4,20
BaO	0,92	—	—	0,74	0,50
Cu	Spuren	—	—	0,02	0,05
Al ₂ O ₃	0,51	1,18	3,26	—	4,17
Mn ₂ O ₃	0,03	—	—	—	—
Mn	—	2,64	4,32	1,16	3,53
Fe ₂ O ₃	66,39	—	—	—	—
Fe	—	59,61	50,10	46,20	37,24
SiO ₂	24,21	2,47	10,63	18,17	22,95
P ₂ O ₅	0,57	—	—	—	—
P	—	0,15	0,11	0,36	0,52
SO ₃	0,48	—	—	—	—
S	—	0,06	0,25	0,03	0,07
H ₂ O	3,47	3,88	6,51	3,93	8,42
Eisenbisulfuret	0,28	—	—	—	—
	99,94	73,41	76,81	70,61	82,69

1. Von Nikolin Potok, westlich von Bugojno; anal. im Generalprobieramt Wien; F. Katzer, Die Eisenerzlagerst. Bosniens und der Herzegowina; Wien 1910, S. 194.
2. Roterz von Smreka, Revier Vareš; anal. F. Sum bei F. Katzer, S. 248.
3. Hydrohämait am Ausbiß, Drožkovac, im Revier von Vareš; anal. wie oben S. 257.
4. Roterz aus der gleichen Fundstätte, mittlere Qualität; anal. wie oben S. 257.
5. Vom gleichen Erz die mindere Qualität, S. 257.

Eigenschaften. Die Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gilt durchaus nicht allgemein; nach E. Posnjak und H. E. Merwin¹⁾ ist der Turgit eine feste Lösung von Hämatit und Goethit. Lötrohrverhalten analog dem Limonit.

Brechungsindizes nach E. S. Larsen (zitiert nach E. Posnjak und H. E. Merwin) $\alpha = 2,3-2,6$; β und $\gamma = 2,5-2,7$, optisch negativ. Nach E. Manasse ist Turgit nicht doppelbrechend. Dichte 4,34—4,7. Härte $4\frac{1}{2}-5$. Siehe auch S. 731 Dehydratation und Wassergehalt siehe S. 717.

L. J. Spencer²⁾ untersuchte gleichzeitig mit E. Posnjak und H. E. Merwin Turgit auf seinen Wassergehalt. Er arbeitete mit dem Turgit von Bridgeville, Nova Scotia, der leider nicht analysiert wurde. Bei Rotglut gab er 5,7% H_2O ab. Auffallend ist die große Menge von H_2O , die bei 100° entweicht und die größer ist als die der Limonite. L. J. Spencer gibt dem Turgit die bekannte Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und identifiziert ihn mit Hydrohämait. Die nebenstehenden Entwässerungskurven des Turgit (Fig. 59) geben annähernd das gleiche Bild, wie die Versuche von E. Posnjak und H. E. Merwin. Die Entwässerung von Limonit und Goethit gibt wohl kein richtiges Bild, weil es zu keinen angenäherten Gleichgewichten kam.

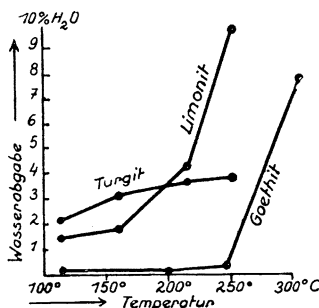


Fig. 59. Dehydrationskurve von Turgit im Vergleich mit Limonit und Goethit nach L. J. Spencer.

Vorkommen. Nach J. Samojloff³⁾ ist Turgit viel häufiger, als angenommen wird, da er mit Goethit und Limonit, namentlich in dichtem Zustande verwechselt wird. In Zentralrußland konnte ihn J. Samojloff an vielen Stellen auffinden. Über die Fundorte siehe bei den Analysen.

Tellurisches Eisen und Nickeleisen.

Von Hans Leitmeier (Wien).

Synonyma: Gediegenes Eisen, terrestrisches Eisen.

Nickelreiche Varietäten: Awaruit, Josephinit, Suesit, Bobrovkit.

Lokalnamen: Catarinit, Oktibehit).

Die Vorkommen von gediegenem, metallischem Eisen, die sich auf unserem Planeten — genannt Erde — gebildet haben, sind teils reines Eisen teils Legierungen von Nickel und Eisen, die oft größere Mengen von Nickel, als Eisen enthalten; deshalb ist das tellurische Eisen in diesem Handbuche auch erst an letzte Stelle nach den anderen Eisenmineralien oxydischer Natur gestellt worden, im Gegensatz zum Meteoreisen, bei dem so hohe Nickelgehalte nicht als vollständig sichergestellt gelten dürfen.

¹⁾ E. Posnjak u. H. E. Merwin, Am. Journ. 47, 311 (1919).

²⁾ L. J. Spencer, Min. Mag. 18, 339 (1919).

³⁾ J. Samojloff, Z. prakt. Geol. 11, 301 (1903).

Bei der Darstellung des gediegenen Eisens in diesem Handbuche wurde auf die Wiedergabe aller chemischen, physikalischen und chemisch-physikalischen Eigenschaften verzichtet, die an künstlichem Eisen angeführt wurden, weil umfangreiche metallurgische Werke hierüber erschöpfend belehren und ein wenig umfänglicherer Auszug wertlos gewesen wäre.

Analysenzusammenstellung.

Die Analysen sind nach den einzelnen Fundorten und innerhalb dieser in zeitlicher Folge angeordnet.

1. Eisen aus Grönland.

a) Von Uifak.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ	6,36	7,06	6,24	—	—
C	—	—	2,30	3,69	4,64
Fe	84,49	86,34	93,24	80,64	71,09
Ni	2,48	1,64	1,24	1,19	2,65
Co	0,07	0,35	0,56	0,47	0,91
Cu	0,27	0,19	0,19	³⁾	1,01
S	1,52	0,22	1,21	2,82	2,70
P	0,20	0,07	0,03	0,15	0,21
Cl	0,72	1,16	0,16	—	—
As	—	—	—	—	0,41
O	—	—	—	11,09	12,10
H	—	—	0,07	—	—
Na ₂ O	Spur	0,14	0,12	—	—
K ₂ O	Spur	0,07	0,08	—	—
MgO	0,04	0,29	Spur	—	—
CaO	Spur	0,48	—	—	—
Al ₂ O ₃	Spur	0,24	—	—	—
SiO ₂	Spur	0,66	0,59 ¹⁾	0,08 ³⁾	0,07
CaSO ₄	—	—	—	—	1,29
CaCl ₂	—	—	—	—	0,04
FeCl ₂	—	—	—	—	0,02
H ₂ O	—	—	—	—	2,86
Unlöslich	0,05	4,37	¹⁾	—	—
Verlust	10,16 ²⁾	3,71	—	—	—
	100,00	100,00 ⁴⁾	99,79	100,13	100,00

1. Eisen von einem größeren Stücke; anal. A. E. Nordenskiöld, Kongl. Vetenskaps. Akad. Förhandl. Stockholm 1870, 1059. Nach Tsch. min. Mit. 1871, 109, in J. k. k. geol. R.A. 21(1871.)

2. Von einem der kleineren Blöcke; anal. Th. Nordström, nach G. Tschermak, Tsch. min. Mit. 1871, wie oben.

3. Eisen aus dem Basalte; anal. G. Lindström, nach G. Tschermak, wie oben.

¹⁾ SiO₂ + Unlösliches.

²⁾ Kohle + organ. Subst. + H₂O als Verlust errechnet.

³⁾ Si + Cu + Cr.

⁴⁾ Diese Summe ist im Original angegeben; wahrscheinlich enthalten die Zahlen dieser Analyse einen Druckfehler.

4. Von einem 1 kg schweren Stück; anal. F. Wöhler, Nachr. Gött. K. Societät d. Wiss. 1872. — Lawrence Smith, Ann. chim. phys. 16, 452 (1879). — F. Wöhler, N. JB. Min. etc. 1879, 832. Berechnung dieser Analyse, siehe S. 775.

5. Anal. A. Daubrée, C. R. 74, 1542 (1872). Diese Analyse wurde auch berechnet, siehe S. 775.

	6.	7.	8.	9.	10.
δ	—	5,0	6,42	7,46	6,80
C	1,64 ¹⁾	1,36	2,34	—	2,33
Fe	58,25	16,56	93,16	90,17	88,13
Ni	2,16	1,08	2,01	6,50	2,13
Co	0,30	0,48	0,80	0,79	1,07
Cu	0,13	0,08	0,12	0,13	0,48
S	0,16	1,12	0,41	—	0,36
P	Spuren	0,14	0,32	—	0,25
Cl	0,16	—	0,02	—	0,08
H	0,28	—	—	—	—
Na ₂ O	0,09	—	—	—	—
K ₂ O	Spuren	—	—	—	—
MgO	0,33	—	—	—	—
CaO	0,50	—	—	—	—
NiO	} 0,44	—	—	—	—
CoO		—	—	—	—
Al ₂ O ₃	1,45	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	76,21	—	—	—
FeO . Fe ₂ O ₃	30,42	—	—	—	—
SiO ₂	0,26	—	—	1,54	4,20
H ₂ O	—	4,50	—	—	—
Ungelöster Rückstand	6,07	—	—	—	—
	102,64	101,53	99,18	99,13	99,03

6. Eisenflitter und harte Kugeln aus einem Basaltgestein, das Flitter und Kugeln metallischen Eisens enthält; anal. R. Nauckhoff, Tsch. min. Mit. 1874, 124, in J. k. k. geol. R.A. 24, (1874).

7. An äußeren Teilen; anal. Lawrence Smith, Ann. chim. phys. 16, 452 (1879).

8. An inneren Teilen der gleichen Masse; anal. wie oben.

9. Hämmerbares Eisen; anal. wie oben.

10. Unregelmäßige Massen; anal. wie oben.

	11.	12.	13.	14.
δ	6,87	6,87	6,87	6,87
C	1,37	1,70	1,27	1,20
Fe	91,71	91,17	82,02	59,77
Ni	1,74	1,82	1,39	1,60
Co	0,53	0,51	0,76	0,39
Cu	0,16	0,16	0,19	0,23
S	0,10	0,78	0,08	?
Al ₂ O ₃	1,21	2,12	1,08	3,79
SiO ₂	0,31	0,46	0,59	0,39
Unlöslich	2,39	0,77	8,03	22,23
	99,52	99,49	95,41 ²⁾	89,60 ²⁾

¹⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen.

²⁾ Das Eisen ist mehr oder weniger oxydiert, daher ergeben sich Abgänge, die sich wohl als Sauerstoff deuten lassen.

11.—14. Von A. E. Nordenskiöld gefundene Stücke aus dem Kopenhagener Museum; anal. J. Lorenzen, Meddelelser from Grönland, Heft 4, 1883; Min. Mag. 6, 14 (1884); Z. Kryst. 10, 290 (1885); Z. Dtsch. geol. Ges. 35, 697 (1883).

11. Ein größeres Stück von körnigem Bruch, weiß, sehr hart und zäh; an der Luft beständig.

12. Ein flaches Stück, im Innern stellenweise eine grüne Masse einschließend, spaltbar, blättrig; hatte sich an der Luft ziemlich gut erhalten, obwohl es in der Sammlung zu rosten anfangt.

13. Innere Masse der sich oxydierenden Teile des vorigen.

14. Äußere Massen des Materials der An. 12.

b) Von Niakornak.

Dieses Eisen wurde von Rink auf seinen Reisen mitgebracht und dürfte nach den Angaben von J. Lorenzen Eisen von Uifak sein, das von Grönländern verschlept wurde. Es ist nur in losen Stücken bekannt geworden.

	15.	16.	17.	18.
δ	7,073	7,60	7,29	—
C	1,69	1,74	3,11	3,72
Fe	93,39	92,45	92,46	93,64
Ni	1,56	2,88	1,92	2,00
Co	0,25	0,43	0,93	0,48
Cu	0,45	0,18	0,16	0,07
S	0,67	1,25	0,59	1,13
P	0,18	0,24	0,07	0,19
SiO ₂	0,38	1,31	0,24	—
Unlöslich	—	—	1,09	—
	98,57	100,48	100,57	101,23

15. Schmale Splitter; anal. Forchhammer, Oversigt over kgl. danske Vidensk. Selskabs Forhandl. 1854, 1; Pogg. Ann. 93, 155.

16. Feines Eisenpulver; anal. Lawrence Smith, Ann. chim. phys. 16, 489 (1879).

17. Stücke; anal. J. Lorenzen, Meddelelser from Grönland, Heft 4 (1883); Min. Mag. 6, 26 (1886).

18. Anal. Sjöström bei E. Cohen, Meddelelser from Grönland 15, 302 (1897).

Andere Grönländische Vorkommen.

	19.	20.	21.	22.
δ	7,26	7,92	7,57	—
C	0,96	0,28	0,87	1,94
Fe	95,15	93,89	92,41	95,67
Ni	0,34	2,55	0,45	—
Co	0,06	0,54	0,18	Spur?
Cu	0,14	0,33	0,48	0,06
S	nicht best.	0,20	Spur	0,09
Al ₂ O ₃	0,51	—	0,60	—
SiO ₂	0,68	0,46	0,90	1,40
Unlöslich	1,90	1,48	4,57	1,09
	99,74	99,73	100,46	100,25

19. Von J. Steenstrup gefunden, von Asuk auf Disco; anal. J. Lorenzen, wie oben.

20. u. 21. Von J. Steenstrup gefunden, vom Mellemfjord auf Disco; anal. wie oben.

20. Vom inneren Teil des Fjordes, geschmeidiges Eisen.

21. Von der Mündung des Fjordes, weniger geschmeidig.

22. Von Ch. L. Giesecke gefundenes Stück, vom Arverprindsens Eiland; anal. wie

oben. Die Analyse ist an der dünneren, äußeren Schicht ausgeführt, die geschmeidig ist; nur die C-Bestimmung war an der inneren Masse ausgeführt worden, die unter dem Hammer zerfiel.

	23.	24.	25.	26a.	26b.
δ	7,19	7,06	—	—	—
C	2,40	0,20	nicht best.	—	—
Fe	92,68	92,23	94,11	—	—
Ni	2,54	2,73	2,85	—	—
Co	0,58	0,84	1,07	7,76	} 0,23
Cu	0,20	0,36	0,23	0,56	
S	0,01	—	nicht best.	Spur	0,78
Al ₂ O ₃	—	0,64	—	—	—
SiO ₂	0,31	0,64	—	—	—
Unlöslich	0,08	1,99	0,61	—	—
	98,80	99,63	98,87		

23. Von Rudolph 1852 von der Fortune Bay auf Disco mitgebrachter Klumpen, sehr spröde, daß es sich in ein grobes Pulver verwandeln läßt; anal. wie oben (vielleicht aus Uifak eingeschleppt).

24. Von Fiskernaes, Godthaabdistrikt, mehr als 500 km von Uifak entfernt, zwei kleine Stücke 1853 durch Rink gesammelt, stellt eigentlich mit Eisen durchwachsenen Dolerit dar, vielleicht auch erst durch Grönländer an seinen Fundort gelangt; anal. wie oben.

25. Von J. Steenstrup in einem Grab im Basalt von Ekaluit, Nugssuak gefunden; anal. wie oben. Wegen ungenügendem Material waren C, S und P nicht bestimmt worden.

26a. Grönländisches Messer, gehämmert, in das Heft geklemmtes Stück vom Hundeiland zwischen Disco und Egedesminde; anal. wie oben.

26b. Ebensolches Messer von Sermermiut bei Jakobshavn; anal. wie oben.

Vorkommen in den Vereinigten Staaten.

	27.	28.	29.	30.	31.
δ	8,54	—	6,2	7,43 ¹⁾	7,58 ²⁾
C	—	Spur	Spur	0,065	unbest.
Fe	37,69	37,24	23,22	99,16	99,39
Ni	59,69	62,01	60,45	—	—
Co	0,40	0,73	0,55	—	—
Cu	0,90	0,28	0,50	—	—
Si	0,12	—	—	—	—
As	—	—	0,23	—	—
Cl	—	—	0,04	—	—
Ca	0,09	—	—	—	—
Al	0,20	—	—	—	—
P	0,10	0,15	—	0,207	0,13
SiO ₂	—	—	—	0,37	0,31
Wasserfreies Silicat	—	—	12,26	—	—
Fe ₇ S ₈	—	—	0,55	—	—
Chromit und Magnetit	—	—	0,12	—	—
Flüchtige Bestandteile	—	—	0,70	—	—
H ₂ O unter 100°	—	—	0,81	—	—
H ₂ O über 100°	—	—	1,12	—	—
	99,19	100,41	100,55	99,802	99,83

¹⁾ Kleinere Stücke ergaben $\delta = 7,63-7,73$.

²⁾ Kleinere Stücke ergaben $\delta = 7,83-7,88$.

27. Vom Octibbeha Co. in Mississippi, sogen. Octibbehit Fe_2Ni_8 ; anal. F. A. Genth bei W. J. Taylor, Am. Journ. **24**, 294 (1887).

28. Vom gleichen Vorkommen (Formel Fe_3Ni_5); anal. E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmuseums, Wien **7**, 146 (1892).

29. Vom Josephine Co. Oregon, sogen. Josephinit, entspricht der Formel Fe_2Ni_5 ; anal. W. H. Melville, Am. Journ. **43**, 510 (1892).

30. Von einem Kohlenbau bei Cameron, Clinton Co.; anal. E. T. Allen, Am. Journ. **4**, 99 (1897).

31. Vom Kohlenbau von Weaubleau, Hickory Co.; anal. wie oben.

	32.	33.	34.
δ	7,49	—	—
C	nicht best.	—	—
Fe	97,10	97,12	99,77
Co	—	—	Spuren
Cu	—	0,04	—
Sn	—	—	Spur
S	—	1,47	—
P	0,176	—	—
SiO_2	1,65	—	—
Quarz	—	0,82	0,25
	98,926	99,45	100,02

32. Von Holden, Johnston Co., aus einer Kohlengrube; anal. E. T. Allen, wie oben.

33. Aus den Goldsanden von Montgomery Co., Virginia, Körner, durchschnittlich 5—7 mg schwer, oberflächlich nur schwach oxydiert, Abwesenheit von C, P und Mn festgestellt; anal. W. T. Page bei J. W. Mallet, Ch. N. **44**, 189 (1881); Z. Kryst. **9**, 628 (1884).

34. Aus den Goldsanden von Burke Co. (Nordcarolina), Beschaffenheit wie bei der vorstehenden Analyse; anal. wie oben.

	35.	36.	35a.	36a.
Fe	19,17	18,95	25,24	25,11
Ni	56,30	56,07	74,17	74,30
Co	0,35	0,35	0,46	0,46
P	0,04	0,04	0,04	0,04
S	0,09	0,09	0,09	0,09
Unlöslich	24,15	24,55	—	—
	100,10	100,05	100,00	100,00

35. Awaruit, serpentinhaltig, aus dem Bezirke Josephine in Oregon; anal. G. S. Jamieson; Z. Kryst. **41**, 158 (1906).

36. Von ebenda; anal. wie oben.

35a. Analyse 35 nach Abzug des Unlöslichen auf 100,00% umgerechnet.

36a. Analyse 36 ebenso berechnet.

	37.	38.	37a.	38a.
δ	7,45	7,45	7,85 ¹⁾	7,85 ¹⁾
MgO	0,50	0,44	—	—
Fe	19,21	18,97	21,45	21,28
Ni	68,61	68,46	76,60	76,79
Co	1,07	1,07	1,19	1,20
Cu	0,59	0,56	0,66	0,63
SiO_2	0,10	0,19	—	—
S	0,05	0,05	0,06	0,06
P	0,04	0,04	0,04	0,04
Unlöslich	9,45	9,97	—	—
	99,62	99,75	100,00	100,00

¹⁾ Dichten nach Abzug des Magnetits usw. berechnet.

37. Awaruit von South Fork am Smith River im Bezirke del Norte (Californien); anal. wie oben.

38. Vom gleichen Fundort; anal. wie oben.

37a. Analyse 37 nach Abzug des Unlöslichen bestehend aus Magnetit, Chromit, SiO₂ und MgO auf 100,00%₀ umgerechnet.

38a. Analyse 38 ebenso umgerechnet.

Vorkommen aus Canada.

	39.	40.	41.
δ	—	—	7,257
C	nicht best.	nicht best.	nicht best.
Fe	88,00	97,79	90,45
Mn	0,51	0,57	0,75
Ni	0,10	0,11	Spur
Co	0,21	0,23	—
Cu	0,09	0,10	—
S	0,12	0,13	nicht best.
P	0,96	1,07	nicht best.
Unlöslich	9,76	—	7,26 ¹⁾
	99,75	100,00	98,46

39. Bestandteil einer dünnen Kruste auf Quarzit am Nordufer des St. Josephs Island, Lake Huron (Ontario); anal. G. C. Hoffmann, Ann. Rep. Geol. Surv. Canada, Ottawa 1892; nach Z. Kryst. **23**, 507 (1894).

40. Dieselbe Analyse nach Abzug des Unlöslichen auf 100%₀ umgerechnet.

41. In kaolinisierten Albitschnüren eines Perthits in Form kleiner Kügelchen, von Cameron, Nipissingdistrikt (Ontario); anal. G. Chr. Hoffmann, Ann. Rep. Geol. Surv. Canada, Ottawa 1892—93; nach Z. Kryst. **28**, 324 (1897).

	42.	43.
δ	8,215	7,746
Fe	22,30	21,35
Ni	76,48	74,34
Co	—	1,34
Cu	1,22	0,48
P	—	0,08
S	—	0,03
Unlöslich	—	1,72
	100,00	99,34

42. Aus den goldführenden Sanden des Fraser-River, 2 Meilen unterhalb Lillooet, Distr. Lillaet (Provinz British Columbia); anal. F. G. Wait bei G. Chr. Hoffmann, Am. Journ. **19**, 319 (1905). Die Analyse nach Abzug von 1,16%₀ unlöslich auf 100,00%₀ umgerechnet, sog. „Souesit“.

43. Awaruit aus den Goldschleusenkästen von Hoole Canyon, Pelly River (Yukon); anal. R. A. A. Johnston, Sum. Rep. Geol. Surv. Depart. of Mines for 1910; Canada, 1911, 257; Z. Kryst. **54**, 79 (1915).

¹⁾ Unlöslicher, nicht metallischer Rest.

Andere Vorkommen.

	44.	45.	46.	47.
δ	7,747–7,836	8,1	7,007	—
C gebunden. } C frei . . . }	0,20	—	0,33 2,87	—
Fe	63,69	31,02	93,87	99,08
Ni	33,97	67,63	—	—
Co	1,48	0,70	—	—
Mn	—	—	0,66	—
Si	0,01	—	1,55	0,07
Al	—	—	0,16	—
S	0,16	0,22	0,04	—
P	0,05	—	—	0,28
SiO ₂	—	0,43	—	—
	99,56	100,00	99,48	100,00 ¹⁾

44. Von St. Caterina in Brasilien; anal. A. Damour, C. R. **84**, 478 (1877), sog. Catarinit (Fe₂Ni).

45. Aus den Goldseifen des George River (Distrikt Awarua) auf Neuseeland; anal. Skay, Trans. N. Z. Phil. Soc. Wellington **18**, 402 (1885), sog. Awaruit (FeNi₂).

46. Vom nordwestl. Teil der Russischen Insel auf der Larionowschen Halbinsel westlich des Kanals, der den Bospor mit der Bucht Nowik vereinigt (bei Wladiwostok); anal. S. A. Jakowleff bei A. A. Inostrawzeff, Trav. de la Soc. Imp. des Nat. d. St. Pétersbourg **35**, 21 (1907); nach Z. Kryst. **50**, 61 (1912).

47. Aus dem Sumpferz eines Torfes 20 Werst nordöstl. der Stadt Wologda bei der Kirche Nikolai Wosimskij (1891 gefunden); anal. A. E. Kupffer, Ann. d. l'Inst. d. Mines de l'Imper. Catherine II, St. Pétersbourg 1908, 318. Ref. Z. Kryst. **51**, 300 (1913).

Eisen des Bühl bei Weimar in Cassel und von Chotzen in Böhmen.

	48.	49.	50.
Fe	93,58	92,03	98,33
Ni	—	—	0,61
Mn	Spur	Spur	—
S	—	Spur	—
C	—	0,17	0,74
Rückstand . .	0,57	4,25	—
As	—	—	0,32
			100,00

48. Anal. M. Dittrich bei W. Irmer, Verh. Senkenbergische Naturf.-Gesellsch. **37**, 104 (1920).

49. Anal. W. Irmer, wie oben.

W. Fraenkel (bei W. Irmer) hat folgende C-Werte erhalten:

0,21‰; 0,18‰; 0,33‰; 0,14‰.

Es fehlen in diesem Eisen auch nur in Spuren: Ni, Co und P (nach M. Dittrich).

50. Aus dem Plänerkalk bei Chotzen im Chrudiner Kreise in Böhmen; anal. J. G. Neumann, J. k. k. geol. R.A. **8**, 355 (1857).

¹⁾ Dazu 0,57‰ Humussubstanz durch Differenz bestimmt.

Von der Annahme ausgehend, daß der Sauerstoff an Eisen gebunden ist, berechnete F. Wöhler¹⁾ seine Analyse (An. 4, S. 769) und nimmt als am wahrscheinlichsten an, daß ein dichtes Gemenge von Eisenoxydul und metallischem Eisen vorliege, das besteht aus:

Fe	36,35
FeO	49,90
FeS	7,75
Fe an P gebunden	0,69
Ni (Co-hältig)	1,66
C	3,69
Silicat	
Chrom }	0,08
Kupfer }	
	100,12

A. Daubrée²⁾ berechnet seine Analyse (Nr. 5) bestehend aus:

Fe	40,94
Fe gebunden an S, P, O	30,15
C frei	1,64
C gebunden	3,00

R. Nauckhoff³⁾ berechnete aus seiner Analyse (Nr. 6) ein Ni-, Co-, Fe-Verhältnis:

Fe	95,95
Ni	3,56
Co	0,49
	100,00

Eine gesonderte Analyse des ungelösten, erdigen Rückstandes (6,07%) ergab:

SiO ₂	75,67
Al ₂ O ₃	2,92
Fe ₂ O ₃	12,62
MgO	3,16
CaO	3,15
	97,52

W. H. Melville⁴⁾ hat das wasserfreie Silicat seines Josephinit genannten Nickeleisens untersucht und gefunden, daß zwei Silicate, ein in HCl lösliches und als Serpentin erkanntes und ein unlösliches, das unreiner Bronzit sein dürfte, vorhanden sind, die folgende Zusammensetzung haben:

¹⁾ L. Wöhler, N. JB. Min. etc. 1879, 834.
²⁾ A. Daubrée, C. R. 74, 1543 (1872).
³⁾ R. Nauckhoff, Tsch. min. Mit. 1874, 125 in J. k. k. geol. R.A. 24, (1874).
⁴⁾ W. H. Melville, Am. Journ. 43, 509 (1892).

	1.	2.	3.	4.	5.
Na ₂ O	0,08	—	—	0,08	0,35
MgO	2,69	0,14	28,01	2,55	19,85
CaO	1,62	0,06	11,03	1,56	12,14
(Ni, Co)O	0,32	Spur	—	0,32	2,49
Al ₂ O ₃	0,33	0,03	6,58	0,30	2,34
Fe ₂ O ₃	2,08	0,04	8,77	2,04	15,88
SiO ₂	5,14	0,23	45,63	4,91	38,23
H ₂ O über 100°	1,12	—	—	1,12	8,72
	13,38	0,50	100,02	12,88	100,00

Analyse 1 bezieht sich auf das Gesamtsilicat.

2. Unlöslicher Anteil.

3. Dieser Anteil in Prozenten.

4. Löslicher Anteil in Prozenten.

5. Dieser Anteil in Prozenten.

W. H. Melville gibt für den Josephinit auf Grund der Analyse folgende Verhältnisse Fe:Ni:

	I	II
Fe	23,36	23,09
Ni	60,47	60,43

Der **Nickelgehalt** des natürlichen Eisens ist sehr verschieden; er bleibt meist unter 3%, erreicht selten 3%, wodurch er sich von dem der Meteor-eisen unterscheidet. Dann aber gibt es Eisen mit sehr hohem Gehalt, die eigentlich schon als terrestrisches Nickel mit Eisen anzusprechen wären. Es sind für diese Legierungen Namen wie Josephinit, Awaruit und Suesit gegeben worden. G. S. Jamieson¹⁾ hat die Nickelgehalte zusammengestellt:

	Anal.	Fe	Ni	Co	Cu
1. Neuseeland	Skey	31,02	67,63	6,70	ohne
2. Piemont	A. Sella	26,60	75,20 ²⁾	—	ohne
3. Bez. Josephine	W. H. Melville	27,41	71,35	0,55	0,59
4. Brit. Columbia	Waite	22,30	76,48	ohne	1,22
5. Bez. Josephine	G. S. Jamieson	25,24	77,17	0,46	—
6. Bez. Del Norte	„	21,45	76,60	1,19	0,59
7. Fraser River ²⁾	R. A. A. Johnston	21,35	74,34	1,34	0,48
8. Bobrowka ²⁾	N. Wyssotzky	28,07	71,93	—	—

Obwohl in der Zusammensetzung der Legierungen eine gewisse Gleich-mäßigkeit besteht, stellen sie keine bestimmten Verbindungen von Eisen und Nickel dar, wie G. S. Jamieson hervorhebt. Der Ausdruck Awaruit hat den Prioritätsanspruch.

Es sind die verschiedensten Formeln gegeben worden, meist wohl nur in der Absicht, das Mischungsverhältnis auszudrücken. Die meisten nickel-reichen Eisen schwanken zwischen den beiden Mischungsverhältnissen FeNi₃ und FeNi₂, welchen die Werte I und II entsprechen:

	Fe	Ni
I	24,00	76,00
II	32,19	67,81

¹⁾ G. S. Jamieson, Z. Kryst. **41**, 158 (1906).

²⁾ Zur Zusammenstellung G. S. Jamieson's hinzugefügt.

N. Wyssotzky¹⁾ beschrieb ein Nickeleisenvorkommen aus den platinführenden Sanden des Flusses Bobrowka in Nischne-Tagilsk, das bestand aus:

Ni	71,93
Fe	28,07
Co + Mn	Spuren
	100,00

und das der Formel Fe₂Ni₅ entsprach. Er nannte diese Mischung (überflüssigerweise!) Bobrowkit. Die Werte für Fe₂Ni₅ wären 72,15 Ni und 27,85 Fe.

Über die chemisch-physikalischen Verhältnisse von Legierungen Eisen-Nickel siehe S. 562ff. in der Besprechung von H. Vogel.

A. Daubrée glaubte im Eisen von St. Caterina Schreibersit gefunden zu haben.²⁾ E. Cohen³⁾ untersuchte ein mit verdünnter HCl isoliertes Material, das ihm O. Derby sandte und fand die Zusammensetzung:

Rückstand . . .	4,23
Fe	42,64
Ni	35,42
Co	0,63
P	13,20
	96,12

Die Differenz als Sauerstoff angenommen, ergibt sich 14,06% Magnetit, und der Rest wäre Schreibersit. (Siehe bei Schreibersit unten.)

Physikalische Eigenschaften.

Das Gefüge des terrestrischen Eisens ist ein recht verschiedenes; man vergleiche bei der Besprechung der Vorkommen besonders die Untersuchungen von L. Smith und Benedicks. Manche Stücke geben die Widmannstättenschen Figuren, andere wieder nicht, wie dies auch beim Meteoreisen der Fall ist.

Auch die anderen physikalischen Eigenschaften sind sehr verschieden und richten sich ganz nach der chemischen Zusammensetzung.

Die Farbe ist schwarz bis braun, auch bläulich und rötlich. Die Härte ist sehr verschieden nach der Zusammensetzung. Sie ist für hartes Eisen ungefähr die der 5. Stufe.

Nickeleisen von St. Caterina zeichnet sich durch große Widerstandsfähigkeit aus.⁴⁾

Sehr verschieden ist die Dichte je nach der Zusammensetzung und Reinheit; die entsprechenden vergleichbaren Angaben finden sich bei den Analysen. Angaben ohne chemische Analyse sind wertlos, daher sei auf eine Aufzählung von Bestimmungen an nicht analysiertem Material hier verzichtet. Die Dichte von reinem Eisen beträgt 7,844.

Die Brechungsquotienten betragen nach G. Kundt:⁵⁾

für Rot	für Blau	für Weiß
1,81	1,52	1,73

Chemische Eigenschaften.

Das chemische Verhalten des gediegen Eisen von Uifak — dies ist wohl das bestuntersuchte aller Eisen, die für terrestrisch gehalten werden — ist ein recht verschiedenes.

¹⁾ N. Wyssotzky, Memoires du comité géolog. St. Petersburg 62, 106 u. 667 (1913).

²⁾ A. Daubrée, C. R. 85, 1256 (1877).

³⁾ E. Cohen, Meteorsteinkunde 1894, 138. ⁴⁾ A. Damour, C. R. 84, 481 (1877).

⁵⁾ G. Kundt, Sitzber. Berliner Ak. 1888, 255; Z. Kryst. 18, 434 (1891).

An der Luft oxydieren sich manche Stücke sehr leicht und rasch und so stark, daß manche in kurzer Zeit zerfallen. Andere halten sich lange. F. Wöhler¹⁾ hat ein Eisen untersucht, das 7 Jahre lang an der Luft ganz unverändert blieb.

Die Löslichkeitsgeschwindigkeit ist in Säuren auch verschieden angegeben; so fand F. Wöhler, daß das von ihm analysierte (Anal. 4) nur sehr langsam von HCl aufgelöst wurde, wobei sich Wasserstoffgas bildet, das zuerst nach H₂S, zuletzt nach übelriechendem Kohlenwasserstoff riecht; zurück blieb amorphe Kohle und feine weiße Blättchen von Phosphoreisen.

Die Neigung zur Oxydation ist eine sehr verschiedene. Im Eisen von Uifak kommt ganz reines unverändertes Eisen und solches vor, das fast gänzlich oxydiert und in Limonit umgewandelt ist. Das nickelreiche, als Awaruit bezeichnete Eisen ist dagegen, wie aus den Beschreibungen hervorgeht, sehr widerstandsfähig und besitzt keine Neigung zur Oxydation.

Von Cl. Winkler und Ph. Iwanoff²⁾ wurde das Eisen von Uifak darauf hin untersucht, ob in dem Kohlenickeisen ein Rückstand von Kohlenoxyd enthalten sei, wodurch die Annahme gerechtfertigt wäre, dieses Eisen habe sich aus seiner Carboxylverbindung gebildet. Ein Kohlenoxydgehalt wurde nicht gefunden.

Die Löslichkeit untersuchte Ph. Iwanoff und fand, daß schon durch Wasser ein merklicher Betrag an löslichen Verbindungen ausgezogen wird wenn man durch mehrere Tage unter Luftabschluß einwirken läßt. Die wäßrige Lösung wird an der Luft unter Ausscheidung braunen Ferrihydroxydes trüb. Sie enthält ursprünglich das Eisen als Ferrosulfat und Eisenchlorür neben NaCl, KCl und MgCl₂. HCl und HNO₄ lösen zuerst den oxydischen Teil und dann erst das Metall. Königswasser löst die gesamte Masse bis auf einen Rückstand, der aus Plagioklas und schwarzen Teilchen besteht, die Augit oder Spinell sein können. Die Lösungsversuche ergaben:

Na	0,18	} 2,11 % wäßrige Lösung
K	0,11	
Mg	0,01	
Fe	0,57	
Cl	0,68	
SO ₃	0,47	
O	0,01	
Mg	0,04	} 89,03 % saure Lösung
Ca	0,07	
Fe	75,34	
Ni	1,85	
Co	0,48	
Cu	0,13	
C	2,29	
S	0,18	
Cl	0,96	
SO ₃	0,06	
O	4,42	} 8,96 % unlöslicher Rückstand
H ₂ O	3,21	
	100,10	

¹⁾ F. Wöhler, N. JB. Min. etc. 1879, 832.

²⁾ Cl. Winkler, Öfersigt of Kgl. Vet. Akad. Förhandl. 1901, 495; Z. Kryst. **37**, 286 (1903).

Cl. Winkler nimmt in oxydischen, einen braunen Rost bildenden Teilen folgende Verbindungen an:

basisches Hydroxyd	von der Zusammensetzung	$\text{Fe}_4(\text{OH})_6\text{O}_3$,
" Oxychloryd	" " "	$\text{Fe}_{14}\text{Cl}_6(\text{OH})_{18}\text{O}_9$,
" Sulfat	" " "	$\text{Fe}_8(\text{OH})_{22}\text{SO}_4$,

woraus sich für das verwitterte Kohlen-Nickel-Eisen nachstehende Zusammensetzung berechnen läßt:

Fe	64,66	} 69,59% metallischer Teil
Ni	1,85	
Co	0,48	
Cu	0,13	
C	2,29	
S	0,18	} 18,79% oxydischer Teil
$\text{Fe}_4(\text{OH})_6\text{O}_3$	12,98	
$\text{Fe}_{14}\text{Cl}_6(\text{OH})_{18}\text{O}_9$	4,83	
$\text{Fe}_8(\text{OH})_{22}\text{SO}_4$	0,68	
CaCl_2	0,20	
MgCl_2	0,10	} 2,03% in Wasser löslicher Teil
FeSO_4	0,89	
FeCl_2	0,43	
NaCl	0,46	
KCl	0,21	
MgCl_2	0,04	
Unlöslicher Rückstand	8,96	
Übriges Wasser	0,66	
	100,03	

Eine einfache Reaktion zur Erkennung kleiner, sehr fein verteilter Mengen von gediegenem Eisen in Gesteinen (Basalten), die auch heute noch angewendet wird, hat Th. Andrews¹⁾ gegeben:

Das Gestein wird im Porzellan-, oder Achat-(jedenfalls nicht Metall-)Mörser fein gepulvert. Der magnetische Anteil wird durch den Magneten ausgezogen und kommt in eine schwachsaure Lösung von Kupfersulfat. Die geringste Spur von metallischem Eisen wird sogleich durch Ausfällung von metallischem Kupfer angezeigt.

Nach St. Pfaffius und A. Lagorio²⁾ ist es notwendig, wenn man nach der Andrewschen Methode das Eisen angenähert quantitativ bestimmen will, das Gesteinpulver nach der Einwirkung der Sulfatlösung sehr lange mit schwefelsäurehaltigem Wasser auszuwaschen. Wäscht man nur mit reinem Wasser aus, so hält Filter und Pulver etwas Kupfersulfat hartnäckig zurück und man erhält zu hohe Werte.

Zur Bestimmung und Erkennung des Eisens kann man sich mancher anderer Methoden, die heute in Hüttenlaboratorien zur Bestimmung kleiner

¹⁾ Th. Andrews, Gazz. chim. It. 1852, 416; Brit. Assoc. 22, 34; Pogg. Ann. 88, 321 (1853).

²⁾ St. Pfaffius u. A. Lagorio, Tsch. min. Mit. 8, 484 (1888).

Eisenmengen angewendet werden, bedienen (ältere nach B. Kosmann,¹⁾ Pillitz²⁾ usw., vgl. darüber auch A. Karpinsky.³⁾

M. Seebach⁴⁾ stellte Versuche an, um gediegenes Eisen ohne Zerstörung der Form aus Basalt zu isolieren und bekam nach verschiedenen Proben guten Erfolg, als er in der Weise voring: Nach einstündigem Erhitzen des Basaltes im Rößlerschen Schmelzofen mit Plattnerschem Fluß (10 Gewichtsteilen Soda, 13 Teilen Pottasche, 5 Teile gepulvertes Boraxglas und 5 Teile trockenes Stärkemehl) in einem Tontiegel war das Gestein zum größten Teil zersetzt. Da kleinere isolierte Eisenteilchen sich mit einem dünnen Oxydationshäutchen umziehen, so mengte M. Seebach das Plattnersche Flußmittel mit Holzkohle in einem Graphittiegel. Dahinein kam ein 1 ccm großes Stück Eisen-Basalt und das Ganze wird mit etwa $\frac{1}{2}$ cm starker Natriumchloridschicht bedeckt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden des Erhitzens war der Basalt fast gelöst, das Eisen bildete Maschen und einige kleinere Stückchen, ohne daß Oxydation eingetreten wäre. Zur Entfernung der geringen, zwischen den Maschen haftenden unzersetzten Silicateile wurde die Probe $\frac{3}{4}$ Stunden lang mit Borsäureanhydrit geschmolzen. Durch Alkohol und Äther kann man die letzten Wasserspuren entfernen, da Entfernen des Wassers durch Erhitzen der Luft zu oberflächlicher Oxydation führt. Als bestes Aufbewahrungsmittel empfahl M. Seebach Petroleum. So isoliertes Eisen enthielt nach der Analyse von M. Dittrich nur 0,57% Gangart. Ist die Erhaltung der Form nicht nötig, so verwendet man nur Borsäureanhydrit, da dessen erstarrte Schmelze leichter in Wasser löslich ist, als das Plattnersche Reagens, vermengt mit Holzkohle.

Vorkommen und Entstehung.

In diesem Abschnitt sind, wie bereits erwähnt, vielfach auch die einzelnen Eigenschaften der Eisenstücke, die gefunden wurden, aufgenommen, sowie auch z. B. Versuche zu ihrer künstlichen Darstellung, die ihre Entstehung erklären sollen, beschrieben worden. Auch Beziehungen zu kosmischen Produkten, sowie technisch-irdischen Eisen- und Stahlerzeugnissen sind hier dargestellt worden.

Zuerst sind in getrennten Abschnitten die beiden wichtigsten und am besten studierten Vorkommen, das Eisen von Disco in Grönland und das Eisen des Bühl bei Cassel behandelt. Ein zweiter Abschnitt macht Angaben über einige andere, teils unbedeutendere, teils weniger erforschte Vorkommen, ohne alle Vorkommen terrestrischen Eisens aufzuzählen. In einem dritten Abschnitt sind schließlich Vorkommen angeführt, deren terrestrische Natur nicht wahrscheinlich ist.

Vorkommen von Grönland.

Das wichtigste grönländische Auftreten gediegenen Eisens ist das von Uifak (meist Ovifak genannt), wo das Eisen in verschiedener Form vorkommt. Da vielfach nur einzelne, von anderen gesammelte Proben untersucht wurden, gehen die beschreibenden Angaben oft weit auseinander. Es soll daher dieses Vorkommen und seine Entstehung in zeitgeschichtlicher Folge dargestellt werden.

Die größten Mengen des für irdisch erklärten Eisens wurden auf der

¹⁾ G. Kosmann, Pogg. Ann. **137**, 145.

²⁾ Pillitz, Z. f. anal. Chem. 1879, 59.

³⁾ A. Karpinsky, Ref. N. JB. Min. etc. 1888, II, 77.

⁴⁾ M. Seebach, ZB. Min. etc. 1910, 641.

Insel Disco, am Baafjeld bei Uifak in Grönland gefunden und gewöhnlich als Eisen von Ovifak bezeichnet. Vgl. Anal. 1 bis 14. Die kosmische Herkunft dieses Eisens wurde von A. E. Nordenskjöld¹⁾, der das Vorkommen an Ort und Stelle durchforschte, angenommen, namentlich auf Grund des Auftretens der Widmannstättenschen Sturkturfiguren. Gleich bei dieser Gelegenheit sei ausdrücklich betont, daß das Auftreten der Widmannstättenschen Figuren oder deren Nichtauftreten nicht die mindeste Beweiskraft hat, da es auch Meteor-eisen gibt, auf dem diese Figuren nicht hervorgebracht werden können. Es ist daher bei der weiteren Besprechung des Vorkommens und der Entstehung von irdischem Eisen auf diese Ätzversuche keine Rücksicht genommen worden. Neben den Eisenblöcken fand A. E. Nordenskjöld anstehenden Basalt und diese Basaltmasse schließt an einer Stelle linsen- und plattenförmige Stücke von Eisen ein, die aus dem Basalt hervorragen. Eisen der Blöcke und das in Basalt stimmen chemisch überein (Anal. 1, 2 u. 3), nur ist das im Basalt etwas reiner und etwas härter. Auch Flitter gediegenen Eisens waren im Basalt eingesprengt. A. E. Nordenskjöld denkt sich die Basaltgänge als nur scheinbar anstehend, tatsächlich aber als Überreste einer großen Meteoritenmasse, die aus Basalt mit eingesprengten Eisenteilen besteht. A. E. Nordenskjöld selbst erklärt diese Deutung als gewagt, zumal dieser kosmische Basalt recht sehr dem irdischen grönländischen Basalt, der stellenweise anstehend gefunden wird, gleicht. Viel wahrscheinlicher dagegen klingt die Ansicht A. E. Nordenskjölds, der sich auch G. Tschermak²⁾ anschließt, daß der ganze Meteoritenfall zu der Zeit stattfand, als die grönländischen Basaltmassen empordrangen (spätere Kreide oder Beginn des Tertiärs). A. E. Nordenskjöld erwog auch die Möglichkeit, daß der empordringende Basalt das Eisen gewissermaßen aus dem Erdkern mitgebracht habe, doch spreche die Erscheinungsform des Eisens dagegen, auch wandte er sich gegen eine Erklärung durch Reduktion eines eisenhaltigen Minerals. G. Tschermak hielt allerdings die Ansicht, daß der Basalt das Eisen aus der Tiefe mitgebracht, für erwägenswert und wies auf die Ähnlichkeit des Vorganges mit dem Mitheraufbringen von Olivinfelsstücken durch Basalte hin. Damals wußte man aber noch nicht, daß diese „Olivinfelsstücke“ Differentiationsprodukte des basaltischen Magmas selbst sind, so daß diese Analogie nicht besteht.

F. Wöhler³⁾ und G. A. Daubrée⁴⁾ untersuchten das Eisen genau (vgl. S. 775) und sprachen sich für die gleiche Ansicht aus. G. Tschermak⁵⁾ sprach sich nochmals dafür aus, daß man mit A. E. Nordenskjöld annehmen darf, daß der Meteoritenschwarm im Augenblicke der Eruption in den flüssigen Basalt hineingestürzt sei. Doch wiederholte er die Möglichkeit eines Empordringens mit dem Basalt. Nun hatte inzwischen R. Nauckhoff⁶⁾ den Basaltgang näher untersucht und gefunden, daß in dem fraglichen Basaltgang Stücke eines doleritischen Gesteins auftreten, das Teilchen von gediegen Eisen und Troilit enthält und ähnlich manchen Meteoriten ist. Diese doleritischen Massen

¹⁾ A. E. Nordenskjöld, Kgl. Vensk. Förhandl. Stockholm 1870, 1059.

²⁾ G. Tschermak, Min. petr. Mitt. 1871, 109 in J. k. k. geol. R.A. 21, (1871).

³⁾ F. Wöhler, Göttinger gelehrter Anzeiger 1872, 197.

⁴⁾ G. A. Daubrée, C. R. 74, 1542 (1872) und 75, 240 (1872).

⁵⁾ G. Tschermak, Min. petr. Mit. 1874, 164 in J. k. k. geol. R.A. 24 (1874).

⁶⁾ R. Nauckhoff, ebenda, 109, nach dem Anhang zu Kgl. Svenska Vet. Ak. Handl. 1872.

haben nach R. Nauckhoff eine Rinde, die chemisch und petrographisch vom Innern dieser Gesteine verschieden ist.

R. Nauckhoff analysierte den Basaltgang, in dem sich Eisenstücke fanden, er gleicht völlig einem normalen Basalt (Anal. 1 S. 768). Auch lagen im Basalt eingebettet größere und kleinere Partien, die aus einer breccienartigen Zusammensetzung von Grus bestanden, der bei der Verwitterung reinen Eisens entstand, und aus kleinen, an den Kanten gerundeten Brocken eines Gesteins, das dem Basalt glich, aus dem der Gang besteht. Diese Breccie tritt auch stellenweise in feinen Adern als Sprungausfüllung auf. Im nachstehenden sind einige von R. Nauckhoff's Analysen wiedergegeben:

	1.	2.	3.	4.
δ . . .	3,037–3,012	3,169	3,141	2,761
Na ₂ O . . .	2,83	1,65	0,79	1,48
K ₂ O . . .	0,06	0,13	Spuren	Spuren
MgO . . .	5,17	7,93	7,24	2,86
CaO . . .	10,87	10,10	8,73	11,57
FeO . . .	11,14	14,27	14,85	4,02
MnO . . .	0,11	—	0,29	0,19
Al ₂ O ₃ . . .	13,13	16,01	19,18	32,36
Fe ₂ O ₃ . . .	6,89	1,64	—	—
Cr ₂ O ₃ . . .	—	—	—	0,08
SiO ₂ . . .	48,04	42,72	36,59	37,92
TiO ₂ . . .	0,39	—	—	—
Fe . . .	—	4,57	5,01	—
Co . . .	—	—	Spuren	Spuren
Ni . . .	—	0,44	0,25	Spuren
Cu . . .	—	—	Spuren	Spuren
C . . .	0,79	0,30	2,55	6,90
Cl . . .	—	0,08	0,23	Spuren
S . . .	0,98	0,32	Spuren	0,77
P ₂ O ₅ . . .	0,07	—	—	—
H . . .	0,25(?)	0,30(?)	0,31(?)	0,24(?)
	100,79 ¹⁾	100,46	96,02	98,39

1. Basalt, der die Hauptmasse des eisenführenden Ganges bei Uifak bildet; anal. R. Nauckhoff, l. c.

2. Abgerundete Einschlüsse im Basalt, die Flitter und Kügelchen gediegenen Eisens enthalten; anal. wie oben.

3. Graues Gestein mit metallischen Flittern, war nur an einer einzigen Stelle gefunden worden; anal. wie oben.

4. Lichtgraues, feinschuppiges Gestein; anal. wie oben.

Das Gestein der Analyse 1, also das den Gang bildende Gestein war auch unter dem Mikroskop frei von Eisen in gediegenem Zustande. Gestein der Analyse 2 ist das erwähnte, als doleritisch bezeichnete Gestein, das aus Anorthit, Augit bestehend, Troilit und gediegen Eisen führt. Diesem Typus gehören auch die Gesteine der Analysen 3 und 4 an.

¹⁾ Diese Summe steht im Original; es enthalten die Analysenwerte daher einen Druckfehler.

Die erwähnte Eisenbreccie hatte folgende Zusammensetzung:

	5.	6.
δ	4,560	6,570
Fe	28,36	7,73
Ni	1,22	1,81
Co	0,30	0,33
Cu	0,08	0,30(?)
Pb	Spur	—
Na ₂ O	0,08	0,11
K ₂ O	Spur	Spur
MgO	0,02	Spur
CaO	0,30	0,20
FeO . Fe ₂ O ₃	52,51	77,39
NiO	0,94	} 0,82
CoO	0,23	
Al ₂ O ₃	2,31	2,92
SiO ₂	1,04	0,81
C	3,52	2,33
Cl	Spur	0,14
P ₂ O ₅	0,12	0,12
S	0,34	Spur
H	0,38	0,51
Ungel. Rückstand	9,64 ¹⁾	3,71 ²⁾
	101,39	99,23

Das Verhältnis von Fe:Ni:Co ergab für beide Analysen:

	5.	6.
Fe	94,91	78,33
Ni	4,09	18,32
Co	1,00	3,35
	100,00	100,00

Die Breccie der Anal. 5, die nur verhältnismäßig wenig verwittert ist, kommt als dünne Spaltenausfüllung im Basaltgang vor. Die magnetischen Teilchen wurden ausgezogen und pulverisiert, ohne daß sich deutliche Eisenflitter zeigten. Die Breccie der Anal. 6 kommt zu oberst im Basaltgang von unbestimmter Form und Ausdehnung vor. Sie ist von loser Beschaffenheit; auch hier wurden keine metallischen Flitter gefunden.

R. Nauckhoff forderte zur Entscheidung der Frage, woher die gewaltigen Eisenblöcke und die von dichtem Basalt eingeschlossenen Eisenpartien und Meteoriten-ähnlichen Gesteine, die er als Eukrit im Sinne von G. Rose bezeichnete (Anal. 2 bis 4), stammen, umfassendere Untersuchungen und Sprengungen.

G. Tschermak³⁾ wies dann darauf hin, daß die von R. Nauckhoff gemachte Beobachtung, daß die gefundenen doleritischen Massen oft eine Rinde haben, welche chemisch und petrographisch verschieden ist vom Innern

¹⁾ Bestand aus: SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ und geringen Mengen von MgO und CaO.

²⁾ Der erdige Rückstand enthielt: 88,88 SiO₂, 7,40 Fe₂O₃, 1,11 MgO, 2,46 CaO.

³⁾ l. c. 1874, 167.

dieser, der Ansicht von der Meteoritnatur dieser Gesteine nicht günstig ist. G. Tschermak machte es sich zur Aufgabe, zu erforschen, ob die Unterschiede der Einschlüsse, Eisen, Eukrit, Troilit von den entsprechenden Bestandteilen der bekannten Meteoriten so groß seien, daß sie gegen die kosmische Natur der Vorkommen von Uifak sprächen. Er fand, daß große Unterschiede vorhanden seien, daß man aber trotzdem aus ihnen nicht entschieden gegen eine kosmische Entstehung dieser Steine sprechen kann. Es hängt somit die Entscheidung, ob das Eisen von Uifak terrestrisch oder kosmisch sei von der Beantwortung der Frage ab: sind die von R. Nauckhoff beschriebenen Eukrite Meteorite oder nicht? Man muß jedenfalls G. Tschermak das Recht zusprechen, auf Grund eingehender Studien an einigen Stücken von Uifak und Vergleichen mit sicheren Meteoriten zu entscheiden. Seine Entscheidung fiel nicht absolut positiv überzeugend für die Meteoritnatur dieser Gebilde aus, aber er fand nichts, was gegen die Meteoritnatur zeugen würde. Nach ihm ergibt sich als früherer Zustand dieses kosmischen Körpers eine breccienartige Masse, die sowohl aus Eisen, als aus Stücken von Eukrit bestand.

Dann hat sich nochmals A. Daubrée¹⁾ mit dem Eisen von Uifak beschäftigt, diesmal aber sich nicht mehr vollständig für die kosmische Herkunft entschieden, sondern die Frage etwa so wie R. Nauckhoff offen gelassen. Seiner Beschreibung sei folgendes entnommen: Ein 90 kg schweres Stück wurde durchschnitten, die Masse erwies sich als unhomogen, mitten in der grauen metallischen Masse fanden sich Silicatpartien von dunkler Farbe. Der metallische Teil ist bröckelig, leicht zu dunkelgrauem Pulver zu zerreiben. Eine Analyse ergab, daß dieses Pulver ein Gemenge aus Eisen, Kohlenstoff-Eisen, Kohlenstoff und Eisenoxyd sei. In den Silicatpartien fand sich Anorthit, was schon früher G. Tschermak und R. Nauckhoff gefunden hatten. Die Gestalt der Silicatpartien zeigt, daß die Masse ohne Schmelzung durch Druck zusammengebacken ist. Andere Stücke bestanden aus reinem Eisen.

A. Daubrée wies darauf hin, daß Eisen irdischen Ursprungs und kosmisches Eisen einander sehr nahe stehen können. Er erhielt durch Reduktion eines Olivins aus basaltischer Lava von Langeac eine graue Schmelze mit Graphitblättchen, Dichte 6,955, mit folgender von A. Terreil ermittelte Zusammensetzung:

Fe	89,96
Mn	0,66
Cr	1,60
Ni	1,16
Co	Spuren
Cu	0,11
Gebundener C	1,73
Freier C	2,61
Si	2,30
S	Spuren
	100,13

Nun änderte sich die Ansicht der meisten Forscher durch die Untersuchungen von K. J. V. Steenstrup,²⁾ die er an der Lagerstätte selbst durch-

¹⁾ G. A. Daubrée, C. R. **84**, 66 (1877); Z. Kryst. **1**, 89 (1877).

²⁾ K. J. V. Steenstrup, Ved. Meddel. Kopenhagen 1875, 295; Z. Dtsch. geol. Ges. **28**, 225 (1876).

führte. Zunächst sprach er sich gegen die Gangnatur des Basalts aus, der das Eisen birgt, den er für ein Lager hält, ist aber seiner Sache durchaus nicht sicher gewesen, da er dann wieder die Entscheidung erst von tiefen Sprengungen erwartete; sein Hauptaugenmerk aber richtete er auf die Frage, wie das Eisen im Basalte vorkommt. Es tritt nicht nur in rundlichen Klumpen, sondern auch in Platten und dendritischen Formen als Kluftausfüllungen feiner Spalten auf. Dann erklärte K. J. V. Steenstrup den Troilit durch R. Nauckhoffs Analyse für nicht sichergestellt (S war aus der Differenz bestimmt) und auch wenn vorhanden, so durchaus nicht als beweisend für die meteorische Natur des ihn bergenden Gesteins. Ebenso zweifelte er an der Anorthitnatur des Plagioklases, der in Salzsäure sich weder im Dünnschliff, noch in Pulverform lösen lasse. Für noch entscheidender aber hielt K. J. V. Steenstrup das Auffinden eines eisenhaltigen Basaltes in bedeutender Entfernung von Uifak (das am Blaafjord an der Südküste von Disco liegt), in der Gegend von Assuk, am Waigattfjord an der Nordseite der Insel. Dieser Basalt besteht aus klarer, an Feldspatleistchen reicher Basis mit Fluidalstruktur und Olivin, Augit als Einsprenglingen und aus Graphitklümpchen und kleinen Teilchen von gediegenem Eisen. Eine analytische Untersuchung durch den Magneten ausgezogener Eisenteilchen ergab in der Salzsäurelösung 66,6% Fe und 0,4% S mit Spuren von Cu, Co und Ni; in dem mit Königswasser behandelten Rückstand fand sich außer viel Eisen ziemlich viel P_2O_5 . K. J. V. Steenstrup zweifelt nicht an dem terrestrischen Ursprung dieses Eisens und damit auch nicht an der terrestrischen Bildung der Klumpen und kleineren Eisenkörper von Uifak. Nach K. J. V. Steenstrup wurden diese Eisenvorkommen entweder vom Gestein in die Höhe gebracht, oder durch chemische Prozesse in ihm ausgeschieden, vielleicht auch beides. Daß der Transport so großer Blöcke möglich sei, beweist das Vorkommen von Magnetkies in großen Blöcken in einem Basaltgang bei Igdlokunguak. C. F. Rammelsberg¹⁾ wies aber K. J. V. Steenstrups Bemerkungen, daß der Magnetkies gegen einen meteorischen Ursprung spräche, mit dem Hinweis zurück, daß gerade in den meteorischen Eukriten Magnetkies vorkommt! Eine Erklärung der chemischen Bildung wurde durch den Hinweis auf die Möglichkeit einer Reduktion durch organische Substanzen gegeben und auf das Vorhandensein von Graphit im Basalt von Uifak und Assuk hingewiesen.

A. E. Törnebohm²⁾ beschrieb dann die eisenführenden Gesteine von Uifak und Assuk: Basalt der Hauptsache nach in dem als ältere Bildung Dolerit mit Einschlüssen von graphitischem Anorthitfels sich findet. Das Eisen liegt nur in diesen Einschlüssen. Der Dolerit besteht aus Plagioklas, Augit, Olivin, Titaneisen und glasiger Grundmasse; als Ausfüllungsmassen zwischen diesen Mineralien und als feine Spaltenausfüllung metallisches Eisen, Magnetkies und ein eisenreiches Silicat. Der Magnetkies enthält kleine Partien einer Schwefelverbindung (CaS oder Troilit FeS). Das eisenreiche Silicat ist ein Hisingerit-artiges Mineral. Anorthitfels, bestehend aus einer grobkristallinen Masse von Labradorit und Anorthit mit Graphit und Spinell, bildet entweder brockenähnliche Einschlüsse, oder ist fein verteilt, oft wie eingerührt in die Doleritmasse und mit ihr gleichsam verknetet. A. E. Törnebohm dachte an

¹⁾ C. F. Rammelsberg ist der Übersetzer der dänischen Abhandlung K. J. V. Steenstrups in Z. Dtsch. geol. Ges.; die erwähnte Bemerkung S. 230.

²⁾ A. E. Törnebohm, K. Schwed. Ak. Wiss. 5 (1878) nach N. JB. Min. etc. 1879, 173.

die Möglichkeit von Einschmelzungen von Bruchstücken eines $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$ -haltigen bituminösen Gesteines zu ihrer Erklärung. Eisen kommt auch in breccienartigen Spaltenfüllungen vor, und ist dort nach A. E. Törnebohm aus Lösungen gefällt, die das Gestein durchsickerten. Das Eisen des Dolerits tritt auch in schwarzen opaken Massen auf, die wahrscheinlich Gemenge von Eisen, Magnetit und Kohlenstoff sind. Auch die glänzenden Teilchen sind nicht alle reines Eisen, sondern enthalten nach A. E. Törnebohm wahrscheinlich Schreibersit.

Ein Gestein von Assuk, das Eisen enthält, besteht aus Enstatit, triklinem Feldspat und Glasbasis; dazwischen gediegen Eisen und opake Partien, die wahrscheinlich Graphit sind, und etwas Magnetkies. Es enthält Mandeln mit Viridit, Quarz, Granat. Dieses Gestein ist kein Basalt, hat 56% SiO_2 und ist nach A. E. Törnebohm vielleicht eine sekundär geschmolzene Masse.

Sehr entschieden ist für die irdische Natur des Uifaker Eisens dann Lawrence Smith¹⁾ eingetreten, indem er geltend machte, daß mehrere Blöcke Verwitterung von innen nach außen zeigen, was bei Meteoreisen nicht beobachtet worden ist. Auch ist der hohe Kohlenstoffgehalt noch niemals (richtiger nach den neueren Analysen: äußerst selten) in kosmischem Eisen gefunden worden. Lawrence Smith spricht sich dafür aus, daß das Uifaker Eisen beim Empordringen des Basaltes durch Reduktion aus Eisenoxyd und Eisensilicat entstanden sei, das mit fossilen Pflanzen und Braunkohlen die durchbrochenen Schichten erfüllt habe.

Er unterschied 5 Gattungen Eisen nach der Art des Auftretens:

1. Metallblöcke.

An einem solchen Block unterschied er drei Schichten:

- a) Äußere Umkleidung. Darauf bezieht sich Anal. 7.
 b) Innere Masse. Sie unterscheidet sich nicht wesentlich von der Rinde; sie ist eisenreicher als die Rinde; eine Probe ergab:

Fe	22,32
Ni	1,37
Co	0,65
Rückstand	4,00

- c) Eisenteilchen, getrennt vom Hauptmagma. Auf sie bezieht sich die Anal. 8. Sie enthalten größere Mengen Kohlenstoff.

2. Geschmeidiges Eisen (hämmerbar).

Hierauf bezieht sich Anal. 9; die Stücke waren, soweit dies möglich war, gereinigt von anhaftenden Silicaten, so daß es weniger als 1% des Eisens ausmachte.

3. Unregelmäßige, rostige Metallstücke, weniger verändert als die unter 1. zusammengefaßten.

Auf diese Gattung bezieht sich die Anal. 9 von Lawrence Smith und auch die Anal. 1, 2, 3, 4, 5.

4. Kompakte Stücke aus einer Mischung von Dolerit und Eisen.

Ähnliche Stücke haben W. Wahl bei seinen optischen Untersuchungen vorgelegen (vgl. S. 789) und sind von ihm „Siderolith“ genannt worden. (Vgl. dort die Beschreibung.)

5. Dolerit mit Eisen; von großer Verbreitung.

¹⁾ Lawrence Smith, Bull. soc. min. 1, 90 (1878); Ann. chim. phys. 16, 452 (1879).

Analysen dieses Dolerites ergaben:

	1.	2.	3.	4.
SiO ₂	41,06	46,40	48,00	48,04
Al ₂ O ₃	10,20	} 31,75	12,20	13,13
Fe ₂ O ₃	21,01		15,31	11,14
FeO	8,32		3,20	6,89
CaO	8,10	10,01	9,70	10,87
MgO	8,76	8,72	8,63	5,17
Alkalien . . .	1,22	2,12	1,16	2,89
H ₂ O	3,21	1,89	2,25	—
	101,88	100,89	100,45	

1. Enthält eine beträchtliche Menge von Eisenkörnern.
2. Enthält Eisen und Hisingerit.
3. Rührt von einem runden Gerölle her, wie sie häufig am Strande vorkommen.
4. Ist die teilweise Wiedergabe einer Analyse von R. Nauckhoff (Nr. 1, S. 782) zum Vergleiche.

Lawrence Smith hat auch die anderen Mineralien des Basaltes und Dolerites eingehend untersucht, ebenso die basaltischen Gesteine Grönlands, speziell alle Eisen führenden Meteoriten aus Grönland und auch aus dem Vergleich mit diesen geschlossen, daß das Eisen von Uifak nicht meteorischen Ursprunges sein kann.

Zum gleichen Resultate wie Lawrence Smith kam anscheinend gleichzeitig und unabhängig A. G. Nathorst,¹⁾ der hervorhob, daß die miocänen Basalte an der grönländischen Westküste Schichten reich an Toneisenstein, Siderit, Kohlen mit verkohlten Baumstämmen, durchbrachen. Die Erze treten auch in größeren Lagern und linsenförmigen Partien auf. Durch den Basalt sei die Kohle öfters in Graphit umgewandelt worden, so daß alle Bedingungen zur Reduktion von Eisen vorhanden gewesen sind. Den Ort der Reduktion verlegte A. G. Nathorst in die sedimentären Schichten selbst am Kontakt mit dem Basalt, machte aber ausdrücklich darauf aufmerksam, daß er nur auf eine Möglichkeit der Bildungsweise hinweise, keineswegs eine fest begründete Ansicht ausspreche.

Ebenfalls nahezu zu gleicher Zeit sprach sich St. Meunier²⁾ dafür aus, daß das Eisen von einer Eisenschichte im Innern der Erde stamme und von dieser durch den empordringenden Basalt mitgerissen worden sei, also nicht durch Reduktion entstanden sei und daß das Eisen keine Schmelzung erlitten habe.

Von der Eigenschaft des Eisens ausgehend, beim Glühen ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd abzugeben, hat St. Meunier³⁾ ein Eisen dargestellt, welches eine Silicatmasse verkittet und dabei Kohlenoxyd mit bei der Reduktion des Gemenges von Eisenchlorür und Chlornickel verwendet. Das so erhaltene kohlenstoffführende Eisen war im Silicatgemenge ähnlich verteilt, wie das Uifakeisen im großen im Basalt und zeigte auch die nämliche wurmförmige Struktur.

¹⁾ A. G. Nathorst, Geol. För. Förh. Stockholm 4, 203; N. JB. Min. etc. 1880, I, 214.

²⁾ St. Meunier, C. R. 89, 215, 794 (1879).

³⁾ St. Meunier, C. R. 89, 924 (1879); N. JB. Min. etc. 1880, I, 47.

Bei neuerlichen Besuchen Grönlands fand K. J. V. Steenstrup¹⁾ in einem alten Grabe bei Ekaluit (Ikevasak am Umanaksfjord) Stücke Basalt mit Kugeln und unregelmäßigen Massen von metallischem Eisen, das auch zu Messern von den Eingeborenen verarbeitet worden war. K. J. V. Steenstrup hält dieses Vorkommen für irdisch, ebenso wie später besuchte von einer Bucht an der Nordseite der Mündung des Mellemfjordes an der Westküste von Disco, wo das Gestein dem von Assuk völlig gleichen soll. Ein anderes Vorkommen liegt im inneren Teile dieses Fjordes, das nach Jörgensen 2,69 Nickel enthalten soll; auch an der Südseite des Fjordes bei Ivigsarkuts wurde es gefunden.

Nach den Untersuchungen, die J. Lorenzen im Anschluß an diese Erforschungen K. J. V. Steenstrups gemacht hat (vgl. die Anal. S. 770, 771), ist das fragliche von R. Nauckhoff und A. E. Törnebohm für Anorthit gehaltene Mineral, das K. J. V. Steenstrup und Lawrence Smith aber nicht für Anorthit hielten, in der Tat kein Anorthit. J. Lorenzen konnte ein sehr reichhaltiges Material untersuchen und sagt, daß alle Übergänge zwischen Gestein und Metall von den Basalten mit nur wenig Eisenflittern zu den gediegenen Metallmassen vorkommen.

In Bemerkungen zur chemischen Untersuchung des Eisens von Cl. Winkler (vgl. S. 778) äußerte sich dann A. E. Nordenskjöld,²⁾ daß das Uifakeisen in chemischer und mineralischer Zusammensetzung wechselt und nimmt an, daß sich gediegenes nickelhaltiges Eisen durch Transport im Innern des Magmas als Eisencarbonyl auch sekundär in Blasenräumen des Basaltes gebildet hat. Die basaltischen Gebilde rühren von kosmischen Sedimenten her, die sich zu über weite Gebiete der Erde verbreiteten Basaltgesteinen erhärtet haben.

Eingehend hat dann später Th. Nicolau³⁾ die eisenführenden Gesteine der Insel Disco beschrieben. Das eisenführende Gestein von Uifak ist ein olivinarter Feldspatbasalt, vorwiegend aus mittelkörnigen Partien von doleritischem Habitus bestehend, zwischen denen feinkörnige sich hindurchziehen. Gemengteile: Plagioklas (Bytownit $Ab_{30}An_{70}$), bräunlicher Augit, Olivin; daneben Ilmenit, Magnetkies, Graphit, Eisen und Hisingerit. Th. Nicolau hat dieses Gestein, sowie den Augit und den Hisingerit analysiert. Eisen tritt nur in Pulverform feinst verteilt auf. In der Nähe des Meeres ist der Basalt des Blaaufjeldes bei Uifak porphyrisch durch Einsprenglinge von Plagioklas und Augit; in ihm konnte kein Eisen nachgewiesen werden.

In den schon so oft erwähnten fraglichen Anorthiteinschlüssen mit Spinell und Graphit von Blaaufjeld, die auch in Assuk und anderen Gegenden auftreten, ist der Plagioklas tatsächlich Anorthit (Bestätigung der Bestimmung R. Nauckhoffs gegenüber K. J. V. Steenstrup, Lawrence Smith, J. Lorenzen) etwa $AbAn_{12}$. Er ist angefüllt mit Graphit, reich an Glaseinschlüssen und Spinell. Anders verhält sich das eisenführende Gestein von Assuk, wie schon A. E. Törnebohm hervorhob; es ist ein Bronzitanandesit; Grundmasse: Plagioklasleisten (meist Labrador) und Enstatit; die seltenen Einsprenglinge sind rhombischer, eisenarmer Pyroxen (Enstatit bis Bronzit). Das Gediegene

¹⁾ K. J. V. Steenstrup, Meddel. om Grönland 1883; Z. Dtsch. geol. Ges. 35, 695 (1883).

²⁾ A. E. Nordenskjöld, Öfversigt af kgl. Vetenskaps Ak. Förhandl. 1901, 59; N. B. Min. etc. 1905, I, 367.

³⁾ Th. Nicolau, Meddel. om Grönland 1901; N. JB. Min. etc. 1903, I, 182.

Eisen liegt in Form von Klumpen und Splintern in der Grundmasse und ist z. T. von Magnetkies oder Limonit überzogen oder umgeben von Hisingerit.

Th. Nicolau hält das Eisen als primäres Ausscheidungsprodukt aus dem Magma und glaubt, daß Magnetkies und Hisingerit aus ihm entstanden sind.

In seiner Monographie der Enstatitaugite hat W. Wahl¹⁾ auch gediegenes Uifakeisen, das er frei von Silicatbestandteilen fand und ein eisenreiches Basaltstück dieses Vorkommens untersucht, das er als „tellurischen Siderolith“ bezeichnet und das, obwohl W. Wahl das Uifakeisen als terrestrische Bildung anerkennt, ganz und gar die Eigenschaften eines meteorischen Mesosideriten oder Grahamiten zeigte. W. Wahl hat darauf hingewiesen, daß die verschiedenen Angaben darauf schließen lassen, daß sowohl Eisen- als auch Silicat-einschlüsse der Insel Disco recht verschieden zusammengesetzt sein müssen. Der von W. Wahl untersuchte „Siderolith“ glich am meisten einem Mesosideriten von Llano del Inca. Das spezifische Gewicht dieses Stückes war $\delta = 4,159$, daraus kann man auf einen Anteil von 29 Volumsteilen Metall schließen. Das Silicatgemenge besitzt Struktur und Zusammensetzung eines Diabases. Plagioklase sind besonders, wo sie in die Metallmasse hineinragen, scharf ausgebildet und überhaupt vollständig idiomorph; sie sind Labrador oder saurer Bytownit. Es treten noch einzelne isometrisch ausgebildete Feldspate auf, die vielleicht Anorthit sind. Zwischen den Plagioklasleisten liegen Pyroxene verschiedener Ausbildung mit großem und kleinem Winkel der optischen Achsen; dann konnten gegenüber den anderen Bestandteilen idiomorph ausgebildete Olivinkörner gefunden werden. Die Körner des metallischen Eisens sind von einer u. d. M. gelbbraunen Hülle limonitischer oder goethitischer Hülle umgeben. Magnetit bildet zusammen mit Magnetkies klumpenartige Massen zwischen Silicaten und Metall.

Nach W. Wahl hat der Silicatanteil unbehindert vom Metallteil kristallisiert; ersterer hat sich gleichsam wie innerhalb der Hohlräume eines Schwammes, dessen Gerüst das Metall bildet, verfestigt, obwohl zur Zeit der Verfertigung der zwischenliegenden Silicatmassen das Metallgerüst noch selbst flüssig gewesen sein dürfte, wie die idiomorphe Ausbildung der Silicate gegenüber dem Eisen zeigt. Nach W. Wahl hat das Magma, das dem Siderolith zugrunde liegt, aus einem Gemisch zweier Flüssigkeiten bestanden, die sich noch nicht entmischten; die eine bestand aus Silicaten, die andere aus flüssigen Metallen und Metallverbindungen. Die verschiedenen Mengenverhältnisse, wie sie die verschiedenen Beschreibungen der Uifakstufen ergeben, zwischen Metall und Silicat, kann man durch teilweise Entmischung und durch Zerbrechen schon auskristallisierter Silicatteile oder Hineingeraten derselben in noch flüssigen metallischen Anteil, erklären.

Durch hohen Plagioklasgehalt ist der Siderolith von Uifak von den meteorischen Grahamiten verschieden, ihnen aber sonst sehr ähnlich.

Diese Vorstellungen von W. Wahl über den Unterschied gegenüber den Meteoriten, hat dann A. Schwantke²⁾ weiter geführt und die Ansicht geäußert, daß die beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten eine Emulsion bildeten, deren Charakter vom Mengenverhältnis der beiden Komponenten abhängt. Die Eisenmenge ist gegenüber dem Basalt — also Silicatschmelze — gering. Bei

¹⁾ W. Wahl, Tsch. min. Mit. 26, 56 (1907).

²⁾ A. Schwantke, Sitzungsberichte zur Beförderung der gesamt. Naturwiss. Marburg, Jahrg. 1913, 126.

Meteoriten muß man aber das gerade Umgekehrte annehmen. A. Schwantke hat dann diese Vorstellungen für seine Erklärung der Chondrenstruktur der Meteoriten weiter ausgebaut.

Nach A. Schwantkes¹⁾ früheren Untersuchungen besteht eine bestimmte gesetzmäßige Beziehung zwischen dem Auftreten von Olivin und gediegenem Eisen in den eisenführenden grönländischen Basalten. Das Verschwinden des Olivins, der durch Enstatit-Bronzit vertreten sein kann, geht parallel mit dem Vorhandensein des Eisens. Wenn beide zusammen vorkommen, ist Olivin der ältere. Die Ausscheidung des Eisens und seiner genetisch verwandten Begleiter (Spinell, Anorthit, Graphit, Hisingerit und Magnetkies) fällt nach A. Schwantke in die Phase der Gesteinsbildung, in der unter normalen Verhältnissen Olivin korrodiert und Eisenerze gebildet werden. Doch hat sich Eisen länger als alle anderen Gemengteile flüssig erhalten, so daß es in der Mesostasis auf Spalten und in größeren zusammengefloßenen Massen auftreten kann. A. Schwantke glaubt also an eine Reduktion, unmittelbar nach dem Erguß des Gesteines, beruhend auf der Wirkung durchbrochener Kohlenflöze, keinesfalls an ein Emporbringen aus der Tiefe, bei der Basalt nur Trägerdienste geleistet hätte. Im besonderen glaubt A. Schwantke die eisenführenden Gesteine eher als Diabase, denn als Basalte bezeichnen zu müssen.

C. Benedicks²⁾ hat das Uifakeisen auf mikroskopischem Wege untersucht, das seit etwa 1871 in zugeschmolzener Glasröhre aufbewahrt worden war. Er hat festgestellt, daß es wesentlich aus Perlit (einem innigen eutektoiden Gemenge von Eisen [Ferrit] und Eisencarbid [Cementit, Fe_3C]) und freiem Cementit besteht, ähnlich einem technischen Werkzeugstahl, also ein natürlicher Stahl ist. Dieser Struktur muß ein Kohlenstoffgehalt von etwa 1,5% entsprechen, was mit den Analysen gut übereinstimmt. Es enthält ziemlich viel Troilit (Eisensulfur), das den Rotbruch des Eisens bewirkt.

C. Benedicks schloß aus seinem „Stahlbefund“, daß das Vorhandensein eines so fein lamellaren Perlites, wie er nachgewiesen wurde, darauf hinweist, daß das Eisen von Uifak eine sehr schnelle Abkühlung bei Temperaturen unter 700° erfahren haben muß, denn bei langsamer Abkühlung wandelt der Perlit sich in gröbere und beständigere Cementitkörner um und die Perlitstruktur verschwindet vollkommen. Deshalb kann man auch im Meteoreisen, das langsam abgekühlt wurde, keinen Perlit finden. So scheidet sich der Aufbau des Uifakeisens scharf von dem des Meteoreisens.

Im Perlit des Uifakeisens ist der Ferrit durch Eisenoxyd ersetzt, deshalb gebrauchte C. Benedicks den Ausdruck „Oxydperlit“, dessen Entstehung unsicher ist. Man könnte annehmen, daß der Ferrit sich oxydiert habe, der Cementit aber nicht. Aber die aus diesem Oxydperlit gebildeten Teile weisen oft eine Begrenzung auf, die Kristallisation primärer Dendriten auf flüssiger Mutterlauge wahrscheinlich erscheinen läßt (Analogie mit den Dendriten des weißen Roheisens). Daher erscheint es wahrscheinlicher, daß die aus dem Oxydperlit bestehenden Teile sich primär aus der flüssigen Masse gebildet haben. Da Gleichgewicht zwischen Eisenoxyd und Eisencarbid bisher nicht bekannt war, nahm C. Benedicks eine nicht bedeutende Druckvermehrung

¹⁾ A. Schwantke, Sitzber. Berliner Ak. 50, 853 (1906); N. JB. Min. etc. 1908, I, 235.

²⁾ C. Benedicks, Vortrag am XI. geol. Kongreß Stockholm (1910); Metallurgie 8, 65 (1911).

an, die der sonst stattfindenden CO-Bildung entgegenwirkt und sich so ein Gleichgewicht einstellen kann. Daraus leitete C. Benedicks Gedanken über die Entstehung des Uifakeisens ab. Eisenoxydreicher, flüssiger Basalt kam in Berührung mit Kohlenstoff (Kohle). Nach H. Fleißners¹⁾ experimentellen Untersuchungen adsorbiert in Berührung mit Kohle erhitzte Schlacke große Mengen von Kohlenstoff in feiner Verteilung. Also kann auch angenommen werden, daß der Basalt Kohlenstoff adsorbiert hat, der reduzierend wirkt. Man kann annehmen, daß diese Reduktion an manchen Stellen nur so weit fortschreitet, daß Eisenoxyd noch im Überschuß zu Eisen vorhanden ist. Beim Abkühlen können dendritische, oxydhaltige Bildungen sich zuerst absondern und das Eisen wird vor allem im Eutektikum zu finden sein, was mit dem Befund am Uifakeisen übereinstimmt. Man wird aber bei vorgeschrittener Reduktion zu einem Punkt kommen, wo sich primäre, nicht oxydhaltige Eisendendriten bei der Abkühlung bilden, wie beim technischen Roheisen. Andeutungen hiervon konnte C. Benedicks im Uifakeisen feststellen.

W. Eitel²⁾ hat die Angaben C. Benedicks vollinhaltlich bestätigen können. Er hat zwei strukturell verschiedene Typen des Uifakeisens aufgestellt. Dendritisches Eisen, verästelt und unzusammenhängend in tief-schwarzer Silicatmasse. Mit HCl angeätzt im Metallmikroskop sieht man (Fig. 60)



Fig. 60.



Fig. 61.

Cementitskelette in einem sporadosideritischen Vorkommen des Eisens von Uifak (Blaafjeld), Grundmasse perlitisch. Vergr. 49 (nach W. Eitel).

eine sehr harte, nicht angegriffene (im Bilde glänzend weiße) Kristallart, in unregelmäßigen Partien auftretend oder Fig. 61 von scharf begrenzten Kristallflächen umschlossen. Dies kann nur Cementit sein. Und dann eine sehr feinlamellare nur bei Vergrößerungen über 700 mal in 2 Elemente auflösbare Zwischenmasse aus angeätztem Ferrit und unveränderten Kristalllamellen, also Perlit.

Der andere Typus, den W. Eitel unterscheiden konnte, ist eine kompakte Eisenmasse, sehr hart, gußeisenartig, zeigt angeätzt im auffallenden Lichte den Cementit dendritisch ausgebildet mit schönen Wachstumsformen, von der

¹⁾ H. Fleißner, St. u. Eisen 30, 1333 (1910).

²⁾ W. Eitel, Verhandl. d. Senkenberg. naturforsch. Ges. 37, 148 (1920).

nachstehende Bilder (Fig. 62 und 63) eine Vorstellung geben. Die Zwischenmasse ist sehr fein verteilter, lamellarer Perlit. Darin findet sich auch Magnetkies (Troilit).



Fig. 62.

Fig. 63.

Zwei Proben dendritischen Cementits in Perlit (letzterer angeätzt, daher in Schliffbild dunkel) aus Eisen vom Blaafjeld, Uifak. Vergr. 51 (nach W. Eitel).

Gleich wie A. Schwantke hält auch W. Eitel als recht wahrscheinlich, daß eisenreicher Basalt, besonders die Olivinknollen es waren, die reduziert wurden, wodurch sich auch der Nickelgehalt erklären könnte, welches Metall an peridotitische Gesteine als Metallbringer gebunden ist.

Vorkommen vom Bühl bei Kassel.

Das Auftreten von gediegenem Eisen im Basalte von Bühl beim Dorfe Weimar in der Gegend von Kassel wurde zuerst von F. Hornstein¹⁾ beschrieben. Es tritt teils in Körnern, teils in dendritischen Gebilden auf. Oft bilden die Einschlüsse vom Basalt gesonderte Knollen und sind mit einer Magnetit oder Magnetkies oder beides enthaltenden Rinde umgeben. Oft aber greifen die Dendritenäste nach allen Seiten in den umgebenden Basalt über und lassen sich nicht als Knollen heraus schlagen. Das Eisen scheint sich nur in größerer Tiefe im Basalte zu finden, da, trotzdem der Abbau schon lange in Betrieb stand, seit 1905 kein Eisen gefunden worden war.

Die Ansicht, daß das metallische Eisen des Bühlbasaltes aus dem dort vorkommenden Magnetkies stammt, die später in kaum mehr anzuzweifelnder Weise bewiesen worden ist, dürfte zuerst wohl R. Brauns²⁾ ausgesprochen haben, der auf die Bedeutung der Ausarbeitung des Diagramms Fe—FeS durch R. Loebe und J. Becker³⁾ hingewiesen hat. Dieses System wurde zuerst von W. Treitschke und G. Tammann⁴⁾ aufgenommen, worauf H. Friedrich⁵⁾ durch Versuche, die nur allgemein orientierenden Zweck hatten, die

¹⁾ F. Hornstein, Verh. d. Gesellsch. d. Naturforscher 1905, II, 176; ZB. Min. etc. 1907, 276.

²⁾ R. Brauns anlässlich seines Referates der Arbeit von R. Loebe u. J. Becker im N. JB. Min. etc. 1913, I, 363.

³⁾ R. Loebe u. J. Becker, Z. anorg. Chem. 77, 301 (1912).

⁴⁾ W. Treitschke u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 49, 320 (1906).

⁵⁾ H. Friedrich, Metallurgie 7, 257 (1910).

Verhältnisse einfacher fand, was R. Loebe und J. Becker bestätigen konnten. Das Eutektikum liegt bei 84,6% FeS. Nachstehende Fig. 64 gibt dieses Diagramm der beiden letztgenannten wieder. Die beiden Forscher schlossen aus ihren Untersuchungen, daß auf der Fe-Seite das System praktisch frei von Mischkristallen ist, daß die Lage

des Umwandlungspunktes im Eisen durch FeS nicht beeinflusst wird, daß eine bisher unbekannte, bei der Abkühlung mit Kontraktion verbundene Umwandlung des FeS bei 298° thermisch und dilatometrisch nachgewiesen werden kann. Die Umwandlung bei 138° wurde, so wie sie F. Rinne u. H. E. Boeke¹⁾ fanden, bestätigt. Die mikroskopischen Befunde wurden durch Abbildungen erhärtet. Die bis zu 84,6% FeS vorhandenen primären Eisenkristalle, deren Anteil am Gesamtgefüge mit steigendem Schwefeleisengehalt der Legierung abnimmt, liegen im eutektischen Gemisch eingebettet, teilweise in Form gut ausgebildeter Dendriten. Oberhalb 84,6% FeS treten primäre FeS-Kristalle auf. Bei den FeS-ärmeren Legierungen von 95% FeS abwärts waren die Bestandteile der eutektischen Grundmasse nicht mehr deutlich differenziert, sondern schienen ein homogenes Gemisch darzustellen. Noch bei 2,34% FeS findet sich die eutektische Kristallisation thermisch angedeutet.

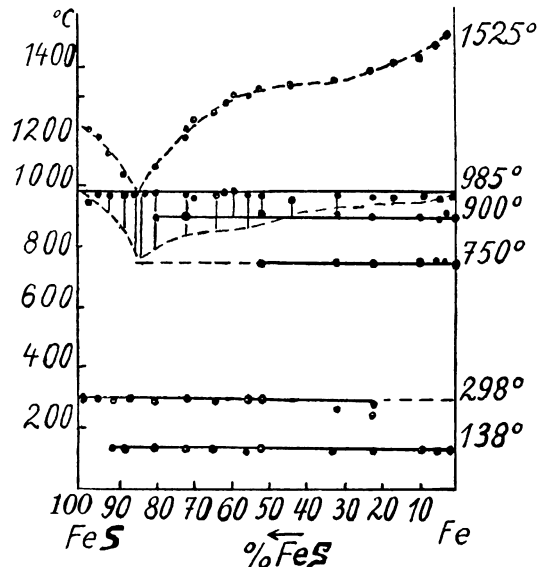


Fig. 64.

Binäres System Fe—FeS nach R. Loebe u. J. Becker.

Dann hat den Basalt W. Irmer²⁾ studiert und die Einschlüsse: Magnetit, Magnetkies und gediegenes Eisen näher untersucht. Er unterschied einen dendritischen und einen körnigen Typus des Eisens. Beim dendritischen Typus ragen an der Bruchfläche von normal ausgebildetem Basalt kleine, schwarze, verästelte Kristallaggregate empor. Der das Eisen umgebende Basalt ist vollkommen normal, führt nur im Bereich des Eisens große rotbraune Glasfetzen. Zwischen den Dendriten liegen häufig größere Plagioklase, Augite, Olivine und Titanisennadeln mit reichlich Glas. Beim zweiten, dem körnigen Typus tritt das Eisen in Knollen eingewachsen auf, die bis zu mehreren Kilogramm schwer sind. Diese Knollen sind schlierig ausgebildet, die Grundmasse besteht aus Magnesiumdiopsid und Glas, in der gediegenes Eisen, Magnetit, Magnetkies, korrodierte Quarzkristalle, große, öfter in Hornblende umgewandelte Magnesiumdiopside, seltener Plagioklas liegen. Ganz

¹⁾ F. Rinne u. H. E. Boeke, Z. anorg. Chem. **53**, 338 (1907).

²⁾ W. Irmer, Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Ges. **37**, 91 (1920).

ähnliche Knollen treten auch auf, die genau so aussehen, reichlich Magnetkies, aber kein Eisen enthalten.

In der Randzone bemerkt man große Olivine, die sich bis auf einige zentrale Partien aufgelöst haben und die weggeschmolzenen Teile sind durch Glas und Magnesiumdiopsid ersetzt. Die Analyse eines derartigen Basaltknollens (anal. M. Dittrich) ergab:

SiO ₂	42,62
TiO ₂	1,04
Al ₂ O ₃	10,43
Fe ₂ O ₃	3,79
FeO	14,02
Fe	11,80
MnO	2,57
CaO	4,30
MgO	2,76
K ₂ O	1,26
Na ₂ O	0,59
H ₂ O	1,75
P ₂ O ₅	0,59
		97,52

Metallographische Untersuchung von W. Irmer. 3—5 Minuten mit alkoholischer Pikrinsäure geätzt, lassen sich zwei Strukturelemente: Ferrit-

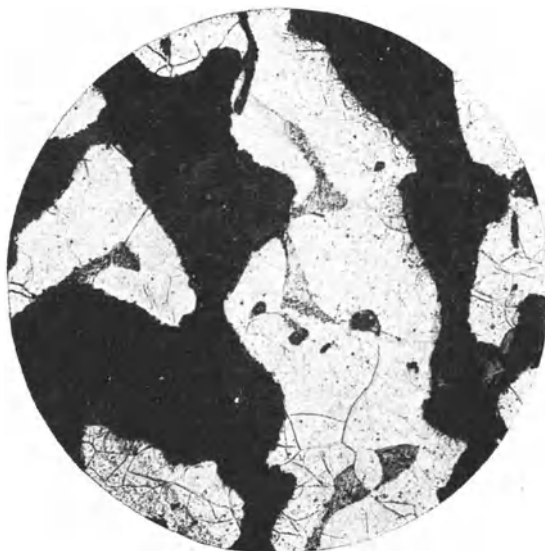


Fig. 65. Bühleisen geätzt, nach W. Irmer.

kristalle und Perlitpartien erkennen. Ferrit bildet die Hauptmasse des Eisens. Der Perlit zeigt ein gröberes Gefüge, als in dem technischen Eisen mit

gleichem Kohlenstoffgehalt. Der Perlit ist meist regellos zwischen die Ferritaggregate gelagert, nur gelegentlich bemerkt man eine mehr peripherische Anordnung des Perlits am Rande der Ferritpartien (Fig. 65).

Stücke mit dendritischem Eisen führen gewöhnlich wenig Magnetkies, während in den Knollen, die körniges Eisen enthalten, dieses gegenüber

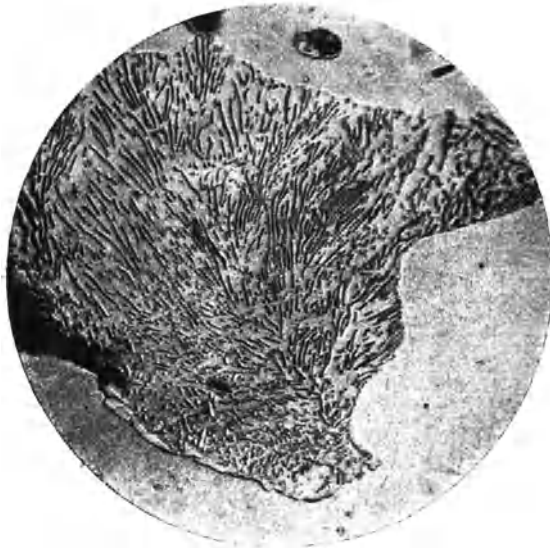


Fig. 66. Dendritisches Bühleisen, geätzt nach W. Irmer.

Magnetkies zurücktritt und die Körner sind meist vollständig in größere Magnetkieslappen eingewachsen. Es ist gegenüber ersterem Typus mehr Perlit enthalten (Fig. 66).

Die genetischen Beziehungen des gediegenen Eisens im Bühlbasalte zu den Einschlüssen von Magnetkies und Magnetit hat W. Eitel¹⁾ untersucht, während schon früher durch K. Lewkonja²⁾ festgestellt wurde, daß das gediegene Eisen zu diesen Erzen in genetischer Beziehung steht. W. Eitel hat nun gezeigt, daß eine Bildungsreihe vorliegt, indem Pyritmassen das Eisen geliefert haben, die sich durch thermische Wirkung des Basaltschmelzflusses in Magnetkies umwandelten, der durch Oxydation zu Magnetit wurde und dann mit Kohlenstoff zu gediegenem Eisen reduziert wurde. An der Hand mehrerer Präparate konnte W. Eitel zeigen, daß Magnetit mit reinem Eisen zusammen vorkommt, während kohlenstoffhaltiges Eisen mit Magnetkies, aber ohne Magnetit auftritt, woraus hervorgeht, daß nur der Magnetit in stande war, mit dem Kohlenstoff aus den sedimentären Einschlüssen des Bühlbasaltes unter Bildung des gediegenen Metalles zu reagieren. Der Magnetit findet sich oft als ein dünner Belag um

¹⁾ W. Eitel, Verhandl. d. Senkenberg. naturforsch. Ges. 37, 152 (1920).

²⁾ K. Lewkonja, zitiert nach W. Eitel, S. 152.

das Eisen herum gelagert (Fig. 67, 68, 69). Nur an denjenigen Stellen konnte das Eisen gebildet werden, wo der Magnetkies selbst durch Oxydation in Magnetit übergegangen war; es konnte Reliktstruktur des Magnetkieses in dem durch



Fig. 67.

Gediegenes Eisen, randlich von Magnetit und Magnetkies umwachsen.

Vergr. 120 (nach W. Eitel).



Fig. 68.

Gediegenes Eisen mit randlichem Saum von Magnetit, in Magnetkiesknolle eingeschlossen.

Vergr. 134 (nach W. Eitel).

Abröstungsvorgänge entstandenen Magnetit gefunden (und abgebildet) werden. Eine besonders schöne Stelle eines eisenhaltigen Schliffes, die nebeneinander gediegenes Eisen, Magnetit und Magnetkies darstellt, gibt Fig. 70. Der



Fig. 69.

Eisen von Magnetit, randlich umwachsen.

Vergr. 134 (nach W. Eitel).

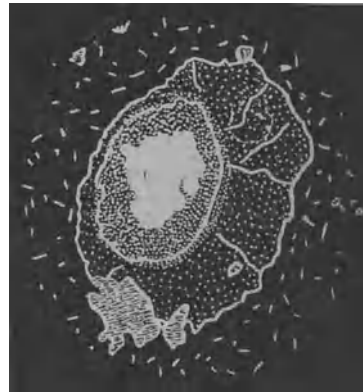
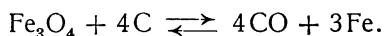


Fig. 70.

Gediegenes Eisen in Magnetit eingewachsen, in diesem Relikte von Magnetkies. Vergr. 214 (nach W. Eitel).

Kern besteht aus reinem Eisen, das kohlenstofffrei gebildet ist, das punktierte Feld stellt den Magnetit dar; der äußere Teil des Magnetitaggregates wird von mehreren scharfen peripherischen Sprüngen durchzogen. In diesem äußeren

Teile erkennt man sehr deutlich die (in der Zeichnung schraffierten) Magnetkiesrelikte, die innig mit dem Magnetit verwachsen sind und Reste des ursprünglich vorhandenen Magnetkieses sind, die zuerst durch oxydierende Atmosphäre in Magnetit verwandelt wurden, um beim Auftreffen auf eine kohlenstoffhaltige Stelle gediegenes Eisen in Gestalt des zentralen dendritischen Kristallaggregats zu werden, nach der bekannten Reaktionsgleichung:



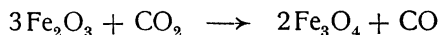
In der äußeren Silicatmasse liegen (weiße Striche der Figur 70) Plagioklasskelette.

Das Fehlen von Nickel erklärt sich ganz einfach dadurch, daß eben der ursprüngliche Pyrit, mit ihm also auch der Magnetkies und der Magnetit frei von Nickel waren (im Gegensatz zum Nickelgehalt des Uifakeisens, siehe oben S. 792). Der Kohlenstoff stammt zweifellos aus den benachbarten Braunkohlen, die sehr häufig selbst reichliche Einlagerungen von Pyrit enthalten. Jedenfalls war aber nicht genügend Kohlenstoff vorhanden, um allen Magnetit zu reduzieren. Die reichliche Kohlenstoffsubstanz muß fast zur Gänze entfernt worden sein, denn im Gegensatz zum Uifakeisen tritt Graphit nur ganz selten im Bühlbasalt auf. Möglichkeiten zum Entweichen des Kohlenstoffs gibt es mehrere. Wenn sich Pyrit bei beginnender Rotglut zersetzt und Schwefeldampf entwickelt, bildet sich mit dem Kohlenstoff Schwefelkohlenstoff, der entweicht; auch Kohlenoxysulfid kann entstehen. Wasserdämpfe aus den Sedimenten und magnetische Gase reagieren mit Kohlenstoff unter Verflüchtigung als Kohlenoxyd.

In einer weiteren Mitteilung hat W. Eitel¹⁾ diese Gasreaktionen im Bühlbasalt und ihre Rolle bei der Entstehung des gediegenen Eisens näher studiert. Die charakteristischen Vorgänge hat er folgendermaßen angeordnet:

1. Überführung der Eisenhydroxyde der Sedimente (Sandsteinschichten) in körnigen Magnetit.
2. Die thermische Dissoziation der in den tertiären Sedimenten eingelagerten Pyritkonkretionen zu Magnetkies.
3. Abröstung des Magnetkieses zu „schlackigem“ Magnetit, der sich noch vielfach erhalten im Bühlbasalt vorfindet.
4. Reduktion des Magnetkieses zu gediegenem Eisen durch die kohlenstoffhaltigen Sedimente.

1. Ist auf die thermische Wirkung des Basaltes zurückzuführen und bedarf weiter keiner Erklärung; sie ist festgelegt durch die Untersuchungen von R. B. Sosman und J. C. Hostetter,²⁾ die die Isotherme des Systems Fe_2O_3 — Fe_3O_4 — O_2 bei 1100° gaben. Auch geht nach J. O. Braithwaite³⁾ bei dunkler Rotglut die Reaktion:



nahezu quantitativ in dieser Richtung.

2. Diese Bildung ist eingehend von W. Eitel untersucht (siehe bei Magnetkies, Bd. IV) und auch experimentell geprüft worden. Auch E. T. Allen⁴⁾ stellte den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Magnetkies-

¹⁾ W. Eitel, ebenda **37**, 172 (1920).

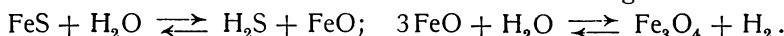
²⁾ R. B. Sosman u. J. C. Hostetter, Am. Journ. Chem. Soc. **38**, 807 (1916).

³⁾ J. O. Braithwaite, Ch. N. **72**, 211 (1895).

⁴⁾ E. T. Allen, Z. anorg. Chem. **76**, 234 (1912).

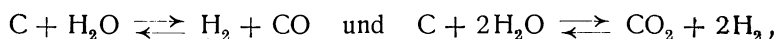
phase, den Schwefeldampfdrucken und den Temperaturen fest. Danach ist die Umwandlungstemperatur des Pyrits und die Zusammensetzung der festen Phase in Magnetkies abhängig vom Druck.

3. Hierher gehört ganz allgemein die Entstehung von oxydischen Eisenverbindungen aus dem Monosulfid. Hier spielt der Einfluß von Wasserdampf eine Rolle. Die Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:

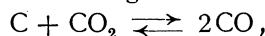


Es entstehen an Gasen also H_2O , H_2S und H . Der Gehalt an H ist zu gering, um auf das Fe_3O_4 unter Bildung von Fe einzuwirken.¹⁾

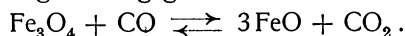
4. Ist die wichtigste Phase dieser Umwandlungsprozesse. Die wichtigsten Reaktionen sind:



wodurch das Verschwinden der großen Mengen von Kohlenstoff durch Vergasung erklärt wird. Für sehr wichtig hält W. Eitel die Reaktion:²⁾



denn in der durch Reaktion des CO_2 mit C an CO sich anreichernder Atmosphäre wird auch der Magnetit angegriffen nach:



Es werden also die nach 1 und 3 gebildeten Magnetite durch die magmatischen Gase zu Oxydul reduziert. W. Eitel hat in einem Diagramm die komplizierten Verhältnisse der Gasgleichgewichte im System $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ theoretisch diskutiert, vorausgesetzt, daß auch bei höheren Drucken die Gleichgewichtskurven sich für diese Reaktion nicht ändern. In nebenstehendem Diagramm (Fig. 71) ist auf der Abszisse die Konzentration an CO und CO_2 dargestellt, auf der Ordinate die Temperatur fallend aufgetragen. Es lassen sich nun die allerdings nur für niedere Drucken bestimmten³⁻⁶⁾ Gleichgewichtskurven für die Teilsysteme $\text{Fe}-\text{FeO}-\text{CO}-\text{CO}_2$, Kurve AB und $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{CO}-\text{CO}_2$, Kurve CD zeichnen. I—III enthalten die Punkte aller Gasgemische, die mit den festen Phasen Magnetit, FeO und Fe , in unvollständigem Gleichgewichte stehen. Am wahrscheinlichsten sind bei der Temperatur von 1100° und bei der großen Menge von CO die im Feld II gelegenen Gleichgewichte (FeO als feste Phase).

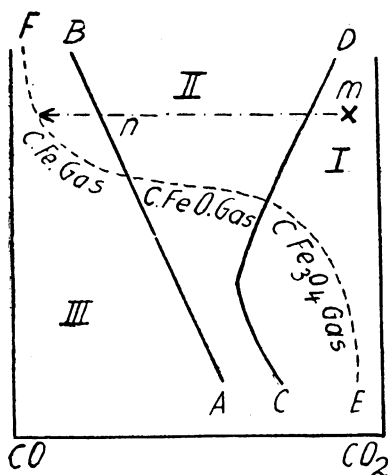


Fig. 71. Nach W. Eitel.

Menge von CO die im Feld II gelegenen Gleichgewichte (FeO als feste Phase).

¹⁾ S. Hilpert u. A. Beyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1608 (1911).

²⁾ O. Boudouard, Ann. chim. phys. **24**, 5 (1901). — T. F. Rhead u. R. V. Wheeler, Journ. chem. Soc. London **97**, 2178 (1910).

³⁾ E. Baur u. A. Glaessner; Z. f. phys. Chem. **43**, 354 (1903).

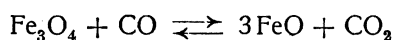
⁴⁾ A. Schenk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1231 (1903); **38**, 2132 (1905); **40**, 170 (1907); Z. f. Elektroch. **15**, 584 (1909); Metallurgie **6**, 505 (1909); **24**, 248 (1918).

⁵⁾ M. Levin, Nernst-Festschrift 1912, 252; Metallurgie **8**, 515, 555 (1911).

⁶⁾ H. J. van Royen, Dissertation, Bonn 1911.

Reichert sich nun die ursprüngliche Gasphase an CO an (siehe obige Gleichungen), so müssen sich die Gleichgewichte isotherm, also parallel der Abszisse innerhalb II verschieben und erst bei n , beim Treffpunkt mit der Kurve für die Gleichgewichte Fe—FeO-Gas kann die Reduktion des Oxyduls zu gediegenem Eisen bei gleichbleibender Gasphase eintreten. Ist alles Oxydul aufgezehrt, so wird das unvollständige Gleichgewicht zwischen der Gasphase und dem Metall zu höherer Konzentration an CO fortschreiten, wenn die nachgelieferte CO-Menge zunimmt. Die Reduktion des Magnetits ließe sich somit nach W. Eitel im Bühlbasalte durch die CO-haltige Gasphase allein erklären. Aber mikroskopische Untersuchungen sprechen dagegen, denn in den Präparaten findet sich ja in den Perlitpartien fester C. Es müssen daher auch noch die von O. Boudouard¹⁾ untersuchten Gleichgewichte des Systems C—CO—CO₂ in Betracht gezogen werden, die der Kurve $E—F$ ungefähr entsprechen dürften. mn wird daher in III mit dem Teil der Kurve zusammentreffen, die Gleichgewichte zwischen festem C, Fe und der Gasphase CO + CO₂ vereint.

Für den Bühlbasalt ergeben sich diese Folgerungen: Kontaktmetamorph entstandener Magnetit kam zuerst mit einer CO- (und CO₂-)haltigen Atmosphäre in Berührung, die ihn zu Oxydul reduzierte, bis er etwa bei m mit der Gasphase CO + CO₂ in unvollständigem Gleichgewicht war. Das Zusammentreffen der Einschlußmassen mit Kohlensedimenten hat Vermehrung des CO zur Folge mit Bildung festen Kohlenstoffs und das Gleichgewicht muß sich in dem Sinne verschieben, daß die nunmehr an C ungesättigte Gasphase sich immer mehr an CO durch Aufzehren des C anreichert, wodurch die Gasphase immer untersättigter an O wird, der nur aus dem FeO sich ergänzen kann. Es tritt Reduktion des FeO ein, die zur völligen Vernichtung von FeO führen muß und zugleich auf der anderen Seite der feste C verschwindet. So erklärt sich der magnetitfreie Perlit und gleichzeitig auch die Magnetitüberbleibsel enthaltenden, aber C-freien Präparate, die W. Eitel und W. Irmer beschrieben haben. FeO-Reste wären denkbar nach dem Diagramm, aber das CO₂ der Exhalationen mußte bei der Abkühlung das FeO wieder in Fe₃O₄ überführen, und die Reaktion:



verläuft endotherm, also bei tieferen Temperaturen von rechts nach links. Wiederoxydation des Eisens ist nach W. Eitel durch die rasche Abkühlung des Basaltes verhindert worden.

W. Eitel²⁾ prüfte experimentell nach, ob bei sehr spärlichem Luftzutritt aus künstlichem Magnetkies, erhalten durch thermische Dissoziation von Pyrit, ein Magnetit erhalten werden kann, der noch die für die Bühlvorkommen charakteristischen Reliktstrukturen erkennen läßt. Er erhitzte kleine Proben von künstlich hergestellten Pseudomorphosen von Magnetkies nach Pyrit (siehe bei Magnetkies, Bd. IV dieses Handbuches) bei schwachem Luftzutritt auf 800 bis 1200° und erhielt tatsächlich Produkte vom Habitus der schlackigen Magnetiteinschlüsse. Die Umwandlung erwies sich stärker je nach der Temperatur und bei 2 stündiger Erhitzung auf 1100° war weitgehende Zersetzung des Sulfides eingetreten. Die den natürlichen Bildungen ähnlichsten Präparate wurden beim Abrösten des Magnetkieses in sauerstoffarmer Atmosphäre bei

¹⁾ O. Boudouard, Ann. chim. phys. **24**, 5 (1901).

²⁾ W. Eitel, Verhandl. d. Senkenberg. naturforsch. Ges. **37**, 166 (1920).

1150—1200° erhalten. Danach kann man Schlüsse auf die im Bühlbasalte selbst wirksamen Temperaturen ziehen. Auch im Wasserdampf wurde durch Erhitzen auf 550—600° rasche Oxydation des Magnetkieses und gleiche Magnetitpräparate mit Reliktstruktur erhalten, wie bei den Versuchen in Luft. So erhaltener Magnetit kann mit kleinen Mengen von freiem Kohlenstoff zu gediegenem Eisen reduziert werden. Da in den Hochöfen schon bei Temperaturen unter 1000° Fe aus den Oxyden reduziert wurde, stellte W. Eitel Versuche bei verschiedenen Temperaturen an. Um innigen Kontakt zwischen Erz und Kohle zu erhalten, wurden die Magnetit-Magnetkiesgemenge in feuchte Massen, bestehend aus zerschwemmtem Filterpapier, eingebettet und durch langsames Verkohlen bei niedriger Temperatur eine sehr feinpulverige Kohlenmasse erhalten. Dann wurde erhitzt. Unter 1000° ging die Reaktion nur langsam und es bildeten sich feinpulverige Eisenmassen, die keine Dendriten zeigten. Diese bildeten sich erst bei 1050° und erst bei 1100° konnten Präparate mit den für den Bühlbasalt charakteristischen gerundeten, angeschmolzenen Magnetkiespartien, ohne Spur von Perlitpartien erhalten werden, die völlig im Habitus dem Bühleisentypus mit reinem Ferrit und Resten von Magnetit und Magnetkies glichen (Fig. 72).



Fig. 72.
Künstliches gediegenes Eisen mit
Magnetkiesrelikten.
Vergr. 235 (nach W. Eitel).

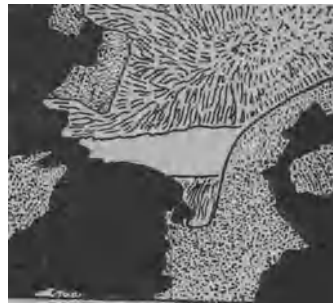


Fig. 73,
Verwachsung von reinem Ferrit mit
Perlit und Magnetkies, aus dem
Bühlvorkommen.
Vergr. 188 (nach W. Eitel).

Außer dem Fehlen von Nickel und Kobalt und dem viel geringeren Kohlenstoffgehalt unterscheidet sich, wie W. Eitel¹⁾ besonders hervorgehoben hat, das Bühleisen vom Uifakeisen in vieler Beziehung. Ersteres ist ein fast reines Schmiedeeisen, letzteres ein vorwiegend übereutektischer (nach C. Benedicks) Stahl. Bühleisen zeigt nur Ferrit (also reines Eisen) mit sehr wenig Perlit (vgl. bei Uifakeisen, S. 790). Nur wenn größere Mengen Magnetkiesrelikte vorhanden sind, was in knolligen Stücken der Fall ist, dann ist mehr Perlit enthalten, wie in schöner Weise die nebenstehende Figur erkennen läßt (Fig. 73).

Das Bühleisen gleicht nur den Vorkommen von Uifak, die geringen Kohlenstoffgehalt besitzen und dadurch und durch ihre Weichheit typischem Roheisen ähneln. Von diesem Eisen ist es aber ebenfalls durch sein Fehlen des Nickels und durch die Natur der Zwischenmassen verschieden.

¹⁾ W. Eitel, Verhandl. d. Senkenberg. naturforsch. Ges. 37, 150 (1920).

Im Gegensatz zu W. Eitels Untersuchungen fanden K. Oebbeke und M. Schwarz,¹⁾ daß das Eisen vom Bühl auf Grund elektrographischer Proben aus Ferrit besteht und gar kein Anzeichen von Graphit oder Perlit vorhanden ist.

Verschiedene Vorkommen.

Das Vorkommen nur eines einzigen Eisenkornes aus einem Auswürfling in einem verwitternden Basaltuff vom Hohen Berge bei Ofleiden an der Ohm hat A. Schwantke²⁾ beschrieben. Neben herausgewitterten Augiten und Hornblenden fand sich nur ein einziges Mal ein Korn in einem Auswürfling, das aus zwei miteinander verbundenen, etwa 1,4 mm starken Kugeln besteht, eine schwarze Rinde besitzt, lamellaren Bau zeigt, der nach 3 Richtungen angeordnet ist. Daneben tritt Magneteisenerz auf und eine tiefschwarze Masse, die eine kohlige Substanz darstellt und durch deren reduzierende Wirkung das gediegene Eisen entstanden sein dürfte. Künstliche Entstehung des Eisens bzw. des das Eisen bergenden Körpers als künstliche Schlacke anzunehmen, hielt A. Schwantke für ausgeschlossen.

In mehreren Basaltvorkommen wie Th. Andrews³⁾ nach seiner Methode gediegenes Eisen nach, z. B. aus irländischen Basalten (Antrim), ohne daß dieses Auftreten eine weitere Bestätigung gefunden hat. Ebenso fand er Spuren in Trachyten der Auvergne.

In wahrscheinlich basaltischen Gängen, die den Gabbro und Serpentin des Lizzardgebietes durchsetzen, hat T. Clark⁴⁾ gediegenes Eisen als Körnchen eingeprengt gefunden.

In manchen böhmischen Basalten soll auf Grund von Untersuchungen, die A. Reuss⁵⁾ nach der Andrewsschen Methode ausführte, gediegenes Eisen nachweisbar sein.

A. Karpinsky⁶⁾ fand metallisches Eisen in einem Basalt 30 km nordöstl. von Rowno im Gouvernement Wolynien. Das Gestein besteht aus Plagioklas, Olivin, Magnetit, Augit, Glas und Eisen. Der spätere Untersucher St. Pfaffius⁷⁾ fand keinen Olivin, der Plagioklas war Labradorit. A. Lagorio⁸⁾ fand dann aber wieder spärlich zersetzten Olivin. Das Eisen ist unregelmäßig in winzigen Körnchen im Gestein verteilt. A. Karpinsky fand 0,64% Fe, St. Pfaffius nur 0,04%.

Über die Entstehung des Eisens wird nichts ausgesagt. Es ist möglich, an eine ähnliche Entstehung aus Olivin zu denken, wie A. Schwantke tut (S. 790), worauf der zersetzte Olivin hinweisen würde.

Umwandlung von Magnetkies in gediegenes Eisen beschrieb M. Sidorenko⁹⁾ aus dem Anthrazit von Gruschewka im Dongebiet. Zwischen den

¹⁾ K. Oebbeke u. M. Schwarz, Z. f. Metallkunde **12**, 505 (1920); Ref. Chem. ZB. 1921, I, 722 und N. JB. Min. etc. 1923, II, 319.

²⁾ A. Schwantke, ZB. Min. etc. 1901, 65; vgl. auch N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **18**, 460 (1904).

³⁾ Th. Andrews, Pogg. Ann. **88**, 325 (1853).

⁴⁾ T. Clark, Journ. R. Inst. Cornwall **10**, 396 (1891); Z. Kryst. **22**, 303 (1894).

⁵⁾ A. Reuss, Sitzber. Wiener Akad. **25**, 541 (1858).

⁶⁾ A. Karpinsky wissenschaftl. histor. Sammlung. Herausgeg. zum 100jährigen Jubiläum des Berg. Inst. St. Petersburg 1873.

⁷⁾ St. Pfaffius, Pamietnik Fyzyograficzny 1886, 31. Nach N. JB. Min. etc. 1888, II, 75.

⁸⁾ A. Lagorio, Tsch. min. Mit. **8**, 483 (1887).

⁹⁾ M. Sidorenko, Schriften neuruss. Naturf. Ges. **25**, 71 (1903); N. JB. Min. etc. 1906, I, 13.

Lamellen des sehr seltenen Magnetkieses findet sich das Eisen in Form von Körnchen, sehr dünnen Drähten und kleinen Schuppen, das aus dem Magnetkies durch Reduktion entstanden ist. Gleichzeitig ist der Magnetkies auch in Limonit verwandelt. Eine Analyse des Erzes ergab:

δ	4,74—4,98
Fe	74,685
SiO ₂	0,150
O + H ₂ O	4,691
S	20,474

Man kann die mineralische Zusammensetzung dieses Erzes berechnen:

Magnetkies	50,0
Gediegen Eisen (mit Spuren Mn)	37,734
Schwefel im Eisen	0,474
Limonit	11,792
Quarzsand	0,15

Durch Reduktion dürften die von M. F. Heddle¹⁾ beschriebenen hämmerbaren Teilchen entstanden sein, die sich im Innern von Magnetitkörnern aus dem Granit des Ben Bhreck in Schottland fanden.

Durch Umwandlung aus FeS₂ dürfte auch das Eisen vom Flusse Uil im Ural entstanden sein, das P. Jeremejeff²⁾ beschrieben hat. Pseudomorphosen von Limonit nach Pyrit und Markasit in unregelmäßigen Anhäufungen, die noch Flächen erkennen lassen, treten dort auf. In einer derartigen Pseudomorphose von Sangys-Say fand P. Jeremejeff wenige feinste Blättchen von Eisen.

Das Awaruit genannte Nickeleisen oder Eisennickel von Awarua, der Maori-bezeichnung des Distrikts an der Westküste der Südinsel von Neuseeland (Anal. 45, S. 774), bildet kleine Plättchen und Körnchen zusammen mit Gold, Platin, Zinnstein, Chromit, Magnetit u. a. im dunklen Sande der Goldseifen des George River nach Mitteilungen von J. Hector³⁾ und G. vom Rath.⁴⁾ G. J. Ulrich⁵⁾ fand es aber auch in einem Antigorit ähnlichen Serpentin, vom sog. Red Hill, einem im Gebiet des George-Flusses liegenden Bergmassiv, das aus Olivin und daraus entstandenem Serpentin besteht. Als Begleitmineralien⁶⁾ treten im Serpentin Granat, Chiorit, Asbest, Magnetit und Steatit auf. Der von G. J. Ulrich angegebene Quarz konnte aber von H. A. Miers⁷⁾ nicht bestätigt werden, der an eine Verwechslung mit farblosem Granat dachte. J. v. Szabó⁸⁾ wies darauf hin, daß der Peridotit, in dem das Nickeleisen auftritt, mit einer Klasse der Meteoriten in Verbindung gebracht werden konnte und meint, daß man danach den Bildungshorizont des Peridotits als einen

¹⁾ M. F. Heddle, Min. Soc. Lond. **4**, 150 (1884).

²⁾ P. Jeremejeff, Verhandl. d. russ. kais. min. Ges. **30**, 444 (1893); Z. Kryst. **25**, 573 (1896).

³⁾ J. Hector, Nature **35**, 513 (1887); Z. Kryst. **15**, 525 (1889).

⁴⁾ G. vom Rath, Sitzber. d. niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilk. Bonn 1887, 289; Z. Kryst. **17**, 109 (1890).

⁵⁾ G. J. Ulrich, Quart. Journ. Geol. Soc. **43**, 3; Z. Kryst. **15**, 525 (1889).

⁶⁾ Derselbe, ebenda **46**, 124 (1890); Z. Kryst. **20**, 517 (1892).

⁷⁾ H. A. Miers, Ref. Z. Kryst. **20**, 517 (1892) zu der vorstehenden Arbeit.

⁸⁾ J. v. Szabó, Földtani Közlöny **21**, 97 und 135 (1891); Z. Kryst. **22**, 83 (1894).

solchen ansehen könne, dessen untere Grenze die Nickeleisenzone bildet, wobei Basalt die obere Decke des Peridotits vorstelle und könne so endlich zu einer Eisenzone gelangen, die in der Erdkruste als eine feste Basis angenommen werden kann.

Der Josephinit¹⁾ von Josephine und Jackson Co., Oregon, kommt in Gesehieben von wechselnder Größe von grünschwarzer Farbe mit grauweißen Partien vor. Der grünschwarze Körper ist wahrscheinlich Serpentin, die grauweißen Partien sind das Nickeleisen. Es dürfte also gleich dem Vorkommen von Awarua eine Bildung aus Olivin sein.

Über das primäre Vorkommen des Souesits²⁾ scheint dagegen nichts bekannt zu sein. Er bildet unregelmäßige bis 1,5 mm starke, schwach gelblich bis stahlgrau gefärbte Körner von metallischem Glanz (Anal. 42, S. 773). Er ist magnetisch und schmiedbar. Er bildet 47% der Rückstände neben 43% Platin und 10% Iridosmium, Gold, Magnetit, Quarz und Granat beim Ausbaggern der Sande am Fraaser River, British Columbia.

T. G. Bonney und E. Aston³⁾ fanden in einem Stück Serpentin, das vom Gipfel des Riffelhorns bei Zermatt stammte, 4,92% NiO und unter dem Mikroskop Flecken eines Minerals, das wie Awaruit aussieht. Weiter ist über dieses alpine Nickeleisenvorkommen nichts bekannt geworden.

Eines der ersten Vorkommen, das auch heute noch ziemlich allgemein als terrestrisch anerkannt wird, obgleich es nur in einem einzigen Stück der Untersuchung zugeführt wurde, ist das von Mühlhausen in Thüringen, am Wege vom Johannistal nach Pfaffenrode von J. G. Bornemann gefundene.⁴⁾ In einer von zahlreichen, kohlehaltigen schwarzen Kalksteinschichten, eingelagert im Kohleletten des Keupers, die mit feinem Pyrit imprägniert war, auch in Pyrit umgewandelte Reste von Myacites musculoides Schlotheim enthielt, fanden sich Pyritknollen und neben diesen ein etwa 40 g schwerer Knollen, der in seinem Innern gediegenes Eisen barg, darüber eine Magnetitschicht. Das spezifische Gewicht des Knollens betrug $\delta = 5,24$. Die chemische Untersuchung ergab:

Fe + Fe ₂ O ₃ + FeO	95,63
SiO ₂	3,75
Mn	Spuren

Es fehlen Kobalt und Nickel vollständig.

Das Eisen ist im Magnetit in ganz unregelmäßigen zackigen Formen eingebettet. N. Gröger⁵⁾ hatte schon früher an einem anderen Fundpunkte dieses Gebietes unter einer Anzahl Eisenknollen einen solchen gefunden, der einen Eisenkern besaß. Das Stück ist, bevor es näher untersucht werden konnte, verloren gegangen. In der ganzen Keuperformation der Umgebung von Mühlhausen finden sich zahlreiche Knollen von Hämatit, stellenweise mit konzentrischer Struktur. J. G. Bornemann ist der Ansicht gewesen, daß diese Knollen mit dem einen, der das gediegene Eisen barg, in Zusammen-

¹⁾ W. H. Melville, Am. Journ. 43, 508 (1892); Z. Kryst. 23, 523 (1894); Bull. geol. Surv. U.S. Wash. 113, 54 (1893); Z. Kryst. 25, 283 (1896).

²⁾ G. C. Hoffmann, Am. Journ. 19, 319 (1905); Geol. Survey of Canada; Report. of Chem. and Miner. 1906, 9; Ref. Z. Kryst. 46, 619 (1909).

³⁾ T. G. Bonney u. E. Aston, Quart. Journ. Geol. Soc. 52, 452 (1896); Z. Kryst. 30, 88 (1899).

⁴⁾ J. G. Bornemann, Pogg. Ann. 88, 145 (1853).

⁵⁾ Nach J. G. Bornemann, l. c. 151.

hang stehen. Er denkt dabei wohl an eine ganze (Bildung von gediegenem Eisen) und teilweise Reduktion (Bildung des Oxyduloxydes, Magnetit). Dafür, daß diese Knollen nicht von außen her, also meteorisch oder als Kunstprodukt in den Kalk gekommen sind, führt J. G. Bornemann die chemisch unzersetzten Pyrite dieses Kalkes an, die darauf hindeuten, daß sie stets unter Bedeckung geblieben sind, da sonst das FeS_2 sich wenigstens teilweise zersetzt haben müßte.

Nicht sichergestellte Vorkommen.

Zu den nicht sichergestellten terrestrischen Vorkommen muß das Eisen von Chotzen im Chrudiner Kreise bei Pardubitz in Böhmen gerechnet werden, das 1844 beim Durchbruch eines Eisenbahntunnels im Innern nierenförmiger Mergelknollen, die eingeschlossen im sehr harten Plänerkalk in einigen Stücken gefunden und von K. A. Neumann¹⁾ zuerst beschrieben worden waren (vgl. Anal. 50, S. 774). Andere Knollen sind nur mit braunem Ocker erfüllt. Die Halden, die aus dem Kalk bestanden, enthielten noch FeS_2 , teils frisch, teils verwittert in Limonit (und Ocker) übergehend. Nach der gerundeten Form scheint Markasit vorgelegen zu haben. J. G. Neumann²⁾ gab an, daß das Eisen mit einer Rostrinde bedeckt war und stets in der Mitte von Limonit vorkommt. J. G. Neumann hielt das Eisen für meteorisch, und die Limonitknollen stellen sein Umwandlungsprodukt dar. Das FeS_2 nahm er aus dem Limonit entstanden an, ohne über die Quelle für den Schwefel auch nur die geringste Angabe einer Herkunftsmöglichkeit zu machen.

A. Kenngott³⁾ sprach sich dann auf Grund der lockeren Lage dieses Eisens in den Knollen für Entstehung durch Reduktion aus dem Limonit-Ocker aus, welche Ansicht auch Reuss⁴⁾ vertrat.

Ein von Mossier⁵⁾ zwischen Lava am Mnt. Gravenière in der Auvergne im Dep. Puy de Dôme nur in einem einzigen Stück gefundenes stahlgraues Eisen von hackigem Bruch mit rostiger Kruste, teils silberweiß und von blättrigem Bruch wurde von J. F. L. Hausmann⁶⁾ und J. G. Bornemann⁷⁾ für ein Naturprodukt gehalten.

Andere Vorkommen nahm A. Lacroix⁸⁾ in seine Mineralogie von Frankreich auf. Nach ihm ist ein Stück Eisen von Gravenoire (Gravenière) ein Kunstprodukt. Dort sind auch noch einige andere Vorkommen besprochen, die nach A. Lacroix teils unsicher, teils unwahrscheinlich sind.

Bahr⁹⁾ beschrieb ein Eisenstück, das 1798 einem sogenannten versteinerten Baum von einer schwimmenden Insel im See Ralängen in Småland, Kirchspiel Marbäck, Distrikt Norra Wedbo, die nach vierjährigem Verweilen unter Wasser von neuem in die Höhe gekommen war, entnommen worden war. Das gediegene Eisen ist mit Eisenoxydhydrat im Innern eines Laubholzstammes abgelagert, dessen Holzgewebe an einigen Stellen zur Gänze oder

¹⁾ K. A. Neumann, J. k. k. geol. R.A. **8**, 351 (1857).

²⁾ J. G. Neumann, ebenda **8**, 354 (1857).

³⁾ A. Kenngott, Übers. Min. Forsch. 1859, 156.

⁴⁾ Reuss, Sitzber. Wiener Ak. **25**, 541 (1858).

⁵⁾ Mossier nach Lucas, Tabl. méth. **2**, 357.

⁶⁾ J. F. L. Hausmann, Mineralogie 1847, II, 39 ff.

⁷⁾ J. G. Bornemann, Pogg. Ann. **88**, 155 (1853).

⁸⁾ A. Lacroix, Min. d. France 1897, II, 392.

⁹⁾ Bahr, Öfv. af. Ak. Förh. 1851; Erdmanns Journ. f. prakt. Chem. **54**, 194 (1851).

teilweise durch gediegenes Eisen ersetzt ist. An manchen Stellen ist die Holzfaser noch vorhanden und das Eisen liegt in den Holzzellen dazwischen und bildet zusammengehäufte und aneinander gereihete mikroskopische Kugelgestalten, die bis $\frac{1}{5}$ mm an Größe erreichen. Die ganzen Stufen sind äußerlich einem Sumpferz ähnlich. Das mechanisch gereinigte Eisen ergab mit HNO_3 19,84% Rückstand, der mikroskopiert organische Struktur zeigte. Dieser Rückstand zeigte einen magnetischen und einen unmagnetischen Teil, welcher letzterer 12,88% der ursprünglichen Menge betrug. Dieser ergab bei der Analyse, im oxydierten Zustande berechnet:

Fe_2O_3	94,464
Mn	Spuren
Ni + Co	0,737
SiO_2	0,619
P_2O_5	3,159
V_2O_5	1,402
	100,38

Der in verdünnter HNO_3 gelöste Teil von 80,16% enthält:

MgO und CaO	0,178
FeO (als Verlust)	98,171
Mn	Spuren
Al_2O_3	0,213
Ni + Co	0,12
SiO_2	0,818
P_2O_5	0,50
V_2O_5	Spuren
	100,0

Bahr nahm an, daß das Eisen nicht von außen in den Baum hineingekommen sei, sondern sich darin gebildet habe, z. B. durch Reduktion eines Eisensalzes, event. durch einen elektrischen Prozeß zwischen der Zellensubstanz und dem inkrustierenden Stoff.

Bahr gab für solche Gebilde aus Hölzern den Namen Sideroferrit.

J. F. L. Hausmann¹⁾ hält dieses Eisen für technisches graues Roheisen.

Nach Ansicht von F. M. Stapff²⁾ ist dieses Eisen ein Kunstprodukt. In seiner sehr ausführlichen Studie über die Bildung von See- und Sumpferzen nahm er an, daß das Reduktionsvermögen verwesender Pflanzensubstanzen zwar so weit gehen könne, daß Metalloxydsulfate im Torfschlamm usw. in Schwefelmetalle übergehen. Das Eisen von Rälängen ist jedoch nach ihm kaum aus Oxyd auf nassem Wege reduziert worden, sondern wahrscheinlicher ein Roheisen, das im Hochofen ein Stück Holzkohle durchdrungen und deren Gefüge angenommen hat. In der Bergschule Fahlun befindet sich nach F. M. Stapff ein Stück Gußeisen, das dadurch, daß es beim Gießen mit Tannenholz in Berührung kam und dieses verbrannte, Holzstruktur angenommen hatte. F. M. Stapff hat auch öfters beobachtet, daß Holzpflocke, mit denen man Stichöffnungen schwedischer Rohöfen schließt, vom Rohstein

¹⁾ J. F. L. Hausmann, Mineralogie 1847, II, 40.
²⁾ F. M. Stapff, Z. Dtsch. Geol. Ges. 18, 130 (1866).

ganz verbrannt waren, und daß an ihre Stelle ein Pfropfen Roheisen mit Holzstruktur getreten war.

Gediegenes Eisen aus Kohlengruben hat E. T. Allen¹⁾ aus drei Vorkommen der Kohlenlager vom Missouri beschrieben und analysiert. Das Material der Anal. 30 wurde in einer Tiefe von 51 Fuß in hellbraunem Sandstein gefunden, das größte Stück wog 45,4 g; Material der Anal. 31, dessen größtes Stück nur 3,9 g wog, lag 35 Fuß tief in einer grauen Tonschicht und das Material der Anal. 32 fand sich in Ton in 37 Fuß, nur in einem Stück von 3 g gefunden. Das Eisen war nickelfrei, gab keine Widmannstädtenschen Figuren. Auch aus der Tiefe der Lagerstätte schloß E. T. Allen, daß terrestrisches Eisen vorlag und daß es, wie das Vorkommen zusammen mit Kohlenlagern zeigt, durch Reduktion entstanden sei.

Als Erdbranderzeugnis wurde das ebenfalls von Mossier²⁾ gefundene gediegene Eisen aus dem Steinkohlengebiete von la Bouche bei Nery im Département de l'Allier gehalten. Mossier bezeichnete es als pseudo-vulkanischen Stahl, nach Gordon de St. Menin³⁾ hat es folgende Zusammensetzung:

δ	7,45	nach J. Haüy ⁴⁾
C	4,3	
Fe	94,5	
P	1,2	
		100,0	

Auch J. G. Bornemann⁵⁾ trat für die terrestrische Natur des Eisens ein und von allen hier als zweifelhaft angesehenen Vorkommen scheint dieses die größte Wahrscheinlichkeit zu haben, tatsächlich terrestrisch zu sein, da man die Annahme nicht von der Hand weisen kann, daß bei einem Kohlenbrand aus Pyrit oder Hämatit bzw. Limonit ein gediegenes Eisen auf dem Wege des Schmelzflusses entstehen kann. Jedenfalls kommt ihm die gleiche Wahrscheinlichkeit der Echtheit zu, wie den Vorkommen aus Kohlenlagern, die E. T. Allen beschrieben hat.

Das Vorkommen vom Huronensee in Ontario, Anal. 39, findet sich am Nordufer der St. Josephs Insel als Bestandteil einer dünnen Kruste von oolithischer Struktur auf Quarzit. Die Kruste besteht aus 58,85% metallischer Körner, 39,73% Limonit und 1,42% kieseliger Substanz; die kugeligen metallischen Körnchen reichen von mikroskopischer Kleinheit bis zu 0,37 mm Durchmesser. Das Unlösliche hat die Form eines runden Kernes und ist mit gelber humusartiger Masse bedeckt; beim Glühen verflüchtigt sich der größte Teil dieser Masse und es bleiben schneeweiße Kügelchen, die aus 94% SiO₂ bestehen. G. Ch. Hoffmann⁶⁾ nimmt an, daß dieses metallische Eisen durch Reduktion mittels organischer Materie aus Eisensalz entstanden sei.

Das Vorkommen von Cameron im Nipissingdistrikt in Ontario, tritt in stark kaolinisierten Albitschnüren eines Perthites in Form zahlreicher winziger

¹⁾ E. T. Allen, Am. Journ. Soc. 4, 99 (1897).

²⁾ Mossier, Journ. de Phys. 60, 340. — Gehlen, Journ. f. Chem. 3, 402. — Lucas, Tableau méthodique; Journ. d. mines 19, 430, zit. nach J. G. Bornemann.

³⁾ Gordon de St. Menin, zit. nach J. Haüy u. J. G. Bornemann.

⁴⁾ J. Haüy, Journ. de Phys. 60, 340.

⁵⁾ J. G. Bornemann, Pogg. Ann. 88, 155 (1953).

⁶⁾ G. Ch. Hoffmann, Ann. Rep. Geol. Surv. Canada 1892; Z. Kryst. 23, 507 (1894).

Kügelchen von stahlgrauer Farbe mit metallischem Glanze auf. Ihre Größe erreicht nur selten 1 mm Durchmesser. Der unlösliche Rückstand, Anal. 41, enthielt 88,77% SiO₂, etwas Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO und wahrscheinlich MgO.

Das von A. A. Inostranzeff¹⁾ studierte Vorkommen aus einem Bohrloch von der Russischen Insel bei Wladiwostok (vgl. Anal. 46 S. 774) unterscheidet sich nicht nur chemisch, sondern auch strukturell vom Uifakeisen und wäre vergleichbar dem sog. grauen Roheisen nach Dichte, chemischer Zusammensetzung, Struktur und Gehalt an freiem Kohlenstoff als Graphit. Auch dieselben Strukturkomponenten, wie im grauen Roheisen, waren festzustellen, die balkenartigen als Ferrit gedeuteten Gemengteile und der körnige Zementit und die Grundmasse Perlit. Es kann sich daher nach A. A. Inostranzeff nur um ein terrestrisches Eisen handeln. Es muß betont werden, daß nur auf Grund von Literaturangaben und Untersuchung eingesandter Proben Angaben über Vorkommen und Entstehung dieses Eisens von A. A. Inostranzeff gemacht werden. Das Eisen kommt zusammen mit Tuffen und Breccie von Quarzporphyr vor. Unter der Quarzporphyrdecke steht untertriassischer Sandstein an, der jünger als das Ergußgestein sein dürfte. A. A. Inostranzeff vermutet, daß unter der Decke des Quarzporphyres Kohlenlager des Carbons oder Perms mit Limoniteinlagerungen auftreten. A. A. Inostranzeff nimmt an, daß, wenn sich auf entblöbte Kohlenschichten, die Limonit enthalten, flüssiger Quarzporphyr ergoß, sich bei sehr hoher Temperatur und bei Luftabschluß aus Kohle Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe gebildet haben, welche letztere bei hoher Temperatur Eisenerze in Metall und Kohle in Graphit verwandeln. Die hohe Temperatur kann lange angehalten haben und die Abkühlung war sehr allmählich, dies beweist die mikrogranitische Grundmasse des Quarzporphyres.

In Seifenlagern vorkommende Eisen können natürlich kaum irgendeinen Aufschluß über die Art ihrer Entstehung bieten. So fand J. W. Mallet²⁾ in konzentrierten Goldsanden vom Montgomery Co. (Virginien) und Burke Co. (in Nordcarolina) verschiedene große Körner, im Durchschnitt 5—7 mg schwer, die nur oberflächlich schwach oxydiert waren (Anal. 33 u. 34). Da das Eisen frei von Kohlenstoff, Phosphor und Mangan war, auch die Verhältnisse der Lagerstätten dagegen sprechen, glaubte J. W. Mallet, daß kein künstliches Eisen vorlag. Ob es sich um terrestrisches oder um kosmisches Eisen handelt, läßt sich natürlich nicht entscheiden.

Im Goldsande des Elvoflusses zwischen Salussola, Magnonevolo und Cerrione bei Biella in Piemont treten nach A. Sella³⁾ stark magnetische Körner, im Äußeren an Platin erinnernd, auf, die folgende Zusammensetzung (nach Mitirolo) haben:

δ	7,8
Fe	26,6
Ni + Co	75,2

und die einer Mischung Ni₃Fe₃ entsprechen. Sie sind in HCl schwer, in HNO₃

¹⁾ A. A. Inostranzeff, Trav. d. la Soc. Imp. des Nat. St. Petersburg **35**, 21 (1907); Z. Kryst. **50**, 61 (1912).

²⁾ J. W. Mallet, Ch. N. **44**, 189ff. (1881); Z. Kryst. **9**, 628 (1884).

³⁾ A. Sella, C. R. **112**, 171 (1891).

leicht löslich, geben die Andrewssche Reaktion nicht; sie zersetzen Goldchlorid und Quecksilberchlorid.

Näheres scheint über dieses Vorkommen, dessen terrestrische Natur sehr zweifelhaft ist, nicht bekannt geworden zu sein. A. Sella hält es deshalb für terrestrisch, weil niemals in der Nähe ein Hüttenwerk bestanden hat.

In den Seifen der Gegend von Beresowsk im Ural wurden zu wiederholtem Malen Eisen gefunden, die teils für meteorisch [z. B. C. Grewingk¹⁾], teils für tellurisch gehalten wurden oder diese Frage gar nicht erwähnt wurde [G. A. Daubrée und St. Meunier²⁾].

Aus den Seifen von Iss und Nischne-Tagil wurde von N. Wissotzky³⁾ gediegen Eisen in Form feiner Schüppchen und Körnchen gefunden. In den Seifen am Oberlaufe des Flusses Kl. Bobrowka fand er schuppenartige Körnchen von nickelreichem Eisen, oder richtiger eisenhaltigem Nickel, denen die Zusammensetzung Ni_5Fe_2 zukommt und das N. Wissotzky Bobrowkit nannte.

Als ganz sicher technisch zu betrachten ist nach F. Rinne⁴⁾ das früher für meteorisch gehaltene Eisen bei Magdeburg. Wahrscheinlich dürfte den gleichen Ursprung das ähnliche und von J. Beckenkamp⁵⁾ beschriebene Eisen aus graugrünen Schichten der fränkischen Lettenkohle bei Dettelbach nahe Würzburg haben.

Ganz unklar ist der Fund von den Ufern eines Baches bei Rincon de Caparosa in der Nähe von Chilpanzingo, am Wege von Acapulco nach Mexico, das in einer größeren Erzmasse von Magnetkies und Kupferkies eingeschlossen, in Tonschiefer vorgekommen sein soll, von dem sich nähere Angaben über das Vorkommen selbst nicht auffinden ließen. Castillo⁶⁾ gab an, daß dieses 341 g schwere Eisenstück beim Zerschlagen von Kupferkies enthaltendem Talkschiefer zur Erde fiel. Auch H. J. Burkart⁷⁾ hat dieses Vorkommen erwähnt. A. Břecina⁸⁾ stellte fest, daß Eisen und Muttergestein nicht zusammenpassen, auch zeigt das Muttergestein keine Spur des Limonitüberzuges, der das Eisenstück bedeckt. A. Břecina denkt an eine Verwechslung mit einem Stück Tolucaeisen, mit dem das Caparosaeisen an angeätzten Stellen vollkommen übereinstimmt.

Das von A. E. Kupffer⁹⁾ beschriebene Eisen aus dem Sumpferze eines

¹⁾ C. Grewingk, Arch. f. Naturk. Liv-, Esth.- u. Kurlands **9**, (1882); N. JB. Min. etc. 1884, I, 29.

²⁾ G. A. Daubrée u. St. Meunier, C. R. **113**, 172 (1891); Z. Kryst. **22**, 578 (1894).

³⁾ N. Wissotzky, Mem. d. Comité géol. **62**, 106 (1913) (russisch), ebenda p. 667 deutsch.

⁴⁾ F. Rinne, N. JB. Min. etc. 1906, II, 61.

⁵⁾ J. Beckenkamp, Sitzber. d. phys. med. Ges. Würzburg 1903. Ref. Z. Kryst. **41**, 681 (1906).

⁶⁾ Castillo, Catal. Meteor. Mex., Paris 1889, auch nach Fletscher, Min. Soc. London **9**, 174 (1892).

⁷⁾ H. J. Burkart, N. JB. Min. etc. 1866, 402.

⁸⁾ A. Břecina, Meteoritensammlung, Ann. d. naturhist. Hofmuseum. Wien 1896, 274.

⁹⁾ A. E. Kupffer, Ann. d. l'Inst. des Mines à St. Pétersbourg 1908, 318; Z. Kryst. **51**, 300 (1913); N. JB. Min. etc. 1912, II, 314.

Torfes bei Wologda, war 10 cm lang und 5 cm breit, wog, mit Ocker überzogen, 1100 g und hatte die gleiche oolithische körnige Struktur wie das umgebende Sumpferz. Nach A. E. Kupffer ist es durch reduzierende Tätigkeit organischer Substanzen, die aus Torf entstanden, auf das Sumpferz bedingt. A. E. Kupffer gibt auch an, daß er bei früher ausgeführten Analysen von Sumpferzen unbekanntem Vorkommens feinverteiltes metallisches Eisen durch Lösung im Kupferammoniumchlorid nachweisen konnte.

Das Eisen von Santa Catharina in Brasilien, für das von St. Meunier der Name Catañinit gegeben worden ist, hat eine rötlichgraue Farbe, breccienartige Struktur, ist von bronzegelben Adern durchsetzt, die Magnetkies sein dürften. Das Eisen ist häufig mit sehr stark anhaftenden Krusten von Magnetit bedeckt, der auch stellenweise das Innere durchsetzt; auch Quarz ist im Eisen vorhanden. Es wurde zuerst für kosmisch gehalten,¹⁾ bis de Chancourtois²⁾ sich zuerst für die irdische Natur dieses Vorkommens aussprach. O. A. Derby³⁾ wollte zuerst die kosmische Natur dieser Gebilde beweisen, fand aber dann⁴⁾ am Untergrunde der Meteoriten Fragmente, die er für Bestandteile der benachbarten Gesteine hielt und die sich durch ein Zement fest verbunden mit dem Nickeleisen erwiesen. Eingehender hat das Vorkommen dieses Eisens L. F. Gonzaga de Campos⁵⁾ beschrieben. Das dem Fundort benachbarte Gebiet besteht aus Gneis und Granit, die von Diabasgängen durchbrochen werden. L. F. Gonzaga de Campos hält das Eisen für kosmisch. In späterer Zeit wird es dann allgemein terrestrisch angesehen.⁶⁾

Über das Vorkommen von Octibbeha Co., das in einem prähistorischen Grabe gefunden worden war, läßt sich so gut wie gar nichts sagen, da man über seine Entstehung nichts weiß. Es ist das nickelreichste aller gefundenen gediegenen Eisen-Nickellegierungen kosmischen und irdischen Ursprunges. Jedenfalls kann nichts dagegen eingewendet werden, es nach zahlenmäßiger Wahrscheinlichkeit (es gibt ganz ungleich viel mehr kosmische Vorkommen als solche, die als irdisch angesehen werden) zu den Meteoreisen zu stellen.

Völlig in der Luft hängt alles, was A. A. Inostranzeff über das Eisen der russischen Insel angibt, denn es wird alles, was für Vorkommen und Entstehung wichtig ist, nur vermutet.

Die Strukturgleichheit des körnig-oolithischen Raseneisenerzes und des darin von A. E. Kupffer gefundenen metallischen Eisens würden an und für sich die Bildung aus dem Sumpferz (Limonit, siehe S. 764) sprechen; aber warum wurde eine solche Bildung bisher nur ein einziges Mal in all den bekannten und in Riesenmengen ausgebeuteten See-, Sumpf- und Rasenerzen und verwandten Bildungen gefunden, in denen doch die nämliche Gelegenheit zur Bildung durch Reduktion lag? Eine Frage auf die es keine Antwort gibt.

¹⁾ G. A. Daubrée, C. R. **84**, 478 (1877).

²⁾ de Chancourtois, Bull. soc. géol. de France 1877, 110; N. JB. Min. etc. 1877, 837.

³⁾ O. A. Derby, Am. Journ. **39**, 33 (1885).

⁴⁾ Derselbe, ebenda, S. 496.

⁵⁾ L. F. Gonzaga de Campos, Am. Journ. **36**, 157 (1898); Meteoritos Brasileiros, Extrahido da Revista de Observatorio Rio de Janeiro, 1888; N. JB. Min. etc. 1889, II, 281 und 1881, 243.

⁶⁾ z. B. E. Cohen, Meteoritenkunde 1894, 138.

Phosphornickeisen. (Schreibersit und Rhabdit.)

Von Hans Leitmeier (Wien).

Das Phosphornickeisen ist ein Mineral der Meteoriten, vor allem oder eigentlich fast ausschließlich der Meteoreisen (siehe d. Handb. d. Bd. S. 612). Es kommt in zwei verschiedenen Ausbildungen in plattenförmiger Form als Schreibersit bezeichnet und in nadelförmiger Form als Rhabdit bezeichnet vor, ohne daß man entscheiden könnte, ob diese beiden Formen nur im Habitus verschieden sind, oder ob zwei verschiedene Phasen ein und derselben Substanz vorliegen.

Synonyma. Die Bezeichnungen dieses meteorischen Minerals waren ursprünglich sehr verschiedene und es herrschte große Verwirrung in der Nomenklatur, bis sich die beiden vorgenannten Namen allgemein eingebürgert haben, ohne daß sie dem Prioritätsprinzip entsprechen. Es wurden gebraucht die Namen: Dyslysit (der älteste Name für Phosphornickeisen), Shepardit, Lamprit, Glanzeisen, Partschit (die erste Bezeichnung für die heute als Rhabdit bekannte Form).

Analysenzusammenstellung.

Gleich den Meteoreisen sind die Analysen des Phosphornickeisens alphabetisch nach dem Vorkommen (Namen) des Meteoreisens, zu dessen Bestände sie gehören, angeordnet.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ	—	7,169—7,175	—	—	—
Fe	63,74	66,92	41,54	52,42	60,08
Ni	30,95	18,16	42,16	} 33,51	31,58
Co	—	0,62	0,80		
P	5,31	14,88	15,05	15,09	8,26
	100,00	100,58	100,00	101,02	99,92

1. Schreibersit a. d. M. v.¹⁾ Atacama oder Copiapo; anal. Ch. Joy, Am. Journ. **37**, 248 (1864).

2. Große Schreibersitkristalle, zinn- bis silberweiß, a. d. M. v. Beaconsfield im Kirchspiel Berwick, Grafschaft Mornington in Victoria; anal. Sjöström bei E. Cohen, Sitzber. Berliner Ak. 1897, 1035; Z. Kryst. **32**, 194 (1900).

3. Rhabdit in kleinen dünnen Nadelchen aus dem gleichen Meteoreisen; anal. wie oben.

4. Rhabdit in (meßbaren) Kristallen a. d. M. v. Bendego in Brasilien; anal. W. Florence bei O. A. Derby, Revista do Mus. Nacion. do Rio de Janeiro 1896, 89; Z. Kryst. **30**, 398 (1899).

5. Netzförmiger Schreibersit a. d. M. v. Bischtübe, Gouvernement Turgaisk (Rußland); anal. Kislakowsky, Bull. Soc. Impér. d. naturalistes de Moscou 1890, 187, nach E. Cohen (bei der nächsten Analyse).

¹⁾ a. d. M. v. = aus den Meteoriten von.

	6.	6a.	7.	7a.
Fe	66,19	65,75	65,99	69,45
Ni	18,47	18,35	15,01	15,79
Co	0,43	0,43	—	—
P	15,58	15,47	14,02	14,76
C	—	—	1,42	—
Si	—	—	2,04	—
Rückstand	0,07	—	—	—
	100,74	100,00	98,48	100,00

6. Zum größten Teil aus Schreibersit bestehend, mit ganz geringen Mengen von Rhabdit a. d. M. v. Bischtübe, Gouvernement Turgaisk (Rußland); anal. E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **12**, 53 (1907); Z. Kryst. **32**, 193 (1900).

6a. Dieselbe Analyse nach Abzug des Rückstandes und Berechnung auf 100,00.

7. Schüppchen von fast goldgelber Farbe a. d. M. v. Bohumilitz (Böhmen); anal. J. J. Berzelius, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **17**, 128 (1833).

7a. Dieselbe Analyse nach Abzug des Si und C auf 100% umgerechnet.

	8.	8a.	9.	10.	10a.
Fe	51,60	52,54	—	56,43	60,57
Ni	30,89	31,71	—	25,01	26,85
Co	0,70	0,72	—	—	—
Cr	0,78	—	—	2,85	—
P	14,63	15,03	15,03	11,72	12,58
C	—	—	—	1,16	—
SiO ₂	—	—	—	0,98	—
Rückstand	0,96	—	0,51	—	—
	99,56	100,00		98,15	100,00

8. Rhabditnadeln verschiedener Dicke und Länge a. d. M. v. Bolson de Mapimi (Coahuila); anal. E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **9**, 102 (1894); Z. Kryst. **27**, 435 (1897).

8a. Nach Abzug des unlöslichen Rückstandes, der aus Kohle und etwas Chromit bestand und des aus dem Chrom berechneten Gehaltes an Daubrélith (2,15%), auf 100,00% umgerechnet.

9. Kontrollprobe zur Anal. 8.

10. Sehr dünne, grauweiße, stark glänzende Blättchen, manchmal in Form einer länglichen, rechtwinkeligen Tafel a. d. M. v. Braunau (Böhmen); anal. N. W. Fischer, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **73**, 59 (1848).

10a. Dieselbe Analyse nach Abzug des SiO₂, Cr und C auf 100,00% umgerechnet.

	11.	12.	13.	14.	15.
Fe	73,54	55,13	54,34	51,25	66,72
Ni	19,47	30,62	31,48	} 33,68	17,54
Co	—	—	0,67		
Cu	—	—	0,20	0,17	0,13
Sn	—	—	—	1,18	Spur
P	6,99	14,25	12,82	13,17	14,58
	100,00	100,00	99,51	99,45	98,97

11. A. d. M. v. Bustee bei Goruckpur (Ostindien); anal. N. Story-Maskelyne, Philos. Transact. **160**, 211 (1870).

12. Schwärzlichgraue Blättchen a. d. M. v. Cambria (New York); anal. J. Silliman bei St. Hunt, Am. Journ. **2**, 375 (1846).

13. u. 14. Schreibersit aus der Hauptmasse eines bei der Isolierung erhaltenen Stückes, a. d. M. v. Cañon Diablo (Arizona); anal. G. Florence bei O. A. Derby, Am. Journ. **149**, 101 (1895).

15. Schreibersit aus einer Ader, die arsenkiesähnliches Aussehen besitzt; vom gleichen Vorkommen; anal. wie oben.

	16.	17.	18.	19.	20.
δ	—	—	—	—	7,090
Fe	71,63	72,15	73,51	72,43	63,04
Ni	Spuren	—	—	—	23,07
Co	—	—	—	—	0,03
P	26,97	25,95	—	26,46	13,80
C	Spuren	—	—	—	—
	98,60	98,10		98,89	99,94

16.—19. Zusammen mit Graphit, Diamant und Siliciumcarbid im Meteoreisen von Cañon Diablo; anal. H. Moissan, C. R. **139**, 773 (1904); von H. Moisson als Phosphoreisen bezeichnet.

16.—18. Nadeln (also wahrscheinlich Rhabdit).

19. Würfelförmige Bildungen (Schreibersit?).

20. Schreibersit in Form von stahlgrauen, breiten Lamellen, aus dem Eisenkern zusammen mit Cohenit, Kamazit, Taenit und etwas Olivin a. d. M. v. Cañon Diablo (Arizona); anal. G. P. Merrill u. W. Tassin, Smithsonian Miscellaneous Collections **50**, 203 (1907, 1908);¹⁾ N. JB. Min. etc. 1909, I, 356; Z. Kryst. **46**, 386 (1909).

	21.	22.	23.	24.	25.	26.
δ	7,20	—	7,123	6,99	—	—
Fe	58,54	84,29	64,69	87,77	54,43	51,45
Ni	26,08	} 5,00	20,11	8,88	29,36	34,10
Co	0,05				0,67	Spuren
Cu	Spur	—	—	—	0,34	—
C	—	2,16	—	—	—	—
P	15,37	8,77	15,00	3,33	15,45	13,09.
Unlöslich . .	—	—	—	—	—	0,85
	100,04	100,22	99,80	99,98	100,25	99,49

21. A. d. M. v. Cañon Diablo (Arizona); Schreibersit in Form von Knoten und Körnern; anal. G. P. Merrill u. W. Tassin, wie oben.

22. Unmagnetischer Rückstand des Schreibersites vom gleichen Vorkommen; anal. wie oben (N. JB. Min. etc. 1909, I, 356).

23. Sehr dünne, magnetische Blättchen und Leistchen von Schreibersit a. d. M. v. Casas Grandes; anal. W. Tassin, Proc. U.S. Nat. Mus. **25**, 69 (1902).

24. Magnetische Schuppen von grauer bis leicht bräunlicher Farbe von Cosby's Creek, Cocke Co. Tennessee; anal. C. Bergemann, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **100**, 245 (1857).

25. Kleine Körner und Flitter vom gleichen Fundorte; anal. J. Fahrenhorst bei E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **15**, 372 (1900).

26. Von Cowra (N.S.-Wales); anal. J. C. H. Mingaye, Rec. Geog. Surv. N.S.-W. **7**, 4, 305 (1904).

	27.	28.	29.	30.	31.
δ	—	—	6,326—6,78	—	—
Fe	69,55	56,12	49,33	67,48	68,11
Ni	14,41	29,18	38,24	20,32	17,72
P	16,04	13,51	12,95	12,32	14,17
	100,00	98,81	100,52	100,12	100,00

¹⁾ Im Referat N. JB. Min. etc. steht 1908; Z. Kryst. etc. steht 1907; Original dem Autor unzugänglich.

27. Großer messinggelber Kristall vom M. v. Cranbourne, Victoria (Australien); anal. W. Flight, Phil. Trans. of the R. Soc. London 1882, 892, nach E. Cohen, N. JB. Min. etc. 1889, I, 222.

28. Sehr sprödes, stark magnetisches Pulver, vom gleichen Meteoreisen; anal. wie oben.

29. Sehr spröde, stark magnetische Prismen, identisch mit Rhabdit vom gleichen Vorkommen; anal. wie oben.

30. Anscheinend quadratische Prismen mit schwarzem, mattem, viereckigem Zentrum; vom gleichen Fundpunkt; anal. wie oben.

31. Ähnlich dem Schreibersit von Bohumilitz und Medwedewa, a. d. M. v. Ellbogen (Böhmen); anal. J. J. Berzelius, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 17, 137 (1833).

	32.	33.	33a.	34.	34a.
Fe	63,36	61,46	62,45	55,54	56,71
Ni	19,63	21,31	21,71	26,73	27,36
Co	1,23	0,34	0,35	0,46	0,47
Cr	—	0,32	—	0,25	—
P	15,49	15,20	15,49	15,10	15,46
S	—	0,39	—	0,30	—
Chromit . .	—	0,25	—	0,53	—
	99,71	99,27	100,00	98,91	100,00

32. Spröde Kristalle von rein zinnweißer Farbe a. d. M. v. Glorietta Mt.; Canoncito, Santa Fé (N.-Mexico); anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien 6, 131 (1891); Z. Kryst. 23, 288 (1894).

33. Dünne Tafeln a. d. M. v. Hex River Mounts, Capland (Südafrika); anal. E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien 9, 108 (1894). Ref. Z. Kryst. 27, 435 (1897).

33a. Dieselbe Analyse, nach Abzug des Chromits und des Daubréliths auf 100% umgerechnet.

34. Rhabditform des Phosphoreisens, Nadeln (teilweise meßbar, erreichen 0,09 mm Durchmesser) vom gleichen Vorkommen; anal. wie oben.

34a. Wie Analyse 32a.

	35.	36.	37.	38.	39.
Fe	57,46	49,38	56,53	57,22	56,04
Ni	25,78	29,63	28,02	25,82	26,43
Co	1,32	—	0,28	0,32	0,41
Cu	—	—	—	Spur	—
Zn	—	—	—	Spur	—
P	15,31	20,99	14,86	13,92	nicht best.
Cl	—	—	—	0,13	—
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	—	1,63	—
SiO ₂	—	—	—	1,62	—
	99,87	100,00	99,69	100,66	

35. Schreibersit a. d. M. v. Hraschina bei Agram in Kroatien (Jugoslawien S.H.S.-Staaten); anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien 6, 148 (1891). Ref. Z. Kryst. 23, 288 (1894).

36. Schreibersit a. d. M. v. Juncal; anal. J. Domeyko, C. R. 81, 597 (1875).

37. Schreibersit von der Farbe des Magnetkieses mit teilweisem Strich ins Grünlische; muscheliger Bruch, a. d. M. v. Knoxville, Tazewell Co. (Tennessee), chemisch getrennt; anal. L. Smith, Am. Journ. 19, 156 (1855).

38. u. 39. Derselbe Schreibersit, aus dem Meteoreisen mechanisch getrennt; anal. wie oben.

	40.	40a.	41.	42.
δ	—	—	7,01—7,22	—
Fe	47,22	51,10	87,20	78,36
Ni	30,16	32,99	4,24	15,47
Co	0,38	0,42	—	—
Cr	0,95	—	—	—
P	14,16	15,49	7,26	6,14
S berechnet	1,16	—	—	—
Chromit	} 1,54	—	—	—
Silicat Körner . . .		—	—	—
	95,57	100,00	98,70	99,97

40. Feine Rhabditnadeln a. d. M. v. Lime Creek, Claiborne (Alabama); anal. E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **9**, 114 (1894); Z. Kryst. **27**, 435 (1897). S berechnet nach Cr-Gehalt auf Daubrélith.

40a. Dieselbe Analyse auf 100 berechnet nach Abzug von Chromit und der dem Cr-Gehalt entsprechenden Daubrélithmenge (2,62%).

41. Biegsame, stark magnetische, metallische weiße Blättchen und Körner a. d. M. v. Magura, Arvaer Comitát (Ungarn); anal. Patera, Berichte über die Mitteil. von Freunden d. Naturwiss. Wien; gesammelt von W. Haidinger **3**, 70 (1948); E. Cohen, N. JB. Min. etc. 1889, I, 223.

42. Gelblichgraue glänzende Schuppen und glänzende Blättchen, blättrig und elastisch, vom gleichen Vorkommen; anal. C. Bergemann, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **100**, 245 (1857); Journ. prakt. Chem. **71**, 56 (1857).

	43.	44.	45.	45a.
Fe	50,95	50,52	53,65	54,12
Ni	34,05	33,90	29,45	29,71
Co	0,59	0,62	0,47	0,47
Cu	—	0,22	—	—
P	13,23	15,68	15,56	15,70
Rückstand	—	—	0,42	—
	98,82	100,94	99,55	100,00

43. Schreibersit vom gleichen Vorkommen mit etwas Rhabdit; anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **6**, 131 (1891); Z. Kryst. **23**, 289 (1894).

44. Kleine Körner und Flitter, besseres Material als vorstehende Analyse; anal. J. Fahrenhorst bei E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **15**, 377 (1900).

45. Schreibersit mit etwas Rhabdit aus Mount Joy, Adams Co. (Pennsylvanien); anal. J. Fahrenhorst bei E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **15**, 388 (1900).

45a. Die gleiche Analyse nach Abzug des unlöslichen Rückstandes auf 100% umgerechnet.

	46.	47.	47a.	48.	49.
δ	7,278	—	—	—	—
Fe	55,15	48,67	56,94	36,0	58,36
Cu	—	Spur	—	—	—
Ni	29,15	18,33	21,45	44,0	29,95
Sn	—	Spur	—	—	—
Co	0,21	Spur	—	—	—
P	14,93	18,47	21,61	8,0	11,61
Mg	—	9,66	—	—	—
	99,44	95,13	100,00		99,92

46. Bis 0,5 cm große Schreibersitindividuen a. d. M. v. Marjalahti, einer Bucht des Ladogasees, Kirchspiel Jaakima, Viborgs Län (Finnland); anal. L. H. Borgström,

Die Meteoriten von Hvittis und Marjalahti, Dissertat. Helsingfors 1903, Z. Kryst. **41**, 514 (1906); N. JB. Min. etc. 1905, I, 393.

47. Kristallinischer Schreibersit von der Farbe des Meteoreisens a. d. Pallaseisen von Medwedewa-Krasnojarsk (Sibirien); anal. J. J. Berzelins, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **33**, 130 (1834).

47a. Dieselbe Analyse nach Abzug des Mg auf 100% umgerechnet.

48. Schreibersit a. d. M. v. Mejillones; anal. F. Domeyko, C. R. **81**, 592 (1875).

49. Glänzende, magnetische Flitter von Schreibersit a. d. M. v. Misteca, Oaxaca (Mexico); anal. C. Bergemann, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **110**, 245 (1857).

	50.	51.	52.	53.	54.
δ	—	—	—	7,17	—
Fe	64,99	65,13	51,10	69,33	40,68
Ni	18,91	} 24,23	34,13	} 17,26	48,16
Co	0,10		0,30		—
Cu	Spur	—	—	—	—
P	15,70	12,40	14,00	12,50	11,16
	99,70	101,76	99,53	99,09	100,00

50. Schreibersit, fast 2% ausmachend a. d. M. v. Mount Vernon Township, 7 Meilen nordöstl. von Hopkinsville, Christian Co. (Kentucky) (Pallaseisen vom Krasnojarsk-Typus); anal. W. Tassin, Proc. U.S. Nat. Mus. **28**, 213 (1905); N. JB. Min. etc. 1907, II, 203.

51. Schreibersit a. d. M. v. Bezirk Pawlodarsk, beim Dorf Jemischewskij, Gouvernement Semipalatinsk; anal. J. Antipoff, Bull. d. l'Acad. Imp. d. Sc. St. Petersburg **9**, 91 (1898); Z. Kryst. **32**, 424 (1900). — Vgl. auch P. v. Jeremejew, Bull. de l'Acad. Imp. d. Sc. St. Petersburg **8**, 4 (1898); **9**, 1 (1898); Z. Kryst. **32**, 424 (1900).

52. Schreibersit a. d. M. v. der Stadt Perryville, Perry Co. (Missouri); anal. J. E. Whitfield bei G. P. Merrill, Proc. U.S. Nat. Mus. **43**, 595 (1912); N. JB. Min. etc. 1914, I, 40.

53. Teils auf chemischem, teils auf mechanischem Wege getrennter Schreibersit a. d. M. v. Persimmon Creek bei Hot House, Cherokee Co. (Nordcarolina); anal. W. Tassin, Proc. U.S. Nat. Mus. **27**, 955 (1904); N. JB. Min. etc. 1905, I, 215.

54. Feines, rötlichgraues, metallisches Pulver a. d. M. v. Rittersgrün (Sachsen); anal. Cl. Winkler, Nova Acta d. Kais. Leop. Carol.-Deutschen Akademie d. Naturf. **40**, 354 (1878). — E. Cohen, N. JB. Min. etc. 1889, I, 26.

	55.	56.	57.	58.	58a.
Fe	61,08 ¹⁾	61,78 ¹⁾	69,78	69,30	69,54
Ni	21,68	21,93	} 14,60 ¹⁾	13,81	} 14,86
Co	0,37	0,38		1,31	
Cu	0,21	0,21	—	—	—
P	15,52	15,70	15,62	15,86	15,74
Unlösl. Rückstand .	1,14	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,28	100,14

55. Schreibersit a. d. M. v. San Antonia, Kendall Co. (Texas); anal. F. Scherer bei E. Cohen, Meteoritenkunde, Heft I, 131 (1894).

56. Schreibersit in Form von Körnern, Bruchstücken und Flittern vom gleichen Fundorte; anal. J. Fahrenheit bei E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **15**, 385 (1900); diese Analyse gibt die Zahlen nach Abzug des Rückstandes wieder, der aus 0,28% Kohle und 0,86% einer weißen Substanz bestand.

57. Schreibersit von der Farbe des Magnetkieses a. d. M. v. S. Julião de Moreira bei Ponte de Lima, Minho (Portugal); anal. E. Cohen, N. JB. Min. etc. 1889, I, 220 (Aufschluß durch Salpetersäure).

58. Vom gleichen Vorkommen; anal. wie oben (Aufschluß durch Soda-Salpeterschmelze).

58a. Mittel aus den beiden vorstehenden Analysen.

¹⁾ Aus der Differenz bestimmt.

	59.	59a.	60.	61.	61 a.
δ	7,1765–7,1763	—	—	—	—
Fe	70,07	69,44	48,85	55,01	55,30
Ni	14,57	14,44	33,15	28,63	28,78
Co	0,43	0,43	1,65	0,60	0,60
Cu	0,03	0,03	—	—	—
P	15,80	15,66	16,35	15,24	15,32
Chromit	—	—	—	0,43	—
Silicatkörner	0,03	—	—	—	—
(Quarz wahrscheinlich)					
Kohle	—	—	—	0,28	—
	100,93	100,00	100,00	100,19	100,00

59. Analyse ausgeführt an großen Mengen von Schreibersit, vom gleichen Fundorte, wie die beiden früheren Analysen; anal. J. Fahrenhorst bei E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **15**, 389 (1900).

59a. Die gleiche Analyse auf 100% umgerechnet.

60. Glänzende Nadeln (wohl Rhabdit) von Santa Rosa, Coahuila (Mexico); anal. H. Wichelhaus, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **118**, 631 (1863). Nach E. Cohen stammt das Material dieser Analyse vielleicht aus dem gleichen, wie das der nächstfolgenden Analyse.

61. Rhabdit in feinen Nadeln mit sehr wenigen Tafeln und einigen kleinen schwarzen Körnern und Flittern, die sich nicht abtrennen ließen, a. d. M. v. Sancha Estade, Santa Rosa, N.-Coahuila (Mexico) (sogen. Coucheisen); anal. E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **9**, 106 (1894); Z. Kryst. **27**, 435 (1897).

61a. Dieselbe Analyse nach Abzug der Kohle und des Chromits auf 100% umgerechnet.

	62.	62a.	63.	63a.	64.
Fe	22,59	22,94	61,71	62,55	65,13
Ni	34,77	38,89	17,43	17,69	20,93
Co			1,70	1,72	
Cu	4,74	—	0,00	—	—
Cr	3,90	—	0,17	—	—
P	34,13	38,17	17,77	18,04	13,94
	100,13	100,00	98,78	100,00	100,00

62. Schreibersit ohne deutliche kristalline Beschaffenheit, a. d. M. v. Schwetz a. d. Wechsel (chem. Provinz Preußen); anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **84**, 153 (1851).

62a. Nr. 62 nach Abzug der Menge Chrom + Eisen, die Daubrélith entspricht und des Kupfers, auf 100% umgerechnet.

63. Sehr kleine Körner und Flitter von Schreibersit desselben Vorkommens; anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **6**, 146 (1891); Z. Kryst. **23**, 289 (1894).

63a. Die gleiche Analyse ebenso behandelt, wie Anal. 61a aus Anal. 60.

64. Schreibersit a. d. M. v. Sams Valley, Jacksons Co. (Oregon); anal. J. E. Whitfeld bei M. M. Foote, Am. Journ. **39**, 80 (1915).

	65.	65a.	66.	66a.	67.	67a.
Fe	62,63	63,15	49,06	49,76	46,32	46,22
Ni	29,18	29,42	35,48	36,17	38,06	37,98
Co	—	—	0,45	0,46	0,94	0,94
Cr	—	—	0,48	—	—	—
Cu	0,82	—	—	—	—	—
P	7,37	7,43	13,35	13,61	14,89	14,86
S (berechnet)	—	—	0,58	—	—	—
Rückstand	—	—	0,63	—	0,94	—
	100,00	100,00	100,03	100,00	101,15	100,00

65. Feine, silberweiß glänzende Nadeln (Rhabdit) a. d. M. v. Seeläsgen im Brandenburgischen; anal. C. F. Rammelsberg, Mineralchem. 1860, 947. In der früheren Arbeit [Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **74**, 443 (1849)] finden sich andere Zahlen.

65a. Dieselbe Analyse von E. Cohen nach Abzug des Cu auf 100 berechnet.

66. Feine Rhabditnadeln, vom gleichen Fundorte; anal. E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **9**, 100 (1894); Z. Kryst. **27**, 435 (1897).

66a. Dieselbe Analyse auf 100 berechnet nach Abzug des Rückstandes und des aus dem gefundenen Chrom berechneten Daubrélithes.

67. Neuanalyse des gleichen Vorkommens; anal. E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **12**, 52 (1897); Z. Kryst. **32**, 193 (1900).

67a. Dieselbe Analyse nach Abzug des Rückstandes auf 100% umgerechnet.

	68.	69.	70.	71.	72.
Fe	60,00	65,00	36,49	57,11	86,32
Ni	26,75	26,30	44,59	28,35	10,14
Co	—	—	—	Spur	—
P	10,29	8,70	18,92	15,01	3,54
Mg	—	—	—	Spuren	—
	97,04	100,00	100,00	100,47	100,00

68. A. d. M. v. der Sierra di Deesa (Chile); anal. St. Meunier nach E. Cohen, N. JB. Min. etc. 1889, I, 223.

69. Vom gleichen Vorkommen; anal. F. Domeyko bei G. A. Daubrée, C. R. **66**, 572 (1868).

70. Kleine glänzende Prismen a. d. M. v. Smiths Mt. (Nordcarolina); anal. F. A. Genth bei L. Smith, Am. Journ. **13**, 214 (1877).

71. Mikroskopisch kleine Schüppchen, mattweiß mit gelblichem Schimmer an einigen Stellen, a. d. M. v. Toluca; anal. St. Meunier, Ann. chim. phys. **17**, 45 (1869).

72. Kleine Schüppchen a. d. M. v. Ocatitlan, Toluca (Mexico); anal. C. Bergemann, Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **100**, 245 (1857).

	73.	74.	75.	76.	77.	78.
Fe	63,97	71,70	53,53	75,02	68,37	72,62
Ni	19,15	12,58	34,11	14,52	10,07	10,72
Co	1,68 ¹⁾	0,32	Spur	—	0,52	0,56
Cu	n. vorhanden	—	—	—	—	—
Cr	—	—	—	—	0,32	—
P	15,38	15,45	9,41	10,23	15,12	16,10
S (berechnet)	—	—	—	—	0,39	—
Chromit	—	—	—	—	4,60	—
	100,18	100,05	97,05	99,77	99,39	100,00

73. Schreibersit bis 5 mm große säulenförmige und dicktafelige Kristalle von rein zinnweißer Farbe, goldgelb angelaufen, a. d. M. v. Toluca (Mexico); anal. E. Cohen u. E. Weinschenk, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **6**, 138 (1891); Z. Kryst. **23**, 289 (1894).

74. Schreibersit a. d. M. v. Tombigbee; anal. E. Cohen, Meteoritenkunde II, 1903, 233.

75. Schreibersit a. d. M. v. Flusse Tubil, Gouvernement Enissejisk (Bezirk Atschinsk) (früher unrichtig als Meteorit von Krasnojarsk bezeichnet); anal. J. Antipoff, Bull. de l'Acad. Imp. d. Sc. St. Petersburg **9**, 91 (1898); Z. Kryst. **32**, 424 (1900).

76. Glänzender Schreibersit a. d. M. v. Zacatecas (Mexico); anal. H. Müller, Journ. prakt. Chem. **79**, 23 (1869) aus Quart. Journ. of Chem. Soc. **11**, 226.

77. Schreibersit in kleinen Tafeln und Körnern und Flittern von Zacatecas; anal. Th. Scheerer bei E. Cohen, Ann. d. naturhist. Hofmus. Wien **12**, 49 (1897); Z. Kryst. **32**, 193 (1900).

¹⁾ Da die Trennung nur einmal durchgeführt wurde, glauben die Analytiker, daß diese Zahl eventuell zu hoch ausgefallen sein könnte.

78. Die gleiche auf 100 berechnete Analyse nach Abzug des aus dem Cr berechneten Daubrélithes (0,88%) und des als unlöslichen Rückstand gewonnenen Chromites.

Zum Schlusse sei eine Analyse des Schreibersites von Santa Caterina in Brasilien angeführt, das dem dortigen Eisen entstammt, dessen kosmische Natur nicht sicher steht und das z. B. E. Cohen für tellurisch hält:

	79.	79a.
Fe	42,64	39,73
Ni	35,42	43,35
Co	0,63	0,77
P	13,20	16,15
Rückstand .	4,23	—
	96,12	100,00

79. Quadratische Schreibersitprismen a. d. Eisen von Santa Caterina (Brasilien); anal. E. Cohen, Meteoritenkunde I, 138.

79a. Unter der Annahme, daß die auf 100% fehlenden 3,88% Sauerstoff sind, können 14,06% Magnetit angenommen werden. In Anal. 79a ist nun nach Abzug des Magnetites und des Rückstandes, die Analyse auf 100 umgerechnet, dargestellt.

Chemische Zusammensetzung des meteorischen Phosphornickeleisens.

Die Molekularverhältnisse der Analysen bis 1889 hat E. Cohen¹⁾ in einer Tabelle gegeben, die hier folgt:

Analysen-Nr.	Fundort	Fe : Ni(Co) : P
62	Schwetz	0,4418 : 0,6485 : 1,2051
47	Medwedewa	1,0190 : 0,3660 : 0,6980
60	Santa Rosa	0,8742 : 0,5939 : 0,5281
27	Cranbourne	1,2446 : 0,2459 : 0,5181
57	S. Julião	1,2445 : 0,2580 : 0,5084
71	Toluca	1,0172 : 0,4816 : 0,4826
37	Knoxville	1,0147 : 0,4845 : 0,4816
7	Bohumilitz	1,2428 : 0,2695 : 0,4765
31	Elbogen	1,2189 : 0,3024 : 0,4577
28	Cranbourne	1,0163 : 0,5039 : 0,4415
29	"	0,8781 : 0,6493 : 0,4160
10	Braunau	1,0839 : 0,4581 : 0,4063
39	Cranbourne	1,2062 : 0,3464 : 0,3973
49	Misteca	1,0453 : 0,5114 : 0,3753
54	Rittersgrün	0,7280 : 0,8218 : 0,3605
68	Sierra di Deesa	1,1065 : 0,4705 : 0,3424
75	Zacatecas	1,3456 : 0,2483 : 0,3314
69	Sierra di Deesa	1,1632 : 0,4488 : 0,2810
65	Seeläsgen	1,1301 : 0,5020 : 0,2400
41	Magura	1,5811 : 0,0734 : 0,2374
11	Bustee	1,3160 : 0,3322 : 0,2258
42	Magura	1,4026 : 0,2642 : 0,1983
72	Ocatitlan	1,5447 : 0,1730 : 0,1143
24	Cosby's Creek	1,5639 : 0,1515 : 0,1076

Die Analysen sind nach fallendem Phosphorgehalt angeordnet.

¹⁾ E. Cohen, N. JB. Min. etc. 1889, I, 225.

Von seinen neueren Analysen hat E. Cohen die folgenden in gleicher Weise berechnet, die nach der Reihenfolge der Analysen hier wiedergegeben seien:

Anal.-Nr.	Fundort	Fe :Ni(Co): P
6	Bischtübe	1,1766 : 0,3205 : 0,4997
8	Bolsan	1,9266 : 1,1399 : 1
32	Glorietta Mt.	2,2604 : 0,7116 : 1
33	Hex River	1,1176 : 0,3765 : 0,5003
34	"	1,0149 : 0,4749 : 0,4992
35	Hraschina	1,0283 : 0,4625 : 0,4945
40	Line Creek	1,8277 : 1,1395 : 1
43	Magura Arva	0,9118 : 0,5911 : 0,4273
61	St. Rosa	0,9896 : 0,5014 : 0,4948
66	Seeläsgen	0,8905 : 0,6251 : 0,4396
67	"	0,8271 : 0,6642 : 0,4800
73	Tolucca	2,3043 : 0,7156 : 1
77	Zacatecas	2,4992 : 0,3702 : 1

Setzt man die Phosphormenge = 1 und vereinigt Nickel, Eisen und Kobalt, so ergeben sich nach Zusammenstellungen von E. Cohen die nachfolgenden Zahlenwerte, die in der Reihenfolge der Analysen angeordnet sind:

Anal.-Nr.	Fundort	Analytiker	Fe + Ni + Co : P
1	Schr. ¹⁾ Atacama	Joy	9,731 : 1
2	Schr. Beaconfield	Sjöström	3,158 : 1
3	Rh. ²⁾ "	"	3,053 : 1
4	Rh. Bendegó	Florence	3,106 : 1
5	Schr. Bischtübe	Kislakowsky	6,050 : 1
6	Schr. "	Cohen	2,9960 : 1
7	Schr. Bohumilitz	Berzelius	3,172 : 1
8	Rh. Bolson de Mapimi	Cohen	3,076 : 1
10	Ph. E. ³⁾ Braunau	Fischer	3,795 : 1
11	Rh. E. Bustee	Maskelyne	7,299 : 1
12	Schr. Cambria	Silliman	3,277 : 1
13	Schr. Cañon Diabolo	Florence	3,681 : 1
14	Schr. "	"	3,513 : 1
15	Schr. "	"	3,171 : 1
23	Schr. Casas Grandes	Tassin	3,099 : 1
24	Ph. E. Cosby's Creek	Bergemann	15,942 : 1
25	Schr. "	Fahrenheit	2,990 : 1
27 u. 28	Schr. Cranbourne	Flight	2,877 : 1
29	Rh. "	"	3,672 : 1
31	Schr. Elbogen	Berzelius	3,324 : 1
32	Schr. Glorietta Mt.	Cohen u. Weinschenk	2,9780 : 1
33	Ph. E. Hex River	Cohen	2,9864 : 1
34	Rh. "	"	2,9844 : 1

¹⁾ Schreibersit.

²⁾ Rhabdit.

³⁾ Phosphor-Eisen. So bezeichnet sind solche Vorkommen, bei denen eine Entscheidung, ob Schreibersit oder Rhabdit vorgelegen, nicht mit voller Sicherheit getroffen werden konnte.

Anal.-Nr.		Fundort	Analytiker	Fe+Ni+Co:P
35	Schr.	Hraschina	Cohen	3,015 : 1
36	Ph. E.	Juncal	Domeyko	2,179 : 1
37	Schr.	Knoxville	Smith	3,113 : 1
38	Schr.	"	"	3,269 : 1
40	Rh.	Lime Creek	Cohen	2,9672 : 1
41	Ph. E.	Magura Awa	Patera	6,969 : 1
42	Ph. E.	"	Bergemann	8,405 : 1
43	Schr.	"	Cohen u. Weinschenk	3,517 : 1
44	Schr.	"	Fahrenheit	2,995 : 1
45	Schr.	Mount Joy	"	2,923 : 1
47	Ph. E.	Medwedewa	Berzelius	1,984 : 1
48	Ph. E.	Mejillones	Domeyko	5,399 : 1
49	Schr.	Mixteca	Bergemann	4,148 : 1
51	Schr.	Jemischewskij (Pawlodarsk)	Antipoff	3,943 : 1
54	Ph. E.	Rittersgrün	Winkler	4,299 : 1
55	Schr.	San Antonio (Kendall)	Scherer	2,9381 : 1
56	Schr.	" "	Fahrenheit	2,929 : 1
57 u. 58	Schr.	San Julião	Cohen	2,955 : 1
59	Schr.	"	Fahrenheit	2,959 : 1
60	Rh.	Santa Rosa	Wichelhaus	2,780 : 1
61	Rh.	Sancha Estade	Cohen	3,015 : 1
62	Schr.	Schwet	Rammelsberg	9,005 : 1
63	Schr.	"	Cohen u. Weinschenk	2,489 : 1
65	Rh. (?)	Seeläsgen	Rammelsberg	6,800 : 1
66	Rh.	"	Cohen	3,448 : 1
67	Rh.	"	"	3,107 : 1
68	Ph. E.	Sierra di Deesa	Meunier	4,606 : 1
69	Ph. E.	"	Domeyko	5,773 : 1
70	Ph. E.	Smith. Mt.	Genth	2,314 : 1
71	Schr.	Toluca	Meunier	3,106 : 1
72	Ph. E.	Ocatitla-Toluca	Bergemann	15,023 : 1
73	Schr.	Toluca	Cohen u. Weinschenk	3,020 : 1
74	Schr.	Tombigbee	Cohen	3,014 : 1
75	Schr.	Tubil	Antipoff	5,067 : 1
76	Schr.	Zacatecas	Müller	4,810 : 1
77	Schr.	"	Scherer	2,869 : 1

Es wurden sehr häufig Formeln für Schreibersit und Rhabdit gegeben, die dem Verhältnis zwischen Metall und Phosphor Rechnung tragen.

E. Cohen wies darauf hin, daß ein großer Teil der Zusammensetzung $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{P}$ entspricht, was ganz zweifellos der Fall ist. Wenn aber E. Cohen mit Recht feststellte, daß Fe und Ni vikariierend vorhanden seien, so geht er doch entschieden zu weit, wenn er annahm, daß wahrscheinlich allen Schreibersit- und Rhabditvorkommen obige Formel zukomme. Sein Vorgehen bei der Anordnung der Analysen in seiner Meteoritenkunde (Bd. I) ist ein rein willkürliches. Er hat ganz einfach die älteren Analysen, die zu seinen neueren Analysen passen, mit diesen zusammengestellt, und die anderen, die oft sehr weit abweichen, abgetrennt und einfach als minderwertig hingestellt, ohne daß seine Behauptung, daß diese Analysen mit weniger Material ausgeführt worden

sind, immer zutrifft. Von vielen Vorkommen mit abweichenden Analysen wurden keine neuen Analysen ausgeführt, so die von Bustee, Medwedewa, Braunau, Rittersgrün, Sierra di Deesa, Mejillones, Atacama von den älteren. Von neueren die von Cañon Diablo durch G. Florence und die von Jemyschewa und Tubil von J. Antipoff, welche letztere allerdings an sehr wenig Material ausgeführt worden sind. Aber auch neueste Analysen nach E. Cohens Meteoritenkunde (16—19, 22) weichen sehr bedeutend ab. Die vorliegende Zusammenstellung gibt jedenfalls ein weniger willkürlich getrübtetes Bild der schwankenden Zusammensetzung, die eine allgemeine Gültigkeit der Formel $(\text{Fe, Ni, Co})_3\text{P}$ nicht zuläßt, aber zeigt, daß die meisten der analysierten Vorkommen sich dieser Zusammensetzung nähern.

L. H. Borgström¹⁾ erklärt die abweichende Zusammensetzung der verschiedenen meteorischen Phosphornickeleisen dadurch, daß zur Normalverbindung Fe_2NiP isomorphe Beimischungen von Ni_3P , Fe_3P und etwas Co_3P hinzutreten, ähnlich wie das Vorkommen von CaCO_3 , MgCO_3 und $(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$.

Der Schreibersit von Pawlodarsk (Anal. 51) entspricht $(\text{Fe, Ni, Co})_4\text{P}$ und der vom Flusse Tubil (Anal. 75) der Formel $(\text{Fe, Ni})_5\text{P}$.

Eigenschaften.

Die Kristalle der Schreibersit genannten Form des Nickeleisens haben säulenförmigen oder tafeligen Habitus, Kristallflächen treten selten hervor; die Kanten, Ecken und Flächen sind gerundet und das Aussehen dieser Kristalle wird von E. Cohen als „wie geflossen“ bezeichnet.

G. P. Merrill veröffentlichte Messungen von E. T. Werry²⁾ nach denen Schreibersit tetragonal ist mit den Flächen (001), (100), (110), (111), (362), die gut übereinstimmende Winkelwerte mit dem künstlichen Eisenphosphat ergeben haben.

Spaltbarkeit ist ausgeprägt nach drei aufeinander senkrechten Richtungen, am vollkommensten senkrecht zur Längsrichtung. Kristallsystem wahrscheinlich tetragonal. Das Mineral ist sehr spröde. Besonders auf Spaltflächen sehr lebhafter Metallglanz.

Rhabdit hat nadeligen Habitus, meist sehr feine dünne, aber öfters lange Nadeln. Es wurden die Flächen: (100), (001), (110), (101) und (111)³⁾ gefunden. Messungen (von E. Cohen, Th. Scherer und E. Hussak) lassen auf tetragonales System schließen (vgl. auch die Messungen an Kunstprodukten von C. Hlawatsch, S. 823). Spaltbar nach der Basis; sehr vollkommen.

Die folgenden Eigenschaften sind beiden Formen gemeinsam. Die Farbe liegt zwischen Zinnweiß und Silberweiß und nähert sich nach E. Cohen mehr dem letzteren. Das Mineral läuft aber sehr leicht an und wird dadurch messinggelb bis bräunlich und kann so leicht mit Magnetkies verwechselt werden.

Die Härte liegt zwischen $6\frac{1}{2}$ und 7 der Mohs'schen Skala.

¹⁾ L. H. Borgström, Die Meteoriten von Hvittis und Marjalahti, Inauguraldissert. Helsingfors 1903; Z. Kryst. **41**, 513 (1906).

²⁾ G. P. Merrill, Mem. Nat. Ac. of Sc. **14** (1919) nach N. JB. Min. etc. 1923 II, 197.

³⁾ Messungen von E. Hussak bei O. A. Derby, Revista. d. Mus. Nac. do Rio de Janeiro 1896, 89 und Archiv. Mus. Nac. 1896, 171.

Dichte. E. Cohen¹⁾ gab eine Übersicht von Bestimmungen, die Leick ausgeführt hat; man vergleiche auch die Zahlen bei den Analysen.

	δ	Temperatur	Ni + Co	Menge der angewandten Substanz
Toluca, Kristalle	7,1118	18,8°	20,83	1,96 g
Casas Grandes ²⁾	7,123	20,0	20,11	ca. 1,2
Beaconfield, große Stücke	7,1697	17,0	18,78	1,46
„ kleinere Stücke	7,175	17,0	—	0,40
S. Julião, Kristalle	7,1765	15,4	14,87	5,61
„ grobes Pulver	7,1763	15,4	—	3,64
Bischtübe, Kristalle	7,1881	16,4	18,78	0,33
Glorietta, „	7,2818	18,4	20,86	0,66

Der Unterschied in diesen Bestimmungen liegt nicht im Gehalt an Ni + Co, sondern nach E. Cohen in der mehr oder weniger kompakten Ausbildung der Kristalle.

Löslichkeit. Schreibersit und Rhabdit sind in kalter verdünnter Salzsäure unlöslich, oder doch nur sehr schwach löslich. Durch längeres Einwirken von kalter verdünnter Salzsäure wird das Mineral aber doch angegriffen, nach E. Cohen sogar bis zu 33 %₀. In rauchender Salpetersäure auch beim Erwärmen unlöslich. Darauf beruht ja seine Isolierung aus dem Meteoreisen, das durch Salzsäure zersetzt wird, während Phosphoreisen zurückbleibt.

Nach E. Cohen³⁾ löst 50 %₀ Essigsäure bei Luftzutritt in einem Monat 2³/₄ %₀ auf. Dagegen ist das Mineral in warmer Salzsäure und in Königswasser leicht löslich. E. Cohen konnte die Angaben St. Meuniers,⁴⁾ daß Schreibersit in kochender HCl unlöslich sei, nicht bestätigen.

Nach St. Meunier⁵⁾ wird das Mineral von schmelzenden Alkalien leicht gelöst. Alkalische Laugen lösen nur in der Wärme.

Um Phosphornickeleisen aus einem Meteoreisen zu isolieren, löst man nach E. Cohen in Salzsäure (1 HCl auf 20 Teile H₂O) auf und behandelt den magnetischen Teil des Rückstandes nach Entfernen der etwa vorhandenen Taenitblättchen durch mechanisches Auslesen oder Abschlämmen mit Kupferchlorid-Chlorammonium. Nur durch letzteren Vorgang kann Taenit völlig entfernt werden. Auch St. Meunier, l. c., hat Angaben über Trennung des Phosphornickeleisens gemacht.

Zur einfachen Unterscheidung von Cohenit und Schreibersit auf polierten Schnittflächen bedeckt man nach E. Cohen⁶⁾ die Umgebung des Kristalls mit einer Fettschicht. Wenn man nun einen Tropfen Kupferchloridammonium daraufbringt, bedeckt sich Cohenit mit einer Kupferhaut, während Schreibersit unverändert bleibt.

Phosphornickeleisen ist ganz besonders stark magnetisch, stärker als

¹⁾ E. Cohen, Meteoritenkunde II, 232.

²⁾ W. Tassin, Proc. of the U.S. Nat. Mus., Washington 25, 73 (1902).

³⁾ E. Cohen, Meteoritenkunde I, 130.

⁴⁾ St. Meunier, C. R. 2, 3 (1868).

⁵⁾ Derselbe, Ann. chim. phys. 17, 43, 57, 63 (1869).

⁶⁾ E. Cohen, Mitteil. d. naturw. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen 35, 1 (1903); N. JB. Min. etc. 1905, I, 216.

Magnetit. Nach L. Smith¹⁾ liegt polarer Magnetismus vor, der sehr lange anhält.

Vor dem Lötrohr schmilzt Phosphornickeisen zu einer stark magnetischen Kugel.

Künstliches Phosphoreisen.

Als erster hat Phosphoreisen, das mit meteorischen in Beziehung gebracht werden konnte, H. Hooslef²⁾ dargestellt, der durch gelindes Glühen von fein verteiltem Eisen im Phosphordampf eine Masse darstellte, die die Zusammensetzung Fe_2P hatte, die er dann unter einer Bedeckung von Natriumborat sehr stark erhitze und schmolz und dabei einen metallischen, spröden, stark magnetischen Körper erhielt. Dieser war von Salzsäure und Salpetersäure unangreifbar, hatte die Dichte 6,28, enthielt 16% P und entsprach der Mischung Fe_3P .

A. Faye³⁾ schmolz bei Weißglut Eisenoxyd mit Nickeloxyd zusammen mit Natriumphosphat, Kieselsäure und reichlich Kohle. Die so erhaltene Schmelze wurde mit Salzsäure ausgezogen und es verblieben gelbe, stark magnetische Blättchen von starkem Metallglanz, die in HCl unangreiflich waren und die A. Faye für Schreibersit hielt.

Durch Glühen von Eisen und phosphorsaurem Kalk hatte zuerst Boblique⁴⁾ einen phosphoreisenartigen Regulus erhalten. Ähnliche Produkte hat dann Th. Sidot⁵⁾ erhalten, als er Phosphordampf über Eisendraht (Klaviersaiten) bei Hellrotglut leitete und den so erhaltenen Körper längere Zeit in einem Tiegel glühte und schmolz. Nach dem Ausgießen des Inhalts zeigte die metallische Masse im Innern harte quadratische Prismen von der Farbe des Stahls, die bei der Analyse 12,1% P ergaben und der Formel Fe_4P entsprachen. Die Körper glichen vollkommen der von Boblique erhaltenen, wie A. Daubrée angab.

J. Garnier⁶⁾ erhielt durch Zusammenschmelzen von Nickeloxyd mit Calciumphosphat und Kohlepulver eine Masse der Zusammensetzung Ni_5P .

In einer Eisensau der Krupp-Werke fand G. vom Rath⁷⁾ Nadeln, die äußerlich an Rhabdit erinnerten, wie er ihm aus dem Meteoreisen von Braunau bekannt war.

C. Hlawatsch⁸⁾ fand in einem Schmelzprodukte der Hütte Königshof bei Braunau in Böhmen dünne Nadeln neben Ferromangan, die stark magnetisch waren und dem unten besprochenen Rhabdit von Commeny sehr ähnlich waren. Sie waren tetragonal, gaben Messungen, die den Messungen von G. Rose und E. Cohen am Rhabdit recht ähnlich waren. Es ergab sich ein Parameterverhältnis $a:c = 1:0,3462$.

¹⁾ L. Smith, Am. Journ. **19**, 156 (1855).

²⁾ H. Hooslef, Ann. d. Chem. u. Pharm. **100**, 99 (1856).

³⁾ A. Faye, C. R. **57**, 803 (1863).

⁴⁾ Boblique u. ⁵⁾ Th. Sidot, C. R. **74**, 1425, 1427 (1872).

⁶⁾ Nach E. Jannetaz, Bull. soc. min. **5**, 17 (1882).

⁷⁾ G. vom Rath, Sitzber. d. niederrhein. naturforsch. Ges. Bonn 1873, 16.

⁸⁾ C. Hlawatsch, Tsch. min. Mit. **22**, 497 (1903).

Das **Zustandsdiagramm** Eisen-Phosphor nach Stead¹⁾ gibt nachstehende Kurve. Die Verbindungen Fe_3P und Fe_2P können daraus erschlossen werden.

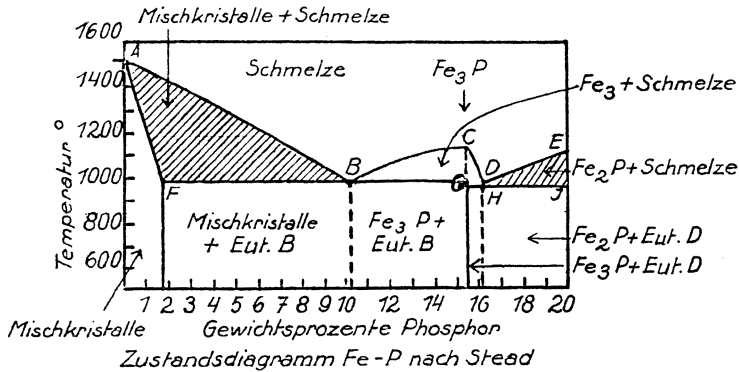


Fig. 74. Zustandsdiagramm Fe-P nach Stead.

Fe_3P bildet mit Eisen feste Lösungen bis zu 1,7% P. Die Erstarrungskurve hat in *D* das Maximum und es ergeben sich die beiden Eutektika *B* mit 10,2% P bei 980° und *D* mit 16,2% P bei 960°.

Bildung durch Kohlenbrand.

E. Mallard²⁾ beschrieb Rhabdit als Bildung eines Kohlenbrandes von Commentry als stahlgraue, spröde, stark magnetische Nadeln, die ein Achsenverhältnis von $a:c = 1:0,4880$ ergaben und die Flächen (110), (100) und (101) zeigten. Sie besaßen starken Glanz, ergaben mit HCl Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff. A. Carnot fand die Zusammensetzung:

δ . . .	7,14
Fe . . .	84,28
P . . .	12,10
As . . .	1,65
S . . .	1,75
C . . .	Spuren
	99,78

Daraus erhält man die Formel Fe_7P_2 .

Im Departement Aveyron zu Cranzac fand A. Lacroix³⁾ eine ähnliche Bildung durch Kohlenbrand.

Nach Oswald⁴⁾ ergab aber die Beobachtung des Vorkommens von Commentry im Metallmikroskop die Heterogenität dieses Produktes. Auch die chemische Untersuchung sprach dafür, daß diese Bildung aus FeS , Fe_3P und Phosphor enthaltendes freies Eisen besteht, das Oswald für ein Eutektikum Fe—P anspricht.

¹⁾ Stead, Journ. Iron-Steel Instit. **58**, 60. — Vgl. auch Gercke, Metallurgie **5**, 604.

²⁾ E. Mallard, Bull. soc. min. **4**, 230 (1881). — E. Cohen, Meteoritenkunde II, 237.

³⁾ A. Lacroix, Min. d. France II, 469 (1896).

⁴⁾ Oswald, Bull. soc. min. **33**, 88 (1910).

Dieser Fe₃P betragende Anteil ergab bei der Analyse:

Fe . . .	80,3
P	19,7

während der Formel Fe₃P 81,5 Fe und 18,5 P entsprechen würden.

Die Zusammensetzung aus den Komponenten ergaben drei Untersuchungen, denen das Mittel beigelegt ist:

		Mittel			
Eutektikum	FeS . . .	1,13	1,13	1,13	1,15
	Fe ₃ P . . .	45,70	45,85	45,32	45,35
	Fe frei . . .	51,85	52,70	52,15	52,60
	P	0,87	0,90	0,89	0,90
			99,55 ¹⁾	99,58 ¹⁾	99,52 ¹⁾

Zusammenfassend kann nach allen diesen synthetischen Versuchen gesagt werden, daß sie nicht den mindesten Anhaltspunkt für eine Verbindung Fe₃P geben, vielmehr dafür sprechen, daß es sich um Lösungen von P in Fe handelt.

Vorkommen.

Phosphornickeleisen in der Schreibersit- und in der Rhabditform treten ausschließlich in Meteoriten auf. Im tellurischen Eisen konnte dieses Mineral bisher nicht gefunden werden. Eine Angabe A. E. Törnebohms, der metallische, magnetische Partien, die nicht die Andrewsche (vgl. S. 779) Reaktion geben und von Salzsäure nur schwach angegriffen werden, für Schreibersit hielt, konnte von E. Cohen nicht bestätigt werden. Daß im Nickeleisen von Santa Caterina Schreibersit gefunden wurde (vgl. Anal. 79, S. 818), ist wohl mit anderem ein Beweis, daß dieses Eisen nicht tellurischen, sondern kosmischen Ursprungs ist. Es tritt dort nach G. A. Daubrée der Schreibersit in quadratischen Prismen mit achtl achiger Zuspitzung zusammen mit Magnetit auf.

Das Phosphornickeleisen tritt in erster Reihe in Eisenmeteoriten auf, doch kommt es auch in Steinmeteoriten vor, wenn auch nur eine einzige und noch dazu alte Analyse an einem in Steinmeteoriten von Bustee (Anal. 11, S. 811) gefundenen Schreibersit vorliegt.

Wie die Meteoreisenanalysen (dieser Band, S. 574) zeigen, besitzen die meisten Vorkommen einen Phosphorgehalt. Wenn eine Anzahl Analysen kein P aufweisen, so ist entweder auf P nicht gepr uft worden, oder es sind Teile eines Meteoreisens zur Analyse gekommen, die zufällig frei von Schreibersit (Rhabdit) waren, denn dieses Mineral ist oft recht unregelmässig verteilt. Die Analysen zeigen, daß der Schreibersit nur einen recht geringen Teil der gesamten Masse der Meteoriten ausmacht, denn die Analysenwerte für Phosphor bleiben in der überwiegenden Mehrzahl unter 1/2 ‰; nur in 3 Fällen, in den ausgewählten Analysen S. 574 flg., übersteigt der Phosphorgehalt 1 ‰: an 100 von Santa Rosa, 277 von Plymouth, 414 von Zacatecas. Die für Schreibersit bzw. Rhabdit in Frage kommende Menge wird aber auch noch dadurch eingeschränkt, daß in manchen Fällen im Eisen P in gelöster Form in ganz geringen Mengen vorhanden sein wird, so daß man durchaus nicht berechtigt

¹⁾ Diese Summen stehen im Original, also offenbar ein Schreibfehler in den Werten der Analysen.

ist, den gesamten Phosphorgehalt einfach auf Fe_3P umzurechnen und diese Menge als die tatsächlich vorhandene Menge des Schreibersits anzusehen.

Auch in ein und demselben Meteoreisen ist die Menge eine recht verschiedene und E. Cohen¹⁾ fand z. B. für 3 Stücke des Meteoreisens von Glorietta Mountaine 2,85%, 3,16% und 8,11% Schreibersit.

Nach E. Cohen²⁾ sind besonders reich an Schreibersit die Meteoreisen von: Carlton, Bella Roca, Mungindi, Thurlow, Tombigbee, Waldron Ridge. Große Kristalle kommen reichlich nach St. Meunier in Brenham vor. Rhabdit kommt reichlich vor in den Eisen von: Santa Rosa, Rasgata, Chesterville, Shingle Springs.

Von analysierten Proben war reich an Schreibersit besonders Saõ Julião.

Siliciumeisen.

Nur ganz nebenbei soll hier des Vorkommens von Siliciumeisen Erwähnung getan sein, das nach U. Shepard bei Rutherfordton in N. Carolina gefunden wurde und über dessen Ursprung nichts bekannt ist. Analysen ergaben:

	1.	2.
δ	—	6,745
Fe	84,00	87,10
Si	13,57	10,60
C	—	0,40
P	—	Spuren

1. Anal. U. Shepard, Am. Journ. Sc. **28**, 259 (1859).

2. Anal. L. Wöhler, ebenda.

U. Shepard gebrauchte den Namen Ferrosilicin.

Nach R. W. Mallet³⁾ soll Siliciumeisen im Meteoreisen von Augusta Co. in Virginien, nach Cl. Winkler⁴⁾ in dem von Rittersgrün in Sachsen vorkommen, für das die Formel Fe_2Si als möglich angegeben wurde.

Für letzte beide Vorkommen hält E. Cohen⁵⁾ es wahrscheinlicher, daß das Si auf einen Quarzgehalt zurückzuführen sei.

Siderazot.

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

Synonyma: Silvestrit, Eisennitrid.

Kristallform unbekannt.

Analyse.

Fe	90,86
N	9,11
	99,97

Auf frischer Ätnalava, als Fumarolenprodukt; anal. A. Silvestri, Pogg. Ann. **157**, 165 (1876).

¹⁾ E. Cohen, Meteoritenkunde I, 129.

²⁾ Derselbe, ebenda II, 228.

³⁾ R. W. Mallet, Am. Journ. Sc. **2**, 14 (1871).

⁴⁾ Cl. Winkler, Nova Acta Leop. Car. Akad. **40**, 351 (1878).

⁵⁾ E. Cohen, Meteoritenkunde I, 114 (1894).

Formel. Die Analyse entspricht ungefähr der Formel Fe_5N_2 . Lichtgrau bis fast silberweiß, metallisch glänzend, Dichte 3,147.

Eigenschaften des natürlichen Siderazots. Beim Glühen zersetzt sich die Verbindung und entwickelt Wasserdämpfe, es bildet sich Magnetit und Ammoniak. Säure, auch Salpetersäure, greifen nur langsam an, es bildet sich Chlorammonium und bei 350° greift bereits verdünnte Salzsäure an. Schmilzt man die Verbindung mit Schwefel, so erhält man Schwefeleisen.

Synthese. R. Frémy¹⁾ stellte ein künstliches Eisennitrid dar, von derselben Zusammensetzung, während nach Stahlschmidt²⁾ die Zusammensetzung Fe_4N_2 ist. Ragstadius³⁾ nimmt für das künstliche Eisennitrid die Zusammensetzung Fe_6N_2 an.

A. Silvestri glühte die mit Salzsäure befeuchtete Lava in einem Strom trockenen Ammoniakgases, dann ließ er auch Salmiakdämpfe auf diese Lava einwirken. In beiden Fällen konnte er das Naturprodukt künstlich darstellen. Es wurde auch der Versuch gemacht, freien Stickstoff direkt mit Eisen zu erhitzen, um das Nitrid zu erhalten. So durch Überleitung von trockenem Ammoniakgas auf Eisendraht, bei einer so niedrigen Temperatur, bei welcher Ammoniak gerade zersetzt wird; es bildet sich die Verbindung Fe_2N mit 12,5% N. Bei höherer Temperatur werden nur 2,7—10,2% Stickstoff aufgenommen (Stahlschmidt).

Erhitzt man trockenes FeCl_3 oder FeBr_3 in Ammoniakgas, so bekommt man ebenfalls Fe_5N_2 . Das spezifische Gewicht dieses Nitrids ist jedoch 6,75.

Beim Erhitzen eines Gemenges fein gepulverten Calciumcarbids und Eisenpulvers an der Luft bei Rotglut erhält man auch ein Nitrid, welches durch Wasser leicht zersetzt wird. Diese Produkte scheinen aber dem natürlichen Eisennitrid nicht zu entsprechen. R. Frémy¹⁾ ließ Ammoniakgas auf kleine Eisenzylinder bei Rotglut einwirken, wobei sich Fe_5N_2 bildete, also entsprechend dem natürlichen.

MANGAN.

Von C. Doelter (Wien).

Verbreitung des Mangans.

Mangan ist zwar viel seltener im Mineralreiche und sind die Manganminerale in weit geringerer Zahl vorhanden, immerhin gibt es eine große Zahl von manganhaltigen Mineralien.

Gediegenes Mangan kommt in der Natur nicht vor, auch in Meteorisen kommt es nicht vor.

Zahlreich sind die Oxyde des Mangans. Manganosit (Manganoxydul), Polianit, Pyrolusit (Braunstein), Varvicit, Wad, Lepidophäit, Lithiophorit, Asbolan, Manganocker, Credenerit, Hartmanganerz (Psilomelan).

Dann sind noch einige Manganoxyde zu nennen, welche auch andere Metalle enthalten: Asbolan (Erdkobalt), Rabdionit, Kupferschwärze, Hetärit, Cesarolith.

¹⁾ R. Frémy, C. R. **52**, 321.

²⁾ Stahlschmidt, Pogg. Ann. **125**, 37 (1865).

³⁾ Ragstadius, Journ. prakt. Chem. **86**, 307

Von Hydroxyden ist der Manganit zu nennen. Manganbrucit, Eisenbrucit und Pyrochroit enthalten neben anderen zweiwertigen Metallen auch Mangan. Bäckströmit ist chemisch mit Manganit identisch.

Ferner haben wir die wichtige Gruppe der Manganite: Braunit, Bixbyit, sowie Hausmannit. Einige Mineralien dieser Gruppe weisen neben Mangan noch andere isomorphe Elemente, namentlich Zink auf, so Chalkophanit, Hydrofranklinit, Zinkdibraunit, Hetärolith. Eisen enthalten die Manganerze: Vredenburgit, Sitaparit, mehrere Metalle finden wir neben Mangan im Hollandit, Coronadit. In den Aluminaten und Ferraten: Manganspinell, Jacobsit, Manganomagnetit haben wir ebenfalls Mangan.

Von Boraten ist zu nennen der Pinakiolith. Ein arsenigsaures Salz ist der Armangit und der Trigonit. Mangan enthält auch das antimonigsaure Salz Melanostibian.

Unter den Carbonaten sind zu nennen: Manganspat, Manganocalcit, Kuttenbergit.

Von Sulfiden sind zu nennen: Hauerit, Alabandin. Unter den Haloiden fehlt ein manganführendes, ebenso unter den Sulfaten.

Von Wolframaten sind zu nennen: Hübnerit und Wolframit.

Unter den Phosphaten seien genannt: Natrophilit, Lithiophililit, Graftonit, Berzelit, Triphylin, Triplit, Triploidit, Griphit, Arseniopleit, Hureaulit, Palaït, Dickinsonit, Fallowit, Fairfieldit, Reddingit, Purpurit, Salmonsit, Roescherit, Childrenit, Lacroixit, Stewardit.

Manganhaltige Arsenate sind: Berzeliit, Flinkit, Synadelphit, Haematolith, Brandtit, Sjaegruvit, Hömafibril.

Manganhaltige Vanadate: Pyrobelonit.

Manganhaltige Antimonate sind: Atopit, Sarkinit, Manganostibit, Hämostibiit.

Manganhaltige Tantalate und Niobate sind: Tantalit, Niobit.

Mangan ist auch in vielen Silicaten vorhanden. Als Hauptbestandteil findet sich Mangan in folgenden Silicaten: Thodonit, Fowlerit, Jodgkinsonit, Karpholith, Spessartin, Kentrolith, Helvin, Piemontit, Tephroit, Knebelit, Röpperit, Glauchroit, Trimerit, Bementit, Friedelit, Pyrosmalith, Kariopylit, Inesit, Ganomaliith.

Ferner findet sich Mangan hauptsächlich in folgenden Silicaten: Manganandalusit, Manganvesuvian, Axinit, Schefferit, Urbanit, Manganpektolith, Babingtonit, Schizolith, Richterit, Riebeckit, Änigmatit, Ardennit, Katoptrit, Dizenit (Arseno-Silicat), Astrophyllit, Pöechit, Polyhedrit, Stübelit.

Reaktionen.

Trockener Weg. Folgende einfache Reaktionen führen bei Mineralien am schnellsten zur Auffindung von Mangan.

Man schmilzt das Mineralpulver mit Soda, wobei sich eine schöne grüne Schmelze bildet, indem sich ein Alkalimanganat bildet. Diese Reaktion ist sehr empfindlich; bei Gegenwart von viel Mangan wird die Schmelze ganz dunkelgrün.

Mit Borax oder Phosphorsalz erhält man in der Oxydationsflamme Amethystfärbung; bei sehr viel Mangan wird die Perle braun. In der Reduktionsflamme ist die Perle farblos. Eine Verwechslung mit Nickel ist in der Oxydationsflamme möglich, nicht aber in der Reduktionsflamme, da Nickel

eine graue Perle gibt. Die Reaktion mit Soda ist aber im allgemeinen vorzuziehen.

Nasser Weg. Alkalien fällen weißes Manganhydroxyd, das aber an der Luft rasch braun wird, namentlich bei Gegenwart von Brom und Chlor. Mit Ammoniak erhält man neutrale Lösung, bei Fehlen von Ammonsalzen (namentlich Chlorammonium) eine weiße Fällung, welche allmählich, wie bei Alkalien braun wird.

Alkalicarbonate geben weißes Mangancarbonat, welches sich beim Kochen in Braunstein umwandelt. Natriumphosphat gibt einen weißen Niederschlag. Schwefelammonium gibt einen fleischfarbigen Niederschlag. Cyankalium gibt einen braunen Niederschlag, welcher sich im Überschuß von Cyankalium mit brauner Farbe löst.

Eine sehr empfindliche Reaktion zur Erkennung kleiner Mengen von Mangan ist die mit Bleiperoxyd und konzentrierter Salpetersäure. Beim Kochen zeigt sich eine violettrote Färbung. Die Reaktion versagt bei Gegenwart von viel Salzsäure oder Chlorverbindungen, welche die gebildete Permangansäure zerstören.

Mikrochemische Reaktionen sind hier nicht charakteristisch.

Analysemethoden der Manganoxye.

Von E. Dittler (Wien).

Die Analysemethoden der Mangancarbonate sind von M. Dittrich im ersten Band dieses Handbuches S. 216 und 403 abgehandelt worden, hier erübrigt es sich daher, auf Spezialmethoden der Oxydminerale einzugehen.

Jede Verbindungsform des Mangans hat ihre spezifischen Reaktionen, auf Grund welcher die Verbindungsform nachgewiesen werden kann.¹⁾

Qualitativer Nachweis von Mangan.

Alle Manganverbindungen geben ferner beim Schmelzen mit ätzenden Alkalien oder mit Alkalicarbonaten an der Luft oder besser bei Gegenwart von oxydierenden Stoffen (KNO_3 , KClO_3) eine grüne Schmelze von Alkalimanganat. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion ist 0,01 mg Mn.

Bei Abwesenheit von Chloriden geben fast alle festen oder gelösten Manganverbindungen beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und konzentrierter Salpetersäure Übermangansäure, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Absitzen des überschüssigen Bleisuperoxydes an der charakteristischen rotviolettten Färbung zu erkennen ist (Reaktion von Crum). Empfindlichkeitsgrenze 0,002 mg Mn.

Quantitative Methoden. Die Fähigkeit des Mangans, mehrere Verbindungsformen zu geben, von denen manche oxydierende Eigenschaften aufweisen,

¹⁾ R. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. IV [2], 636, 1913 und A. Rüdigsüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente V, 415–631 (1918).

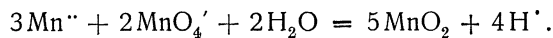
läßt es begreiflich erscheinen, daß die Zahl der für seine Bestimmung vorgeschlagenen Verfahren eine sehr große ist.

Für die Bestimmung des Mangans ist der Umstand von Wichtigkeit, daß die höheren Oxydationsstufen leicht in die zweiwertige Form übergeführt werden können, und umgekehrt, daß die niedrigeren Formen unter bestimmten Bedingungen sich quantitativ in die vierwertige Form überführen lassen.

Hat man das Mangan einmal in der zweiwertigen Form, so kann dasselbe als Sulfid, als Carbonat, als Hydroxyd und als Dioxyd gefällt werden, diese Niederschläge werden in das Sulfat oder Mn_3O_4 übergeführt und als solche gewogen (hierüber siehe F. P. Treadwell, Quantitative Analyse 1922).

Wenn Mangan für sich allein ermittelt und nicht im Gange einer vollständigen Analyse von den anderen Elementen nach den üblichen gewichtsanalytischen Methoden getrennt und als Mn_3O_4 ausgewogen werden soll, geschieht die Bestimmung ausschließlich durch Titration mit $KMnO_4$ nach der Volhard-Wolffschen Methode.¹⁾

Die Umsetzung zwischen Manganion und Permanganat (oxydable Verbindungen müssen natürlich abwesend sein) erfolgt in neutraler oder schwach saurer Lösung nach folgender Gleichung:



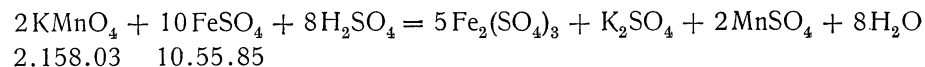
Die indirekte Bestimmung des Mangans erfolgt in der Weise, daß man zuerst das Mangan in Manganomanganioxyd oder in ein Doppeloxyd des dreiwertigen Oxyds, z. B. $Mn_2O_3 \cdot ZnO$, oder in Manganphosphat oder in Mangan-dioxyd oder endlich in Permanganat überführt und dann die Oxydationswirkung der gebildeten Verbindung auf eine leicht oxydable Substanz (sehr oft Ferrosulfat) bestimmt.

Der disponible Sauerstoff kann auch jodometrisch oder gasometrisch bestimmt werden.

Die titrimetrische Bestimmung des Mangans nach Volhard-Wolff.

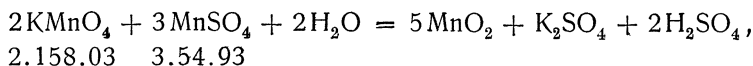
Der große Vorzug der Methode besteht darin, daß man in den Oxyden das Mangan neben Eisen titrimetrisch bestimmen kann, ohne eine lästige Trennung der beiden Elemente durchführen zu müssen. Da man es in der Praxis und auch bei der Ermittlung des Mangangehaltes von Mineralien und Gesteinen fast nur mit eisenhaltigen Manganlösungen zu tun hat, so wird dieser Methode der Manganbestimmung vor allen anderen der Vorzug gegeben werden müssen und kann sie bestens empfohlen werden.

Eine Schwierigkeit liegt allerdings in der Feststellung des richtigen Mangantiters. Den theoretischen Mangantiter berechnet man aus dem Eisentiter auf Grund folgender Gleichungen:



¹⁾ Volhard-Wolff, Ann. d. Chem. **198**, 318 (1879) und St. u. Eisen **4**, 704 (1884).

und andererseits:



aus welchen sich ergibt:

$$\frac{\text{g Fe}}{10.55.55} : \frac{\text{g Mn}}{3.54.93} = 0,01 : x, \quad x = 0,0029506,$$

d. h. 1 ccm der Kaliumpermanganatlösung, die 0,01 g Eisen anzeigt, entspricht 0,0029506 g Mangan. 0,0029506 ist also der Faktor, mit dem jedes ccm KMnO_4 (auf Fe eingestellt) multipliziert werden muß, um den Mangan Gehalt zu bekommen.

Gegen diese Berechnungsweise sind vielfach Einwände erhoben worden¹⁾ und eine vom Verein „Deutscher Eisenhüttenleute“ eingesetzte Kommission hat es sich zur Aufgabe gemacht, exakte Methoden zur Bestimmung des Mangans auszuarbeiten, die dem Verfahren den empirischen Charakter zu nehmen bestrebt waren. Vorläufig empfiehlt es sich, entweder mit dem umgerechneten Eisentiter zu arbeiten oder den Titer des Permanganates mit einem Mineral von genau bekanntem Mangan Gehalt festzustellen und Titerstellung und Bestimmung unter genau denselben Versuchsbedingungen auszuführen. Hierzu muß der Mangan Gehalt des Materials vorerst auf gewichtsanalytischem Wege als MnS ermittelt werden. Man stellt zwei Parallelversuche an; mittels des einen wird der Permanganatverbrauch durch langsamen Zusatz mittels Annäherung ermittelt; da aber hierbei die Resultate erfahrungsgemäß etwas zu niedrig ausfallen, läßt man zu der zweiten Probe den größten Teil des bei der ersten Titration verbrauchten Permanganatvolums auf einmal hinzuzießen und verfährt nach A. Ledebour weiter, wie folgt:

Man löst je nach dem vermutlichen Mn-Gehalt 1—5 g des Oxydes in einem Meßkolben von 500 ccm in 20—80 ccm Salzsäure der Dichte 1,19, nötigenfalls unter Zusatz einiger Tropfen Flußsäure; nach eingetretener Lösung verdünnt man mit 25—100 ccm Wasser und setzt 0,5—1 g Kaliumchlorat hinzu und kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruches. Nun prüft man einen Tropfen der Lösung auf einem Porzellandeckel mit einer verdünnten, frisch hergestellten roten Blutlaugensalzlösung und überzeugt sich, ob alles Eisenchlorür in Chlorid umgewandelt ist. Hiernach läßt man abkühlen, verdünnt bis zur Marke und schüttelt gut durch. Für jeden einzelnen Versuch nimmt man mit einer Pipette 50 oder 100 ccm je nach dem zu erwartenden Mangan Gehalte heraus, bringt die Probe in einen Erlenmeyerkolben von 750—1000 ccm Inhalt und verdünnt die Lösung auf 300—400 ccm mit destilliertem Wasser. Hierauf erwärmt man nahe bis zum Sieden und versetzt die Lösung nach und nach mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd,²⁾ bis sie ge-

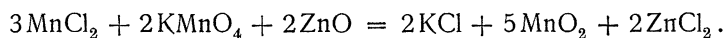
¹⁾ Siehe hierüber A. Classen, Theorie und Praxis der Maßanalyse. Leipzig 340 u. ff. (1912). Über die Benutzung des Faktors 0,29713 siehe Vita-Massenez, Chemische Untersuchungsmethoden 25 (1922).

²⁾ Das Zinkoxyd ist zu prüfen, ob es auf Permanganat reagiert. Die Prüfung geschieht in folgender Weise: Annähernd 10 ccm HCl (1,19) und 5 ccm HNO_3 (1,40) werden in einem Erlenmeyerkolben mit 500 ccm Wasser verdünnt. Dann fügt man von dem zu prüfenden ZnO im Überschuß so viel zu, daß ein bemerkenswerter Teil ungelöst bleibt, schüttelt gut durch, filtriert durch ein mit kochendem, destilliertem Wasser ausgewaschenes Faltenfilter in einen Erlenmeyerkolben von derselben Größe, erhitzt zum Kochen und setzt KMnO_4 tropfenweise zu. 4 Tropfen müssen eine sehr deutliche, wenigstens 5 Minuten bleibende Rotfärbung verursachen. Ist dies nicht der Fall, muß das Zinkoxyd in der Muffel ausgeglüht werden.

rinnt und die darüber stehende Flüssigkeit farblos und durchsichtig erscheint. Der Niederschlag muß dunkelrostbraun aussehen. Ein reichlicher Überschuß von Zinkoxyd ist zu vermeiden, sonst fallen die Resultate zu niedrig aus. Die Zugabe des ZnO hat portionenweise unter starkem Umschütteln zu erfolgen, bis eben alles Fe_2O_3 ausgefällt ist.¹⁾ Von der Art und Dauer des Umschüttelns ist es allein abhängig, wie rasch der Niederschlag sich absetzt und davon wieder die Dauer der Titration überhaupt. Das Absetzen des Niederschlages geschieht am besten, indem man den Kolben schräg in ein Holzgestell legt; man kann dann rasch erkennen, ob die überstehende Flüssigkeit gefärbt ist oder nicht. Bei dem ersten Umschütteln hat man vorsichtig zu sein, da leicht Siedeverzug eintritt und dann bei der lebhaften Bewegung die Flüssigkeit plötzlich aufschäumt. Die Titration ist beendet, wenn die klare Lösung über dem Niederschlage schwach; aber doch gut sichtbar rosa gefärbt ist und zwar muß diese Rosafärbung wenigstens 5 Minuten lang sich unverändert halten.

Es ist unbedingt notwendig, eine Vorprobe zuerst schnell zu titrieren, um ungefähr die Zahl der zu verbrauchenden Kubikzentimeter kennenzulernen.

Diese Methode ist die bei weitem verbreitetste und auch bei Manganerzen durchaus zuverlässig; sie beruht auf der Einwirkung von KMnO_4 -Lösung auf Manganosalz; die Gleichung lautet:



Bei gewissen Pyrolusiten und Psilomelanen ist es schwierig, die Substanz vollständig in Lösung zu bekommen; dann filtriert man ab, verascht und schließt den Rückstand mit ein wenig KNaCO_3 auf; die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert, oxydiert und mit der ursprünglichen Lösung vereinigt. Cr, V und Co stören die Methode, weil sie die Werte erhöhen. Sind größere Mengen dieser Metalle vorhanden, ist es zweckmäßig, die abpipettierte Lösung in einem Meßkolben mit Zinkoxyd zu behandeln, nach dem Erkalten bis zur Marke aufzufüllen, zu filtrieren und einen abgemessenen Teil des Filtrates zur Titration zu benutzen.

Ni wirkt erst bei hohem Gehalte. Bleisalze erhöhen den Permanganatverbrauch nur in geringem Maße; von diesen Metallen kommt für die Manganoxyde aber nur das Co in Betracht, das in gewissen Psilomelanen (Lithiophorit, Kakochlor) bis zu 4%, im Wad bis zu 5% enthalten sein kann.

Die übrigen Metalle sind meist nicht vorhanden. CoO wird von Permanganat mitoxydiert und überdies läßt sich die Endreaktion schwer feststellen.

Auch Phosphorsäure, in den Gelformen der Manganerze bis zu 1% und darüber enthalten, wirkt ungünstig, weil sich Manganiphosphat bildet, das in Lösung bleibt und der Fällung entgeht. Als sicherstes Verfahren bleibt dann nur eine der gewichtsanalytischen Methoden, wobei durch alkalisches Schmelzen die Phosphorsäure entfernt werden muß.

Für geringe Mangangehalte ist die Mn-Bestimmung nach Procter Smith geeignet:

Dieses Verfahren²⁾ gründet sich auf die Tatsache, daß Manganosalze in salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Silbernitrat durch Ammonpersulfat

¹⁾ Bei Manganerzen mit nur geringem Eisengehalte setzt man zweckmäßig 10 ccm einer Lösung zu, die in 1 Liter 500 g $\text{FeCl}_3 + 6 \text{aq}$ enthält.

²⁾ Ch. N. **90**, 237 (1904); St. u. Eisen **35**, 947 (1915).

zu Permanganat oxydiert werden und ferner, daß dieses durch arsenige Säure dann wieder zu Manganosalz reduziert werden kann. Dieser Vorgang verläuft folgend:



Das Verfahren ist kurz folgendes: 1 g des Minerals wird in 60 ccm HNO_3 (1,2) in einem Meßkolben von 500 ccm aufgelöst, die Flüssigkeit wird abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas filtriert. Vom Filtrat nimmt man 50 ccm = 0,1 g in einen Erlenmeyerkolben von 600 ccm Inhalt ab, setzt 10 ccm AgNO_3 -Lösung (8,5 AgNO_3 werden in 5 Liter H_2O gelöst, die Lösung enthält mithin 0,17% AgNO_3) zu, verdünnt mit heißem Wasser auf 300 ccm, kocht auf, fügt 2—3 g Ammonpersulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ zu, kühlt ab und titriert rasch unter Umschwenken mit der Titerlösung As_2O_3 bis zum Eintritt der grünen Farbe.

Zur Titerstellung der arsenigen Säure stellt man eine konzentriertere Lösung her und löst 5 g As_2O_3 in 10 Liter Wasser; zur Haltbarmachung fügt man 150 g Natriumbicarbonat hinzu. Zur Bereitung der eigentlichen Titerlösung verdünnt man je 40 ccm dieser Lösung mit Wasser auf 1 Liter und stellt den Titer auf ein Salz von genau bekanntem Mn-Gehalt.

Von fremden Metallen wirkt Kobalt störend, weil es Rosafärbung verursacht.

Die Bestimmung des Mangans in Meteoriten hat stets den hohen Nickel- und Kobaltgehalt derselben zu berücksichtigen, während der Mangan-gehalt stets niedrig ist (siehe F. Berwerth und H. Michel, Analysen Bd. III, S. 574, 1924). Am geeignetsten sind wohl die Verfahren, welche in der Eisenhüttenpraxis angewendet werden. Ich verweise auf die Bestimmung des Mangans in Spezialstählen und Ferrolegierungen gravimetrisch nach O. Bauer und E. Deiß¹⁾ oder maßanalytisch nach dem Chloratverfahren von A. Kropf²⁾ und H. Mitschek.³⁾

Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans nebeneinander.

Nach A. Classen⁴⁾ kann man Mn^{IV} neben Mn^{III} folgend bestimmen: Man ermittelt zunächst jodometrisch die Chlormenge, welche der Braunstein mit Salzsäure entwickelt, dieselbe werde mit *A* bezeichnet. Hernach glüht man eine andere Probe von gleichem Gewicht bis zur lebhaften Weißglut, wodurch alles Mangan in Oxyduloxyd Mn_3O_4 übergeführt wird und bestimmt nun die Chlormenge, welche die geglühte Probe entwickelt; dieselbe sei *B*.

Bezeichnet *x* die in der ersten Probe enthaltene Menge Superoxyd (MnO_2) und *a* die diesem entsprechende Menge Chlor, ferner *y* die Menge von Oxyd (Mn_2O_3) und *b* die letzterem entsprechende Menge Chlor, so ergibt sich aus der Gleichung:



¹⁾ O. Bauer u. E. Deiß, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. Berlin 1922, 2. Aufl., S. 165.

²⁾ A. Kropf, Z. f. angew. Chem. 4, 611/613 (1923).

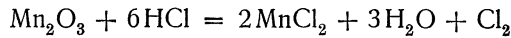
³⁾ H. Mitschek, Chem.-Ztg. Nr. 3, S. 25 (1925).

⁴⁾ A. Classen, l. c., I. Bd., 400 (1901).

die Proportion:

$$\frac{\text{MnO}_2}{87} : \frac{\text{Cl}_2}{71} = x : a, \quad \text{woraus } a = \frac{71}{87} x;$$

aus der zweiten Gleichung:



ergibt sich:

$$\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{158} : \frac{\text{Cl}_2}{71} = y : b, \quad \text{woraus } b = \frac{71}{158} y.$$

Demnach ist:

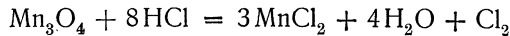
$$\frac{71}{87} x + \frac{71}{158} y = A. \quad (\text{I})$$

Bezeichnet man mit m die Menge Oxyduloxyd Mn_3O_4 , welche beim Glühen von x MnO_2 und mit n die Menge, welche aus y Mn_2O_3 entsteht, so hat man die Proportionen:

$$\frac{\text{MnO}_2}{3,87} : \frac{\text{Mn}_3\text{O}_4}{229} = x : m; \quad \text{woraus } m = \frac{229}{261} x,$$

$$\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{3,158} : \frac{\text{Mn}_3\text{O}_4}{2,229} = y : n; \quad \text{woraus } n = \frac{458}{474} y.$$

Aus Gleichung:



folgt endlich:

$$\frac{\text{Mn}_3\text{O}_4}{229} : \frac{\text{Cl}_2}{71} = (m + n) : B; \quad \text{woraus } (m + n) = \frac{229}{71} B.$$

Setzt man für m und n ihre vorhin gefundenen Werte, ausgedrückt in x und y ein, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{229}{261} x + \frac{458}{474} y = \frac{229}{71} B. \quad (\text{II})$$

Aus den Gleichungen (I) und (II) ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} x &= 2,45 A - 3,675 B, \\ y &= 6,675 B - 2,225 A. \end{aligned}$$

Aufschließen der Manganoxye.

Die meisten Manganminerale lösen sich in konzentrierter Salzsäure; wo dies nicht der Fall ist, schmilzt man das Oxyd mit 10 g Kaliumbisulfat, 1 g Natriumsulfid und 0,5 g Fluornatrium im Platintiegel, laugt nach beendigtem Aufschluß die erkaltete Schmelze mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure heiß aus und löst schließlich in Wasser.

Bleibt bei der Behandlung mit Salzsäure ein unlöslicher Rückstand, so verfährt man mit diesem wie oben.

Pyrolusit und Polianit.

Hauptbestandteile: MnO_2 .

Nebenbestandteile: Fe_2O_3 , SiO_2 , H_2O .

Auflösung: Das Mineral löst sich in konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen zu einer dunklen Flüssigkeit, welche sehr bald Chlor entwickelt und heller wird.

Kieselsäure. Beim Abdampfen der erhaltenen Lösung kann vorhandene Kieselsäure abgeschieden und in der üblichen Weise bestimmt werden.

Mangan. Im Filtrat von der Kieselsäure wird das Mangan mit etwa vorhandenem Eisen durch Erwärmen mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd als Mangansperoxydhydrat ausgefällt und durch Glühen im offenen Platintiegel in Mn_3O_4 übergeführt.

Eisen. Bestimmung neben Mangan siehe Bd. I, S. 580 oder O. Brunck, Ch.-Ztg. 1904, Bd. I, S. 513.

MnO_2 -Bestimmung: 1. Man destilliert eine abgewogene Menge Braunstein mit starker Salzsäure, fängt das entweichende Chlor in vorgelegter Jodkaliumlösung auf und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zurück.

2. Oder man erhitzt 0,4 g fein gepulverten Braunstein in einem Kolben mit 50 ccm n-Oxalsäure und 20 ccm Schwefelsäure (1:4), bis keine dunklen Teile mehr zurückbleiben, verdünnt mit 100 ccm heißem Wasser und titriert mit $\frac{1}{5}$ n- $KMnO_4$ -Lösung zurück.

3. Statt der Oxalsäure kann zur Reduktion des Braunsteins auch eine saure, titrierte Ferrosulfatlösung verwendet werden.¹⁾

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{5} \text{ n-}KMnO_4 = 0,0087 MnO_2.$$

O. L. Barnebey hat die Methoden zur Bestimmung des Mangansperoxydgehaltes im Braunstein auf ihre Zuverlässigkeit geprüft und kommt zu dem Ergebnis, daß die viel angewendete unter 2. beschriebene Mohrsche Oxalsäuremethode nicht einwandfrei ist. Denn bei der in der Hitze vorzunehmenden Auflösung des Braunsteinpulvers in einer mit Schwefelsäure versetzten gemessenen Menge normaler Oxalsäurelösung tritt mitunter eine partielle Zersetzung der letzteren ein.

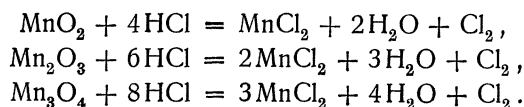
Richtige Resultate liefert dagegen die Methode 1 und 3.

Wasser. Die Bestimmung des Wassers geschieht durch Erhitzen im Rohr und Auffangen des ausgeschiedenen Wassers, siehe Bd. I, S. 591.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Manganoxiden.

Der Gehalt an denjenigen Manganoxiden, welche mehr Sauerstoff enthalten als das Manganoxydul, kann durch die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erfolgen.

Von den natürlich vorkommenden Manganmineralien entwickeln der Pyrolusit, die Oxyde Manganit und die diese enthaltenden Gelformen, sowie das Oxyduloxyd Hausmannit mit Salzsäure Chlor. Es gelten folgende Gleichungen:



Aus den Gleichungen geht hervor, daß zur Entwicklung gleicher Mengen Chlor um so mehr eines Manganoxids erforderlich ist, je niedriger dessen

¹⁾ G. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., S. 423 (1899).

Oxydationsstufe ist, oder umgekehrt, je reicher der Gehalt eines Braunsteins an Superoxyd ist, um so mehr Chlor entwickelt eine bestimmte Gewichtsmenge desselben.

Da ein Braunstein, je nach dem Verhältnis, in welchem die Manganoxye vorhanden sind, denselben chlorometrischen Wert haben, aber bei seiner Verwendung in der Technik verschiedene Mengen Salzsäure zur Zersetzung erfordern kann, so gehört zu einer Braunsteinanalyse auch die Bestimmung des Salzsäureverbrauches.¹⁾

Vor der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ist es notwendig, das Oxyd zu trocknen und den erhaltenen Wert für Sauerstoff auf die Trockenprobe umzurechnen. Man trocknet eine entsprechende Durchschnittsprobe nach G. Lunge zweckmäßig bei 100° und bestimmt in dieser den Gehalt an MnO_2 . Ein Trocknen bei höherer Temperatur ist nicht empfehlenswert, weil sich die Grenze zwischen Konstitutionswasser und hygroskopischem Wasser nicht mit genügender Schärfe ziehen läßt.

Die Bestimmung (Methode 1) geschieht mittels des Apparates von R. Bunsen (siehe A. Classen, Ausgewählte Methoden, S. 388), oder noch besser in dem wesentlich leichter zu handhabenden Apparate von P. Jannasch. Derselbe besteht aus einem langhalsigen Kölbchen von 100 ccm Inhalt, welches mit eingeschlifffenem Gasab- und -zuleitungsrohr versehen ist (Fig. 75). In dieses

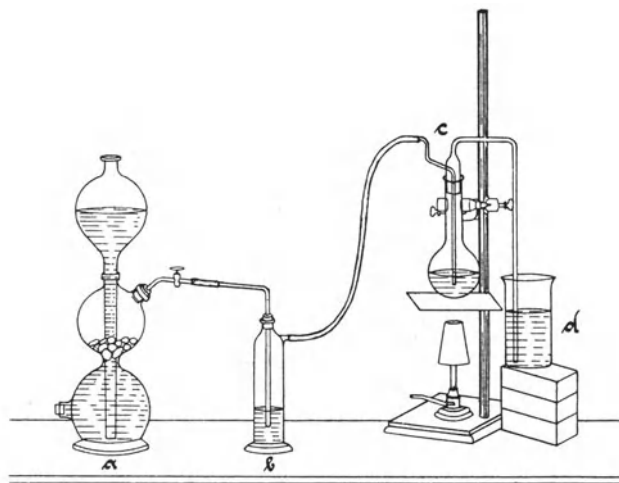


Fig. 75.

Kölbchen bringe man etwa 0,2 g (genau gewogen) feinstgepulverten Braunstein, fülle sodann das Kölbchen zu einem Drittel mit mäßig starker Salzsäure (2:3) und verschließe es sofort. Das beim vorsichtigen Erwärmen sich entwickelnde Chlor wird unter Hindurchleiten eines mit Wasser gewaschenen langsamen Kohlensäurestromes in 20 ccm vorgelegte 10% ige Jodkaliumlösung eingeleitet; dieselbe ist durch Wasser auf etwa 200 ccm stark verdünnt

¹⁾ Siehe hierüber A. Rüdigsüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, V, 610 (1918).

und befindet sich in einem hohen Becherglas, während das Einleitungsrohr bis auf den Boden reicht. Zweckmäßig setzt man es zur Kühlung noch in eine größere, mit Wasser gefüllte Schale, da sich bei Erwärmung der Jodkaliumlösung leicht etwas Jod verflüchtigen kann. Das Kölbchen *c* wird so lange erhitzt, bis der Braunstein entweder völlig oder bis auf einen weißlichen Rückstand (Gangart) gelöst ist. In dem Inhalt der Vorlage bestimme man nach Abspülen des Einleitungsrohres und Abkühlen das ausgeschiedene Jod durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat und etwas Stärkelösung als Indicator. Wenn das Kölbchen *c* inzwischen etwas erkaltet ist, gebe man noch etwa 8 ccm Salzsäure hinzu, erhitze von neuem unter Kohlendurechleiten und fange das Übergehende in wenig frischer, mehr verdünnter Jodkaliumlösung auf; bleibt diese ungefärbt, so ist aller Braunstein zerlegt gewesen, andernfalls ist die zur Titration noch notwendige Menge Thiosulfat der vorher verbrauchten zuzuzählen.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Thiosulfat} = 0,00435 \text{ g MnO}_2.$$

Anstatt nun die titrierte Thiosulfatlösung genau bis zur Entfärbung der Vorlageflüssigkeit zuzusetzen, fügt man in der Regel einen Überschuß an Thiosulfat hinzu und titriert letzteren auf Zusatz von Stärkelösung bis zur Blaufärbung mit einer eingestellten Jodlösung zurück, deren Verhältnis zur Thiosulfatlösung man vorher festgestellt hat. Die Endreaktion ist hierbei viel schärfer. Der Zusatz von Thiosulfat muß sobald als möglich geschehen, damit nicht durch Einwirkung der Luft auf die stark saure Jodkaliumlösung Jod aus derselben in Freiheit gesetzt wird. Die Titerstellung des Natriumthiosulfats geschieht zweckmäßig mit Kaliumjodat KJO_3 oder Kaliumdichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

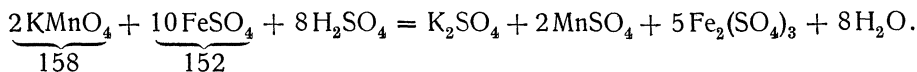
Gute Resultate liefert auch die von G. Lunge¹⁾ abgeänderte volumetrische Ferrosulfatmethode von Levöl und Poggiale (Methode 3):

Der Braunstein wird mit einer abgemessenen Menge überschüssiger Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt unter Zusatz von Schwefelsäure in der Wärme zersetzt und der Überschuß an Eisenoxydul mit einer titrierten Kaliumpermanganatlösung, mit welcher die Eisenlösung verglichen ist, zurückgemessen. 1,0866 g des feingepulverten und wieder bei 100° getrockneten Braunsteins bringt man in einen 250 ccm fassenden Ventilkolben (siehe A. Classen, Ausgewählte Methoden. I. Bd., S. 393, 1901). Dann gibt man, mittels einer 25-ccm-Pipette, 75—100 ccm einer Eisensulfatlösung hinzu, welche im Liter 100 g reinen Eisenvitriol und 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält, verschließt den Kolben mit einem gut schließenden Bunsenventil und erhitzt so lange, bis aller Braunstein zersetzt, bzw. der aus Gangart bestehende Rückstand nicht mehr dunkel gefärbt ist. Während des Erkaltes muß das Ventil gut schließen, um das Eintreten von Luft und somit die Oxydation des Eisenoxyduls zu verhindern, was man am Zusammenklappen des mit einem Schlitz versehenen Kautschukröhrchens sehen kann. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titriert mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{10}$ n Kaliumpermanganat, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens eine volle Minute bestehen bleibt; eine später eintretende Entfärbung wird nicht beachtet. Zieht man die verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat von dem in Permanganat

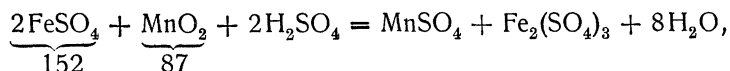
¹⁾ Levöl u. Poggiale in G. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 7. Aufl. I, 569 (1922).

umgerechneten Volumen zugesetzter Eisenlösung ab, so entspricht jeder übrigbleibende Kubikzentimeter 0,02175 g oder 2%₀ MnO₂, wie sich aus nachstehender Rechnung ergibt:

Z. B. $\frac{1}{2}$ Normalpermanganatlösung: Diese enthält 15,8 g Salz im Liter, daher entspricht nach der Gleichung



1 ccm Permanganat . . . 0,076 FeSO₄; denn 2.15,8 KMnO₄ entsprechen 152 FeSO₄, also 15,8 g oder 1000 ccm Permanganat entsprechen 76 g FeSO₄; somit 1 ccm Permanganat = 0,076 FeSO₄. Ferner ergibt sich aus der Gleichung:



daß $2,152 \text{ FeSO}_4 : 87 \text{ MnO}_2 = 0,076 : x$, woraus $x = 0,02175$, d. h. 1 ccm Permanganat entspricht 0,02175 g MnO₂.

Da nun durch einen unmittelbar vor der Titration anzustellenden Versuch bekannt ist, welchem Volumen Permanganat die 75 ccm Eisenlösung entsprechen, so hat man nur die obenerwähnte Differenz mit 0,02175 zu multiplizieren, um den Gehalt an MnO₂ der Probe in Gramm zu erfahren; oder da man zweckmäßig 1,0866 g Probe eingewogen hat, so ergibt sich, wenn man die Differenz mit n bezeichnet, die Proportion:

$$1,0866 : 0,02175 = 100 : x, \quad x = 2n\%_0,$$

d. h. direkt der Prozentgehalt durch Verdoppelung der Zahl der restierenden Kubikzentimeter.

Manganosit und Pyrochroit.

Hauptbestandteile: MnO, H₂O.

Nebenbestandteile: Fe, Mg, Ca, CO₂.

Auflösung: Das Mineral ist in Salzsäure leicht löslich. Im Filtrat von vorhandener Kieselsäure wird Mangan und Eisen wie Pyrolusit abgeschieden und getrennt. Calcium und Magnesium werden im Filtrat vom Mangan wie Bd. I, S. 218 u. f. oder S. 569 u. f. bestimmt.

Wasser. Bestimmung wie bei Polianit.

Kohlensäure siehe M. Dittrich, Bd. I, S. 101 u. f.

Manganit und Braunit.

Hauptbestandteile: Mn₂O₃ und H₂O.

Nebenbestandteile: Fe₂O₃.

Auflösung: Das Mineral ist in konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich, anfangs zu brauner Flüssigkeit, welche sich erst bei dem Erwärmen entfärbt.

Wasser. Das Wasser entweicht erst beim Erhitzen auf 200°. Zu seiner Bestimmung dienen die Bd. I, S. 591, angegebenen Methoden.

Psilomelan und Wad.

Hauptbestandteile: MnO_2 .

Nebenbestandteile: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , CuO , CoO , SiO_2 , P_2O_5 , CO_2 , SO_3 , H_2O .

Auflösung: Das Mineral ist in Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich. Beim Abdampfen und Wiederaufnehmen mit Salzsäure hinterbleibt etwas vorhandene Kieselsäure.

Mangan. Aus der erhaltenen Lösung darf das Barium nicht vor dem Mangan durch Schwefelsäure ausgefällt werden, da das Bariumsulfat dann stets manganhaltig ist; es muß deshalb zunächst das gesamte Mangan abgeschieden werden. Dies geschieht durch Fällen mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd (siehe Pyrolusit). Im Filtrat wird dann das Barium durch Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und zur Wägung gebracht. Über die Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans siehe S. 834.

Die Trennung des Gesamt Mangans von Eisen, Tonerde, Kobalt und Nickel erfolgt am besten nach der Acetatmethode (F. P. Treadwell, Quantitative Analyse, S. 126, 1922), Kupfer und Blei müssen schon früher entfernt werden.

Calcium. Sollte gleichzeitig mit dem Barium auch Calcium vorhanden sein, so ist beides wie Bd. I, S. 478 u. ff. abzuscheiden und zu trennen.

Kalium. Das Filtrat vom Bariumsulfat ist einzudampfen, nach Verjagen der Ammoniumsalze in eine kleine Platinschale überzuführen und das bei nochmaligem Eindampfen zurückbleibende Kaliumsulfat schwach zu glühen und zu wägen.

Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure werden in je einer eigenen und zwar größeren Einwage bestimmt.

Hausmannit und Hetaerolith.

Die Analyse dieser beiden Mineralien hat die Trennung des Zinks vom Mangan zu berücksichtigen; sie erfolgt nach der Methode von Smith und Brunner¹⁾ bzw. nach der Methode von A. Zimmermann,²⁾ wobei die letztere Methode den Vorzug verdient.

Gruppe der Manganoxyde und Manganhydroxyde.

Von R. Koehlin (Wien).

In diese Gruppe sind hier nicht nur jene Manganmineralien aufgenommen, die heute ziemlich allgemein als Oxyde und deren Hydrate betrachtet werden, sondern auch jene aus dem früher als „Braunstein“ bezeichneten Mineralienkomplex abgetrennten Verbindungen, die heute zumeist als Salze von Mangansäuren aufgefaßt werden, wie Braunit und Hausmannit.

Die Anordnung ist so getroffen, daß mit der niedersten in der Natur vorkommenden Oxydationsstufe des Mangans, mit dem Manganoxydul, begonnen wird, dem dann stufenweise die höheren Oxyde folgen. Die Hydrate sind jeweils den zugehörigen Oxyden angereiht. Den Schluß bilden die salzartigen

¹⁾ Smith u. Brunner, Chem. ZB. S. 26 (1895).

²⁾ A. Zimmermann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 199, 3 (1879) und 204, 226 (1880).

Verbindungen. Die Gele, von denen man noch nicht sicher weiß, ob sie besser den Oxyden oder den salzartigen Verbindungen anzureihen sind, wurden zwischen diese beiden gestellt.

Übersicht.

A. *Oxyde und Hydrate.*

- I. Stufe des Oxyduls.
Manganosit, Pyrochroit (Wiserit), Bäckströmit.
- II. Stufe des Oxyds.
Manganit (Newkirkit), Sphenomanganit.
- III. Stufe des Dioxyds.
Polianit, Pyrolusit, Varvicit.

B. *Die Gelformen der Manganerze (Manganomelan).*

- I. Normale, harte Psilomelane.
 - a) Vorwiegend Ba-haltige, Baryt-Psilomelan.
 - b) " Alkali-haltige, Kali-Psilomelan.
 - c) " Ba + Alkali-haltige, Ebelmenit.
 - d) " Fe-haltige.
 - e) " Ba + Fe-haltige.
 - f) Andere Mischungen, dabei Lithionpsilomelan.
Anhang: Skemmatit.
- II. Kristallinische Psilomelane¹⁾
mit Romanechit, Calvonigrit, Leptonematit, Rancieit.
- III. Abnormale, weiche Psilomelane.
 - a) Weiche, von annähernd normaler Zusammensetzung; Anhang: Beldongrit.
 - b) Lithiophorit (Kakochlor), Li- und Al-haltig.
 - c) Lampadit (Kupfermanganerz, Pelokonit), Cu-haltig.
 - d) Asbolan (Kobaltmanganerz, schwarzer Erdkobalt), Co-haltig.
 - e) Brostenit, Fe-haltig.
- IV. Wad (Groroilith).
Anhang: a) Wackenrodit, Cesarolith, Reissacherit, Rabdionit, Lepidophaeit, Manganocker, Zinkdibraunit, Zinkmanganerz.
b) Manganknollen der Tiefsee (Pelagit).
c) Mangensee-, -wiesen- und -sumpferze.

C. *Salzartige Verbindungen.*

Hausmannit, Hetaerolith, Crednerit.
Braunit, Bixbyit.
Chalkophanit.
Hollandit, Coronadit.
Anhang: Sitaparit, Vredenburgit.

¹⁾ Die kristallinen Psilomelane sollten, strenggenommen, aus der Gruppe der Gelformen ausgeschieden werden. Da sich aber eine scharfe Trennung zwischen Gelen und Kristalloiden hier nicht durchführen läßt, weil bei vielen Analysen über die physikalischen Eigenschaften des Materials nichts angegeben ist, so sollen auch die wenigen, bei denen angegeben ist, daß sie an kristallinischem Material gemacht worden sind, einstweilen hier belassen bleiben.

A. Oxyde und Hydrate.

I. Stufe des Oxyduls.

Manganosit.

Kristallisiert: Tesseral, isomorph mit Periklas und Bunsenin.

Analysen.¹⁾

	1.	2.	3.
δ	—	5,346	—
MgO	1,71	0,11	0,12
CaO	0,16	—	—
MnO	98,04	94,59	99,61
FeO	0,42 [*]	0,26 [*])	0,27 [*])
ZnO	—	3,41	—
MnO ₂	—	1,30	—
H ₂ O —	—	0,38	—
H ₂ O +	—	0,40	—
	100,33	100,45	100,00

^{*}) FeO + Fe₂O₃.

1. Mittel aus zwei Analysen an Material von Långban (Schweden); anal. C. W. Blomstrand, Geol. För. Förh. **2**, 182 (1874), der das Mineral zuerst beschrieben und benannt hat.

2. Von Franklin Furnace, New Jersey; anal. G. Steiger bei Ch. Palache, Am. Journ. **29**, 178 (1910); Z. Kryst. **47**, 577 (1910).

3. Dieselbe Analyse nach Abzug von ZnO und MnO₂ auf 100 berechnet.

Formel: MnO. Theoretische Zusammensetzung: Mn 77,46, O 22,54.

Eigenschaften. Manganosit ist auf frischem Bruch stark glasglänzend, smaragdgrün und zeigt nach C. W. Blomstrand (l. c.) im durchfallenden Lichte rubinroten Schimmer. Diese letzte Erscheinung wird von späteren Beobachtern nicht bestätigt. Nach E. S. Larsen²⁾ und P. Klien³⁾ auch im durchfallenden Lichte grün. Strich grün. An der Luft wird das Mineral schwarz. Spaltbar nach (100). Härte 5—6, Dichte 5,18 (C. W. Blomstrand), 5,346 (Ch. Palache für das etwas unreine Material von Franklin), 5,091 (C. F. Rammelsberg⁴⁾ an künstlichem MnO). Brechungsquotient für Na-Licht nach W. E. Ford⁵⁾ annähernd 2,18 für Material von Franklin, nach E. S. Larsen an Material von Franklin und Nordmarken 2,16 ± 0,01. Isotrop. Nach P. Klien erhält man auf Spaltflächen mit HCl oder H₂SO₄ Ätzfiguren in der Form vierseitiger Pyramiden, die von Ikositetraederflächen gebildet werden.

An künstlichem MnO wurde die spezifische Wärme⁶⁾ zu 0,15703 zwischen 13° und 98° bestimmt, der kubische Ausdehnungskoeffizient⁷⁾ zu 2,2 · 10⁻⁷,

¹⁾ Die Reihenfolge der Bestandteile in sämtlichen Analysen ist von der Redaktion festgestellt worden.

²⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 104, 182 (1921).

³⁾ P. Klien, 56. Jahresber. d. Schles. Ges. 1879, 63.

⁴⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **124**, 527 (1865).

⁵⁾ W. E. Ford, Am. Journ. **38**, 502 (1914).

⁶⁾ V. Regnault, Ann. chim. phys. [3] **1**, 140 (1841); Pogg. Ann. **53**, 69 (1841). — R. Abegg, Handb. anorg. Chem. IV, 2, 716 (1913).

⁷⁾ M. Meyer und Béla Havas, Sprechsaal **44**, 180 (1909). — R. Abegg, l. c. 716.

die Bildungswärme:¹⁾ $\text{Mn (geschmolzen)} + \text{O} = \text{MnO} + 90900 \text{ Cal.}$ Die Bildungswärme folgt aus der Bildungswärme von Mn_3O_4 (= 328000) und aus der Oxydationswärme von MnO, die beide gemessen wurden: $3\text{MnO} + \text{O} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 55200 \text{ Cal.}$ Aus Dioxyd reduziertes MnO schmolz im Vakuum bei etwa 1650° .²⁾

Vor dem Lötrohr wird er dunkel ohne merklich zu schmelzen. In starker HCl oder HNO_3 löst er sich gepulvert langsam zu farbloser Lösung; die geringste Spur höherer Oxyde zeigt sich durch braune Farbe der Lösung an, gegen Flüsse (Borax, Phosphorsalz, Soda) verhält er sich wie reines Manganoxyd. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert er sich, nicht aber unter Wasser.³⁾

Künstliche Darstellung. J. J. Ebelmen⁴⁾ stellte nach seiner Periklas-methode (Zusammenschmelzen von Kalk mit Manganborat) MnO in Kristallen dar. Sainte-Claire H. Deville⁵⁾ reduzierte ein höheres Oxyd im Wasserstoffstrom bei Kirschrotglut und führte kleine Mengen von Chlorwasserstoffgas ein, die unverändert wieder austraten. Er erhielt smaragdgrüne, durchsichtige, stark lichtbrechende, isotrope, an der Luft unveränderliche Oktaeder mit Kantenwinkeln von $70^\circ 32'$. Die Analyse ergab Mn 76,8, O 23,2. A. Gorgeu⁶⁾ schmolz MnCl_2 in Gegenwart von Wasserdampf unter Ausschluß oxydierender Gase bei dunkler Rotglut und erhielt so Oxychlorür. Dieses ging bei genügend langer Einwirkung von Wasserdampf bei Rotglut in MnO über, das sich in grünen, einfachbrechenden Kristallen absetzte. Fr. Doerinckel:⁷⁾ Beim Zusammenschmelzen von MnO und SiO_2 schied sich aus Mn-reichen Schmelzen Manganosit in Kristallen aus.

Bildung und Umbildung. Nach Hj. Sjögren⁸⁾ sind Manganosit und Periklas gleichzeitig mit dem Dolomit, in dem sie vorkommen, gebildet und zwar ist der Manganosit von Mn-reichem, der Periklas von Mn-armem Dolomit begleitet. Kohlensäure Alkalien fällen aus Mn- und Mg-Salzlösungen ein Gemenge von neutralen Carbonaten und Oxyhydraten, deren Mengenverhältnis von Temperatur und Konzentration abhängt. Hj. Sjögren schließt aus den Verhältnissen des natürlichen Vorkommens, daß die Fällung aus verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt sei und die Hydrate bei der späteren Metamorphose zum Teil entwässert wurden.

In der Natur geht Manganosit unter Einwirkung luftthaltigen Wassers in Pyrochroit und weiter in Manganit und Pyrolusit über.

Vorkommen. In Mn-haltigem Dolomit eingesprengt in bohngroßen Partien zu Långban,⁹⁾ Schweden; in mikroskopischen Kriställchen mit Hausmannit, Pyrochroit, Manganspat, Brucit, Periklas, Baryt, Granat, Olivin und Hornblende auf der Mossgrube¹⁰⁾ in Nordmarken, Schweden; dem Erz-

¹⁾ H. Le Chatelier, C. R. **122**, 81 (1896). — R. Abegg, l. c. 716.

²⁾ E. Tiede und E. Birnbräuer, Z. anorg. Chem. **87**, 162 (1914).

³⁾ A. Sjögren, Geol. För. Förh. **4**, 159 (1878); N. JB. Min. etc. 1879, 613.

⁴⁾ J. J. Ebelmen, C. R. **33**, 525 (1851).

⁵⁾ Sainte-Claire H. Deville, ebenda **53**, 201 (1861).

⁶⁾ A. Gorgeu, Ann. chim. phys. **4**, 522 (1885).

⁷⁾ Fr. Doerinckel, Metallurgie **8**, 201–9 (1911); Chem. ZB. **1**, 1795 (1911).

⁸⁾ Hj. Sjögren, Geol. För. Förh. **20**, 25 (1898); Z. Kryst. **32**, 611 (1900); N. JB. Min. etc. **2**, 15 (1899).

⁹⁾ C. W. Blomstrand, ebenda **2**, 179 (1874); **3**, 123 (1876). — A. Sjögren, ebenda **2**, 531 (1875).

¹⁰⁾ A. Sjögren, ebenda **3**, 181 (1876); Z. Kryst. **1**, 383 (1877); N. JB. Min. etc. 1877, 538. — Hj. Sjögren, Z. Kryst. **10**, 149, 150 (1885).

lager selbst fremd, sind diese Mineralien offenbar sekundäre Gangbildungen. In Franklin Furnace,¹⁾ New Jersey, in körnigem Gemenge mit Franklinit und Zinkit (Nur auf einem Museumsstück gefunden.)

Pyrochroit (Manganhydroxyd).

Kristallisiert: Nach G. Flink:²⁾ rhomboedrisch, $a:c = 1:1,40017$; auf Grund von Lauediagrammen nach G. Aminoff:³⁾ ditrigonal skalenoedrisch, $a:c = 1:1,4004$; isomorph mit Brucit.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
δ	—	—	—	—	—	3,2435
MgO	—	3,14	—	2,39	1,33	1,70
CaO	—	1,27	—	0,29	Spur	Spur
MnO	79,77	76,40	75,30	76,56	77,67	77,30
FeO	—	0,01	—	0,47	0,20	0,40
CO ₂	—	3,83*)	—	1,99	1,07	—
H ₂ O	20,23	15,35	20,60	18,57	20,00	20,90
	100,00	100,00	—	100,27	100,27	100,30

*) Aus dem Verlust bestimmt.

1. Theoretische Zusammensetzung; mit Mn 61,80% und O 17,97%.
2. Von Pajsberg (Schweden); anal. L. J. Igelström, Pogg. Ann. **122**, 181 (1864); Öfv. Akad. Handl. Stockh. **21**, 205 (1864).
3. Von der Mossgrube (Schweden); anal. Hj. Sjögren bei A. Sjögren, Geol. För. Förh. **4**, 159 (1878); N. JB. Min. etc. 1879, 613; Z. Kryst. **3**, 204 (1879).
4. Von der Mossgrube, perlgraue Kristalle; anal. L. Stahre bei A. E. Norden-skiöld, Geol. För. Förh. **4**, 163 (1878); N. JB. Min. etc. 1879, 614; Z. Kryst. **3**, 205 (1879).
5. Wie 4., derb in Kugeln.
6. Von Långban (Schweden); anal. R. Mauzelius bei Hj. Sjögren, Geol. För. Förh. **27**, 38 (1905); Z. Kryst. **43**, 634 (1907); N. JB. Min. etc. **1**, 166 (1906).

Formel. MnO · H₂O Manganoxydulhydrat; bei P. v. Groth⁴⁾ Mn(OH)₂ als Manganhydroxyd; bei H. Laspeyres⁵⁾ H₂MnO₂ als Manganomanganat.

Eigenschaften. Kommt in dünnsäuligen bis dicktafeligen Kristallen vor, meist aber blättrig oder fasrig. Auf der Basis, nach der vollkommene Spaltbarkeit vorhanden ist, Perlmutterglanz, sonst Glas- und Seidenglanz. Frische Kristalle farblos, wasserhell, solche von Långban zum Teil bei Tageslicht himmelblau, bei künstlichem Licht fleischrot bis amethystfarben. An der Luft wird Pyrochroit nach wenigen Stunden bläulich, dann braun, endlich schwarz. An frischen Kristallen von Långban war die Dichte 3,2435; schwarze Kristalle von Ljubija und auch von Schweden zeigten Dichte > 3,3.⁶⁾ Auf der Basis

¹⁾ Ch. Palache, Am. Journ. **29**, 177 (1910); Z. Kryst. **47**, 576 (1910).
²⁾ G. Flink, Bihang Sv. Vet. Akad. Handl. **12**, Afd. 2, Nr. 2, 12 (1886); Z. Kryst. **13**, 402 (1888), Material von Nordmarken. Aus dem Flinkschen Winkel $r:c = 58^\circ 15 \frac{1}{2}'$ berechnet sich $a:c = 1:1,3999$.
³⁾ G. Aminoff, Geol. För. Förh. **41**, 408 (1919); Z. Kryst. **56**, 127, 128 (1921).
⁴⁾ P. v. Groth, Chem. Kryst. **1**, 118 (1906).
⁵⁾ H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. **13**, 187 (1876).
⁶⁾ R. Koechlin, Tsch. min. Mit. **35**, 9 (1921).

dreistrahliges Schlagfigur,¹⁾ deren Strahlen senkrecht zu den Basiskanten stehen. Härte zwischen 2 und 3. Optisch einachsig, negativ,²⁾ manchmal zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel und wechselnder Lage der Achsenebene. Doppelbrechung stark, für rotes Licht $\omega = 1,723$, $\varepsilon = 1,681$, Pleochroismus stark, Absorptionsfarbe dunkelbraun, der ordentliche Strahl wird stärker absorbiert.¹⁾

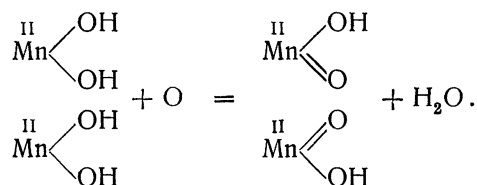
Die Bildungswärme $\text{Mn} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 94\,800 \text{ Cal.}$ (Thomsen). M. Berthelot gibt die Zahl 95 100 Cal. an.³⁾ Die Löslichkeit von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ in Wasser ist noch nicht genau bekannt.

Im Kölbchen wird frisches Material spangrün, dann schmutziggrün, endlich schwarz und gibt bei dunkler Rotglut viel Wasser, bei starkem Glühen CO_2 (wenn infolge Veränderung vorhanden), zuletzt eine schwarze Masse ähnlich dem Manganoxyduloxyd. In HCl leicht löslich zu farbloser Flüssigkeit. Mit konzentrierter Phosphorsäure gekocht, gibt er auf Zusatz von Salpeter eine violette Flüssigkeit, mit Flüssen Mn -Reaktion. Nach dem Glühen reagieren Splitter alkalisch.

Künstliche Darstellung. Nach A. de Schulten⁴⁾ löst man 300 g alkoholisches Ätzkali in 50 g H_2O in geschlossenem Gefäß, durch das ein Strom von Wasserstoff oder Leuchtgas geht, treibt durch Erhitzen zum Kochen die Luft aus, läßt abkühlen und fügt tropfenweise eine frisch gekochte Lösung von 15—17 g $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in 15 ccm H_2O zu und erwärmt bis zur Lösung bei 160° . Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle von $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ab und die Masse erstarrt. Man löst zur Abscheidung der Kristalle in ausgekochtem Wasser in H -Atmosphäre, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet bei gelinder Wärme im H -Strom. Die Kristalle lösen sich leicht in HCl und einer Lösung von Ammoniumchlorür, sind flache, sechsseitige Prismen, leicht rötlich, optisch einachsig, negativ, mit Dichte 3,258 und ergaben MnO 79,65%, H_2O 20,09%.

Bildung und Umbildung. Nach A. Sjögren⁵⁾ waren bei der Gangbildung (Mossgrube) zunächst reduzierende Kräfte tätig und es haben sich Manganosit, Brucit und Calcit zunächst ohne Silicate gebildet. Erst später trat Oxydation und Hydratbildung ein. Die erwähnten Mineralien lieferten das Material für die Bildung des Pyrochroits und Manganspats, wobei ein Teil des Brucits übrig blieb; zuletzt bildete sich der Olivin.

An der Luft wird Pyrochroit rasch schwarz. Nach einer Analyse von R. Mauzelius⁶⁾ nähert sich das Umwandlungsprodukt der chemischen Zusammensetzung des Manganits.



¹⁾ HJ. Sjögren, l. c., S. 37.

²⁾ E. Bertrand, Bull. soc. min. 4, 11 (1881).

³⁾ R. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. IV, 2, 719 (1913).

⁴⁾ A. de Schulten, C. R. 105, 1265 (1887); Bull. soc. min. 10, 326 (1887); Geol. För. Förh. 10, 129 (1888); Z. Kryst. 15, 649 (1889); 17, 429 (1890).

⁵⁾ A. Sjögren, l. c., S. 156.

⁶⁾ R. Mauzelius bei G. Aminoff, l. c., S. 427.

Vorkommen. Hauptsächlich aus Schweden bekannt, wo er an mehreren Orten, immer an Hausmannit gebunden, auftritt, so zu Pajsberg,¹⁾ Wermland mit Magnetit, zu Långban²⁾ in Dolomit und in den Kalkspatklüften im Manganerz mit Blei, Kupfer, Baryt, Pyroaurit, auf der Mossgrube³⁾ in Nordmarken meist blättrige Massen mit Manganosit und dessen Begleitern, spärlich auf der Sjögrube⁴⁾ in Örebro.

Dann zu Prijedor⁵⁾ in Bosnien; schimmernde Drusenhäute winziger, schwarzer Täfelchen auf Limonit und zu Franklin Furnace,⁶⁾ New Jersey mit Willemit, Franklinit, Leukophoenicit und Calcit.

Wiserit.

Das am Gonzen bei Sargans in St. Gallen, Schweiz in Hausmannit vorkommende, von D. F. Wiser⁷⁾ als kohlen-saures Mangan beschriebene Mineral (W. Haidingers Wiserit)⁸⁾ ist nach A. Kenngott⁹⁾ Pyrochroit, der etwas Kohlensäure aufgenommen hat. Das von E. Schweitzer analysierte Material D. F. Wisers war wohl sehr unrein, denn er fand in strahligen Partien 80,15% CaCO₃ und 19,85% MnCO₃ mit etwas FeCO₃, in dichten Partien 64% CaCO₃ und 36% MnCO₃ mit etwas FeCO₃.

Bäckströmit.

Kristallisiert: Rhombisch: $a:b:c = 0,7393:1:0,6918$.¹⁰⁾

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO . . .	1,68	2,31	—	—	—
CaO . . .	0,14		—	—	—
MnO . . .	11,59	—	—	—	—
PbO . . .	0,04	Spur	—	—	—
Mn ₂ O ₃ . . .	77,80*)	8,19**)	8,15**)	8,67**)	8,26**)
Fe ₂ O ₃ . . .	0,14	0,43	—	—	—
Sb ₂ O ₃ . . .	0,07	Spur	—	—	—
H ₂ O + 130°	5,16	8,59	9,05	8,57	8,31
H ₂ O - 130°	3,24	3,54	3,27	3,65	3,94
	99,86				

*) Entsprechender Sauerstoff außer dem Sauerstoff in MnO: 7,87%.
 **) = Sauerstoff außer dem Sauerstoff in MnO.

¹⁾ L. J. Igelström, l. c.
²⁾ A. Sjögren, Geol. För. Förh. **2**, 531 (1875). — G. Flink, Bull. of the geol. Inst. Upsala **5**, 89 (1900); Z. Kryst. **36**, 196 (1902); N. JB. Min. etc. **1**, 359 (1902). — Hj. Sjögren, l. c.
³⁾ A. Sjögren, Geol. För. Förh. **3**, 181 (1876); N. JB. Min. etc. 1877, 539; Z. Kryst. **1**, 383 (1877) und l. c.
⁴⁾ L. J. Igelström, N. JB. Min. etc. **2**, 84 (1888).
⁵⁾ R. Koechlin, l. c.
⁶⁾ W. T. Roepper bei E. S. Dana, Syst. of Min. 1892, 253.
⁷⁾ D. F. Wiser, N. JB. Min. etc. 1842, 510.
⁸⁾ W. Haidinger, Handb. d. best. Min. 1845, 493.
⁹⁾ A. Kenngott, Min. Forsch. 1862—65, 121; Die Minerale der Schweiz 1866, 294; N. JB. Min. etc. 1866, 440.
¹⁰⁾ G. Aminoff, Geol. För. Förh. **41**, 481 (1919).

Das Mineral wurde mit konzentriertem HCl destilliert, das freigewordene Chlor in Jodkaliumlösung aufgenommen, welche mit Hyposulfit titriert wurde; anal. R. Mauzélius bei G. Aminoff (l. c. S. 475), der das Mineral beschrieben und benannt hat.

1.—4. Oxydierte Kristalle von Bäckströmit von Långban.

5. Oxydierte Kristalle von Pyrochroit von Långban.

Die Zusammensetzung nähert sich der des Manganits, obwohl immer zweiwertiges Mn vorhanden ist. Die Zusammensetzung des Bäckströmits und des Pyrochroits in umgewandeltem Zustande ist unzweifelhaft die gleiche. G. Aminoff nimmt deshalb an, daß die beiden Mineralien auch im frischen Zustande die gleiche Zusammensetzung haben, daß sie also verschiedene Modifikationen der gleichen Substanz sind.

Die **Formel** ist daher $Mn(OH)_2$.

Auch von $Ca(OH)_2$ wurde eine hexagonale¹⁾ und eine rhombische²⁾ Modifikation an künstlichen Kristallen beobachtet. $Zn(OH)_2$ ist in rhombischen Kristallen³⁾ dargestellt worden. Eine Isomorphie zwischen Bäckströmit und $Zn(OH)_2$ läßt sich aber nicht mit Sicherheit nachweisen.

Eigenschaften. Bäckströmit in oxydiertem Zustande ist schwarz. Gut ausgebildete Kristalle 1—6 mm lang; die gewöhnlich vorkommenden 2—3 cm langen meist ohne Endausbildung. Oft orientiert mit Pyrochroitkristallen überwachsen, wobei (0001) des Pyrochroits parallel (010) des Bäckströmits ist. Spaltbarkeit oder Absonderung wahrscheinlich nach (010), aber oft nicht wahrnehmbar (infolge Umwandlung der Substanz?).

Bildung. Röntgenaufnahmen von Spaltblättchen ergaben in allen Einzelheiten das Diagramm des Pyrochroits auf (0001). G. Aminoff erklärt sich diese überraschende Erscheinung durch die Annahme, daß aus der Lösung zuerst die rhombische Modifikation sich ausscheidet, die beim Fortschreiten des Kristallisationsprozesses instabil wird und die Pyrochroitstruktur annimmt, worauf sich $Mn(OH)_2$ als Pyrochroit ausscheidet.

Vorkommen. Der Bäckströmit kommt zu Långban in Schweden in den sogenannten Kalkspatklüften vor und zwar in der von G. Aminoff⁴⁾ aufgestellten Blei-Pyrochroit-Assoziation, in der sich außer den beiden genannten Mineralien noch Serpentin, Baryt, Calcit, Allaktit, Manganocalcit, Fluorit, Tilasit, Hämatit, Manganit, Sphenomanganit, Hausmannit und Kupfer finden.

II. Stufe des Oxydes.

Das wasserfreie Manganoxyd Mn_2O_3 scheint in der Natur nicht vorzukommen. Der Braunit, der früher als Oxyd des Mangans aufgefaßt wurde, gilt heute wohl ziemlich allgemein als salzartige Verbindung.

Manganit.

Synonyma: Graumanganerz, Braunmanganerz, Prismatoidisches Manganerz, Glanzmanganerz, Acerdèse.

Kristallisiert: Rhombisch, $a:b:c = 0,8441:1:0,5448$, isomorph mit Goethit und Diaspor.

¹⁾ O. Lüdecke, Z. Kryst. **11**, 255 (1886) und E. Weinschenk, ZB. Min. etc. 1905, 587.

²⁾ S. Glinka, Bull. soc. min. **10**, 63 (1887).

³⁾ J. Nicklès, Ann. chim. phys. [3] **22**, 31 (1848). — J. Morel, Bull. soc. min. **15**, 9 (1892). — A. Cornu, Bull. soc. chim. **5**, 64 (1863).

⁴⁾ G. Aminoff, Geol. För. Förh. **40**, 535—546 (1918).

Das Beugungsbild,¹⁾ erzeugt an Kristallen von Ilefeld, entspricht der Symmetrie, nur treten statt der Flecken lange, strahlig sich ausbreitende Bänder auf, wahrscheinlich infolge faserigen Wachstums.

Die Hemiedrie der Substanz, die von W. v. Haidinger²⁾ und K. Busz³⁾ beobachtet, von P. v. Groth⁴⁾ und anderen aber bezweifelt wurde und für deren Annahme die Ätzversuche von R. Koechlin⁵⁾ keine Anhaltspunkte boten, erscheint nun durch das Auftreten des sogenannten „Sphenomanganits“⁶⁾ doch sehr wahrscheinlich.

Analysen (chronologisch geordnet).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
δ . . .	—	—	—	—	—	—	4,336
O . . .	9,09	3,00	3,51	3,40	3,05	8,98	3,23
MnO . . .	80,68	—	—	—	—	80,92	—
Mn ₃ O ₄ . . .	(86,74)	87,00	86,41	87,10	86,85	—	86,55
H ₂ O . . .	10,23	10,00	10,08	9,50	10,10	10,10	10,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00*)

*) Die Summe ist 99,90; ein Druck- oder Rechenfehler.

1. Theoretische Zusammensetzung oder anders ausgedrückt:

Mn ₂ O ₃	89,77	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn}_3\text{O}_4 \\ \text{O} \end{array} \right.$	86,74	$\left\{ \begin{array}{l} \text{MnO} \\ \text{MnO}_2 \end{array} \right.$	40,34	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn} \\ \text{O} \end{array} \right.$	62,50
			3,03		49,43		27,27

2. Von Udenäs, Westgothland, Schweden, kristallisiert; anal. A. Arfvedson bei J. J. Berzelius, Schweigg. Journ. **26**, 263 (1819).

3. Von Udenäs, strahlig; anal. A. Arfvedson, Schweigg. Journ. **42**, 209 (1824).

4. Von Ilefeld, Harz; anal. L. Gmelin, C. K. v. Leonhard, Z. f. Min. **1**, 472 (1825), Anm.

5. Von Ilefeld, Kristalle; anal. E. Turner, Edinb. Trans. **11**, 142 (1827); Pogg. Ann. **14**, 220 (1828).

6. Von ebenda, daselbst, bei heftiger Rotglühhitze im Wasserstoffstrom.

7. Von Warwick, reine, kristalline Bruchstücke; anal. E. Turner, Phil. Mag. **5**, 255 (1829).

	8.	9.	10.	11.	12.	13.
δ	—	> 3,5	4,335	—	—	—
O	—	—	9,14	—	—	10,10
MgO . . .	—	—	—	—	1,51	—
CaO . . .	Spur	—	—	—	0,62	0,70 ††)
MnO . . .	—	—	80,27	—	—	79,90
Mn ₂ O ₃ . . .	86,03	84,20*)	—	86,81	88,51	—
Fe ₂ O ₃ . . .	0,92	1,70	—	2,05***)	0,23	—
SiO ₂ . . .	1,32	Spur	—	1,14†)	—	—
H ₂ O . . .	10,72	13,40**)	10,40	10,00	9,83	9,40
	98,99	99,30	99,81	100,00	100,70	100,10

*) Wahrscheinlich Mn₃O₄. **) Ob nicht H₂O + O? ***) Fe₂O₃, BaO und Verlust.

†) Gangart. ††) Fremde Basen.

¹⁾ H. Haga u. F. M. Jaeger, Versl. Akad. Vet. Amsterdam **24**, 1612 (1916); N. JB. Min. etc. 1918, 242.

²⁾ W. v. Haidinger, Trans. Roy. Soc. Edinb. **11**, 122 (1827); Pogg. Ann. **14**, 199 (1828).

³⁾ K. Busz, Z. Kryst. **15**, 624 (1889).

⁴⁾ P. v. Groth, Min. Samml. Straßburg 1878, 79.

⁵⁾ R. Koechlin, Tsch. min. Mit. **9**, 24 (1887).

⁶⁾ G. Flink, Geol. För. Förh. **41**, 329 (1919).

8. Quellenabsatz in der „Russischen Krone“ in Karlsbad, stellenweise eine dichte, homogene Masse bildend; anal. C. M. Kersten, in C. J. B. Karsten u. H. v. Dechens Archiv **19**, 754 (1845); N. JB. Min. etc. 1846, 229.

9. Von Huelva, Spanien, dichte schwarze Masse mit braunschwarzem Strich in Nieren und Stalaktiten; bei V. Sevoz u. J. Breuilhs, Bull. soc. de l'Ind. min. **6**, 29 (1860); Revue geol. Paris 1860, 57.

10. Von Ilefeld, Harz, Kristalle; anal. C. F. Rammelsberg; Pogg. Ann. **124**, 524 (1865); Min.-Chem. 1875, 183.

11. Von Cheverie, Nova Scotia, derb kristallinisch, dunkelgrau; anal. H. How, Phil. Mag. **31**, 166 (1866).

12. Von Långbanshyttan, Schweden, derb, aus Manganosit entstanden; anal. C. W. Blomstrand, Geol. Förh. **2**, 183 (1874).

13. Von Ilefeld, Kristallgruppen; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. min. **11**, 196 (1888); Z. Kryst. **18**, 517 (1891).

	14.	15.	16.	17.	18.	19.
δ	—	4,34	—	4,39	—	—
Alkalien . . .	0,30	0,20	0,15	0,25	—	—
O	9,25	9,40	9,15	10,15	26,35	27,25
CaO	0,10	0,20	Spur	0,15	0,58**)	—
MnO	79,40	79,35	79,90	80,05	60,29***)	62,36***)
PbO, CuO . . .	0,10	0,10	0,10	0,05	—	—
BaO	0,15	0,30	—	—	2,98†)	—
Al ₂ O ₃ *) . . .	0,35	0,25	0,30	0,25	0,06††)	—
SiO ₂	0,25	0,45	0,15	0,05	—	—
H ₂ O	10,40	10,10	10,45	9,40	10,04	10,39
	100,30	100,35	100,20	100,35	100,30	100,00

*) Mit Spur Fe₂O₃.

**) CaCO₃, BaCO₃.

***) Mn.

†) MgCO₃.

††) Hygroskopisches Wasser.

14.—17. Von Ilefeld, Harz, Kristalle; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. min. **16**, 134 (1893); Bull. soc. chim. **3**, 650 (1893); Z. Kryst. **25**, 313 (1896).

18. Von Lucy Mine, Negaunee, Michigan, Kristalle; anal. H. Schlundt bei W. H. Hobbs, Am. Journ. **50**, 125 (1895). (O ist gerechnet).

19. Dieselbe Analyse nach Abzug der Carbonate.

	20.	21.		22.
Mn ₂ O ₃ . . .	83,33	86,9	MnO(OH) . . .	84,79
Fe ₂ O ₃ . . .	6,16*)	2,2	MnO ₂	8,45
H ₂ O	10,00	10,7	Unlös.	6,65
	99,49	99,8		99,89

*) Fe₂O₃ + Al₂O₃.

20. Von Unionvale, Dutchess Co. New York, Geoden in Hämatit, rhombische Prismen, stahlgrau, metallglänzend; bei L. C. Beck, Min. of New York 1842, 406.

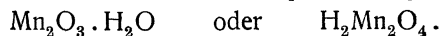
21. Von Tam-Dao, Vinh-Yen, Tonkin, Kristalle aus Höhlungen in Limonit; bei G. Dupouy, Etudes minér. sur l'Indochine Francaise 1913, 122.

22. Von Trhonic bei Ingowitz; Mähren; anal. F. Kovář, Z. f. chem. Ind., Prag, 1901, 155—159; Z. Kryst. **37**, 500 (1903).

Zusammenstellung der Analysennummern nach den Fundorten: Deutschland: Ilefeld 4—6, 10, 13—17; Böhmen: Karlsbad 8; Mähren: Trhonic 22; Spanien: Huelva 9; England: Warwick 7; Schweden: Långban 12; Undenäs 2,3; Tonkin 21; Nord-Amerika: Michigan 18, 19; New York 20; Nova Scotia 11.

Formel und Konstitution.

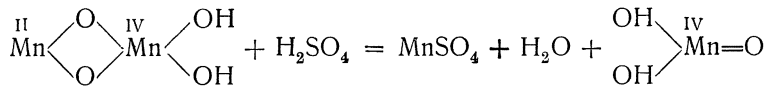
Der Manganit gilt heute noch ziemlich allgemein als Hydrat des Mangan-sesquioxyds und seine Formel wird dementsprechend geschrieben:



P. v. Groth¹⁾ leitet ihn von dem Hydroxyd des dreiwertigen Mangans durch Abspaltung eines H₂O ab und schreibt Mn(OH)₃—H₂O=MnO.OH. Bei Untersuchung des Absorptionsspektrums im Infrarot zeigt der Manganit nach W. C. Coblentz²⁾ keine Wasserbande, enthält also Hydroxyl (Konstitutionswasser).

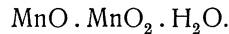
C. F. Rammelsberg³⁾ fand, daß der natürliche Manganit im Gegensatz zu Braunit und Hausmannit durch konzentrierte HNO₃ nicht zersetzt werde und schließt daraus, daß er das Sesquioxyd enthalte, wofür auch die Isomorphie mit Goethit und Diaspor spräche.

Dagegen fand Br. Franke,⁴⁾ daß künstlich dargestelltes, kristallinisches Manganoxydhydrat mit verdünnten Säuren in Oxydulsalz und manganige Säure nach folgender Gleichung zerfällt:

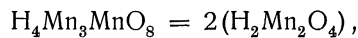


und er glaubt deshalb, dem Manganit die obige Konstitution zuschreiben zu sollen.

Ebenso fand A. Gorgeu,⁵⁾ daß HNO₃ das sehr fein gepulverte Mineral beim Kochen nach und nach zerlegt, MnO wegnimmt und die Hälfte des Mn als Hydrat der manganigen Säure zurückbleibt; er schreibt deshalb die Formel:



Endlich leitet ihn H. Laspeyres⁶⁾ von einer Säure H₁₀MnO₃ (abgeleitet von der von ihm angenommenen normalen Mangansäure H₂MnO₄ mit angelagerten 4H₂O) ab und schreibt seine Formel:



worin nur zweiwertiges Mn angenommen wird.

Eigenschaften.

Kristalle meist langsäulig flächenarm, manchmal kurzsäulig flächenreich, oft Zwillinge nach (011); auch stenglig, strahlig, fasrig, selten körnig. Stahlgrau bis eisenschwarz, braunschwarz; unvollkommen metallglänzend, undurchsichtig, nur in feinsten Splittern braundurchsichtig; Strich von frischem Material dunkelbrann, ausgerieben rötlichbraun mit einem Stich ins Grau.

Vollkommen spaltbar nach (010), die Spaltflächen infolge hypoparallelen Wachstums meist etwas geknickt,⁷⁾ weniger vollkommen spaltbar nach (110) und (001), spröde, Härte über 3 bis 4, Dichte 4,2—4,39; in Natronsalpeter eingebettete Kristalle erfahren bei Drucken oberhalb 4300 kg/qcm Translation⁸⁾ längs (010) und zwar parallel \hat{c} . Es ist also $T = (010)$, $t = (001)$. Die Ritzbarkeit mit Stahlnadeln ist nur eine geringe.

¹⁾ P. v. Groth, Chem. Kryst. **1**, 115 (1906).

²⁾ W. C. Coblentz, Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik **3**, 397 (1907); Cem. ZB. **1**, 604 (1907).

³⁾ C. F. Rammelsberg, Sitzber. Berliner Ak. **1**, 97 (1885).

⁴⁾ Br. Franke, Journ. prakt. Chem. **36**, 463 (1887).

⁵⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. min. **16**, 136 (1893).

⁶⁾ H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. **13**, 186 (1876).

⁷⁾ R. Koechlin, l. c. 26.

⁸⁾ O. Mügge, ZB. Min. etc. 1922, 1.

Pleochroitisch, rotbraun–gelbbraun, parallel c etwas dunkler als senkrecht dazu (R. Koechlin, O. Mügge.)¹⁾ Doppelbrechung sehr stark.²⁾ Auslöschung auf Spaltblättchen manchmal schief zu c bis 4° ; für monokline Symmetrie spricht auch deutliche Dispersion der Auslöschungsrichtung; die Abweichung kann allerdings auch auf Überlagerung hypoparalleler Individuen beruhen (O. Mügge, l. c.). Auf Platten parallel (010) ist für lange Wellen der Schwächungskoeffizient a :³⁾

λ	0,5—4,0	1,6—4,0	4,0—40	15—40 μ
a	15	14	56	78

das Reflexionsvermögen r im Mittel 0,25. Die beobachtete Absorption ist 200 mal größer als die Maxwell'sche Berechnung aus der Leitfähigkeit $\sigma_1 = \frac{1}{2 \cdot 10^6}$ ergibt (σ_1 ist die elektrische Leitfähigkeit eines Körpers im Vergleich zu der des Quecksilbers). Nach E. S. Larsen⁴⁾ ist für Li-Licht $n_\alpha = 2,24$, $n_\beta = 2,24$, $n_\gamma = 2,53$, der Achsenwinkel klein, $\rho > \nu$ (?) sehr stark, $Y = b$, $Z = c$, optisch positiv.

Die spezifische Wärme zwischen 20° und 52° ist 0,176.⁵⁾ Nichtleiter der Elektrizität, wenn er nicht mit Pyrolusit vermengt ist.⁶⁾

In konzentrierter HCl unter Cl-Entwicklung löslich; die braune Lösung gibt beim Erwärmen Chlor ab und entfärbt sich. Bei kurzer Einwirkung heißer, wenig verdünnter HCl entstehen Ätzfiguren (R. Koechlin, l. c.).

Konzentrierte H_2SO_4 ⁷⁾ löst nur wenig und färbt sich gar nicht oder nur schwach rot, verdünnte färbt sich gar nicht (K. Thaddeef), Verhalten zu HNO_3 siehe oben bei „Formel“. Wird nach H. Bolton⁸⁾ durch Citronensäure zersetzt aber weniger als Pyrolusit.

Vor dem Lötrohr unschmelzbar, gibt im Kölbchen über 200° Wasser, bei Weißglut auch etwas Sauerstoff. Mit Flüssen, sowie Soda Manganreaktion.

Künstliche Darstellung. In einem Ofen, wo durch Calcination von Kreide mit Rückständen der Chlorfabrikation ($MnCl_2$ und etwas $FeCl_2$) $CaCl_2$ dargestellt wurde, fanden sich an Stellen, wo die Masse der Temperatur eines oxydierenden Feuers ausgesetzt war, in Höhlungen des $CaCl_2$ schwarze Kristalle von der Zusammensetzung Mn_3O_4 ,⁹⁾ die nach A. Des Cloizeaux¹⁰⁾ die Form des Manganiits zeigten; es waren Pseudomorphosen von Hausmannit nach Manganit entstanden.

Wenn man nach Br. Franke¹¹⁾ $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$ oder ein ähnliches Doppelsalz in Sodalösung einträgt, scheidet sich ein brauner, kristallinischer Körper aus, dessen Kristalle unter der Lupe halbmattglänzende, stahlgraue Flächen zeigen. Die Analyse der Masse ergab MnO 80,49, O 9,39, 9,30.

¹⁾ O. Mügge, ZB. Min. etc. 1922, 1.

²⁾ J. Königsberger, ZB. Min. etc. 1908, 601.

³⁾ J. Königsberger, Phys. Z. 4, 495 (1903); Z. Kryst. 41, 312 (1906).

⁴⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. 679, 238 (1921).

⁵⁾ H. Kopp, Ann. d. Chem., Suppl.-Bd. 3, 290 (1864/65); Jber. Fortschr. Chem. 1864, 52.

⁶⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 11, 455 (1897).

⁷⁾ F. Naumann-F. Zirkel, Elem. d. Min. 1901, 497. — K. Thaddeef, Z. Kryst. 20, 351 (1892).

⁸⁾ H. Bolton, Ann. New York Acad. 1, 158 (1879).

⁹⁾ F. Kuhlmann, C. R. 52, 1283 (1861).

¹⁰⁾ A. Des Cloizeaux, ebenda 1323.

¹¹⁾ Br. Franke, l. c.

Umwandlung. In der Natur findet sich der Manganit in Pyrolusit, Hausmannit und Braunit umgewandelt, andererseits in Pseudomorphosen nach Calcit.¹⁾ Beim Erhitzen an der Luft bei 270—310° geht er nach A. Gorgeu²⁾ in Pyrolusit über.

Das **Vorkommen** hat für die häufiger auftretenden Manganerze so viel Ähnliches und Gemeinschaftliches, daß bei einer gesonderten Besprechung für jedes einzelne dieser Mineralien vielfache Wiederholungen eintreten müßten. Es soll daher für diese Glieder der Gruppe am Schlusse gemeinschaftlich behandelt werden.

Newkirkit (Neukirchit) nannte Th. Thomson³⁾ ein angeblich aus Neukirchen im Elsaß stammendes Mineral, das in schwarzen, metallglänzenden Nadeln, die unter dem Mikroskop als quadratische Prismen erschienen, Krusten auf Roteisen bildete. Härte 3—3,5, Dichte 3,824. Nach einer Analyse von W. Muir:

MnO ₂	56,30
Fe ₂ O ₃	40,35
H ₂ O	6,70
		103,35

Nach W. G. Lettsom⁴⁾ nur Manganit. A. Lacroix⁵⁾ konnte im Elsaß kein Neukirchen auffinden und alle von ihm in Sammlungen beobachteten Stücke von „Newkirkit“ waren Manganit.

Sphenomanganit.

Provisorischer Name bis zur Feststellung der etwaigen Identität mit Manganit.

Kristallisiert: Rhombisch-bisphenoidisch.
Achsenverhältnis wie beim Manganit.

Die Hemiedrie ist durch das regelmäßige Auftreten der Form *n* (121) als Rechtssphenoid festgestellt.

Analysen.

1.		2.	
O	8,76	MgO	0,6
MgO	0,87	MnO	8,1
CaO	Spur	BaO	1,6
MnO	79,60	Mn ₂ O ₃	81,1
PbO	0,10	Fe ₂ O ₃	0,7
Fe ₂ O ₃	0,35	H ₂ O	7,3
Sb ₂ O ₃	0,25		99,4
SiO ₂	0,11		
H ₂ O	10,16		
	100,20		

1. Von Långban, Schweden, 0,46 g Kristalle vom Typ. 7; anal. R. Mauzelius bei G. Flink, Geol. För. Förh. **41**, 335 (1919).

¹⁾ R. Blum, Pseudom. 1843, 169, 170, 261; 4. Nachtr. 1879, 88.

²⁾ A. Gorgeu, C. R. **106**, 1101 (1888); Bull. soc. min. **11**, 196 (1888).

³⁾ Th. Thomson, Outlines of Min. etc. **1**, 509 (1836).

⁴⁾ Bei E. S. Dana, System of Min. 1892, 249.

⁵⁾ A. Lacroix, Min. d. France **3**, 353, 356 (1901).

2. Ebenda, 0,062 g Kristalle vom Typ. 6; anal. wie oben.

Bei beiden Analysen verlor das lufttrockene Material bei 110° nichts an Gewicht. Daß die beiden Analysen nicht genau übereinstimmen, führt G. Flink auf die winzige Menge der verarbeiteten Substanz zurück.

Formel wie bei Manganit $Mn_2O_3 \cdot H_2O$.

Eigenschaften. Die sehr kleinen Kristalle zeigen verschiedene Tracht; darunter sind auch solche die keine Pyramiden zeigen, bei denen die Hemiedrie infolgedessen nicht zum Ausdruck kommt. Meist stahlgrau, die vom Typ. 7 eisenschwarz; Dichte für diese Kristalle 4,29.

Vorkommen zu Långban in Schweden auf den sogenannten Kalkspatklüften. Die Paragenese ist beim Bäckströmit schon angegeben.

III. Stufe des Dioxydes.

Polianit.

Synonym: Lichtes Graumanganerz.

Kristallisiert: Tetragonal: $a:c = 1:0,66467$ (E. S. Dana,¹⁾

$a:c = 1:0,6621$ (A. Rosati u. H. Steinmetz,²⁾,

isomorph mit Kassiterit, Plattnerit, Rutil, Zirkon.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
δ	—	4,88	5,026	4,992	5,03	5,08	4,80
K ₂ O, Na ₂ O	—	—	—	—	—	0,20	—
O	18,39	18,21	18,69	18,16	17,55	17,75	—
MgO	—	—	—	—	0,05	0,05	0,25
CaO	—	—	—	—	0,35	0,25	0,61
MnO	81,61	81,18*)	80,82	80,81	79,20	80,35	2,69
PbO, CuO	—	—	—	—	0,10	0,05	—
BaO	—	—	—	—	Spur	—	—
Al ₂ O ₃	—	} 0,16	—	} 0,16	} 0,35	} 0,35	} 0,70
Fe ₂ O ₃	—		—				
CO ₂	—	—	—	—	Spur	0,10	Spur
SiO ₂	—	—	—	0,36	0,25†)	0,30†)	0,80
MnO ₂	—	—	—	—	(98,64)	(98,37)	92,55
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0,05	Spur	0,07
H ₂ O	—	0,32	—	0,28	0,05	0,35	0,73††)
Unlöslich	—	0,13**)	—	0,16	1,75	0,25	—
	100,00	100,00	99,51	99,93	99,70	100,00	100,00
Glühverlust	—	12,43	—	12,44	12,44	—	—

*) Gefunden war Mn₃O₄ 87,274; O 12,111. **) Quarz.

†) SO₃. ††) Aus der Differenz.

1. Theoretische Zusammensetzung; mit Mn 63,22%, O 36,78%.

2. Von der Maria-Theresiazeeche bei Platten; anal. K. T. Plattner bei A. Breithaupt, Pogg. Ann. **61**, 194 (1844).

¹⁾ E. S. Dana, Am. Journ. **35**, 243 (1888).

²⁾ A. Rosati u. H. Steinmetz, Z. Kryst. **53**, 394 (1914).

3. Von Platten, hart, kristallisiert; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **124**, 524 (1865).

4. Von Platten, kristallisiert; anal. S. L. Penfield bei E. S. Dana, l. c., S. 247; Z. Kryst. **14**, 171 (1888).

5. u. 6. Von Platten; 5. Kristallinisch, 6. kristallisiert, Härte 6,5; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. min. **16**, 100 (1893).

7. Von Bikonhalli Deposit (bekannt als Nortons Block) Shimoga Distr. Mysore, Indien, Härte 6,5; wahrscheinlich gemengt mit Braunit; die Identität mit Polianit ist nicht vollkommen sicher; anal. Cl. Fawcitt bei L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India **37**, 78 (1909).

Formel. MnO_2 .

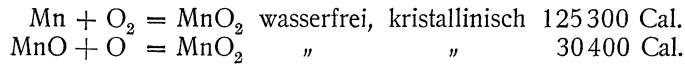
H. Laspeyres¹⁾ schreibt die Formel $Mn.MnO_4$, faßt den Polianit als Manganat auf, abgeleitet von der normalen Mangansäure H_2MnO_4 .

Die Annahme, daß der Polianit ein Manganat sei, steht nach F. Beijerinck²⁾ in Widerspruch mit seiner elektrischen Leitfähigkeit, die in diesem Falle erheblich geringer sein müßte.

Eigenschaften. Die seltenen Kristalle sind 1—1,5 mm groß und bilden Kristallstöcke, die Manganitform zeigen; oft verzwilligt nach (301) und (302).³⁾ Nach A. Breithaupt⁴⁾ auch körnig, selten stenglig und selten frisch! Lichtstahlgrau mit hohem Glanz, Strich schwarz, ausgerieben grau mit deutlich rötlichbraunem Stich, aber weniger rotreich als Manganit.⁵⁾ Härte bis gegen 7; Dichte 4,84—5,08.

Leiter der Elektrizität, aber weit geringer als Pyrolusit.²⁾ Die magnetische Empfindlichkeit des pulvrigen Dioxys (ob des natürlichen?) ist bei $17^\circ + 27,4 \cdot 10^{-6}$.⁶⁾

Die Bildungswärme wurde von M. Berthelot aus Messungen von H. Le Chatelier berechnet:⁷⁾



W. G. Mixer⁸⁾ berechnete hingegen 119600 Cal.

Die spezifische Wärme von (künstlichem) MnO_2 für niedere Temperaturen ist nach A. S. Russel:⁹⁾

Zwischen	Mittlere absolute Temp.	Mittlere spez. Wärme	Mol.-Wärme gef.	ber.
-78° und -188°	140°	0,0978	8,50	8,09
0° „ $-78,2^\circ$	234°	0,1407	12,23	12,43
$+48,3^\circ$ „ $+2,4^\circ$	298°	0,1642	14,27	14,01

Über das Verhalten des natürlichen und künstlichen MnO_2 beim Erhitzen liegen eine Anzahl Angaben vor, die teils unbestimmt, teils widersprechend sind.¹⁰⁾

¹⁾ H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. **13**, 182 (1876).

²⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. **11**, 443, 448 (1897).

³⁾ A. Rosati u. H. Steinmetz, l. c.

⁴⁾ A. Breithaupt, l. c., S. 191 und Handb. d. Min. **3**, 850 (1847).

⁵⁾ J. L. C. Schroeder van der Kolk, ZB. Min. etc. 1901, 80; Z. Kryst. **37**, 654 (1903).

⁶⁾ R. Abegg, Handb. anorg. Chem. IV, 2, 818 (1913).

⁷⁾ R. Abegg, l. c.

⁸⁾ R. Abegg, l. c.

⁹⁾ A. S. Russel, Phys. Z. **13**, 59 (1912). — R. Abegg, l. c.

¹⁰⁾ R. Abegg, l. c.

Vor dem Lötrohr ist er unschmelzbar, wird aber braun; auf Kohle und im Kölbchen gibt er Sauerstoff ab. Mit Flüssigkeiten Manganreaktion. In HCl unter Cl-Entwicklung löslich. Kochende H_2SO_4 wird von ihm nicht gefärbt.¹⁾

Künstliche Darstellung. Durch vorsichtiges, langdauerndes Erhitzen von Mangannitrat auf 155—162° erhielt A. Gorgeu²⁾ Kristalle von MnO_2 , die sich nach A. Des Cloizeaux in nichts von dem natürlichen Polianit unterscheiden. Bei Zusatz von Kaliumchlorat zu heißer Lösung von Mangannitrat in konzentrierter HNO_3 erhielt J. B. Hannay³⁾ mikroskopische, stahlgraue, in dünnen Schichten purpurrot durchscheinende Täfelchen, Dichte 4,935.

Bildung. Der kristallisierte Polianit, bisher nur von Platten und zwar von der Grube Maria Theresia am Hirschberge bekannt, scheint eine lokal beschränkte Bildung zu sein. Im allgemeinen findet man in Platten den ursprünglichen Manganit in Pyrolusit verwandelt; vielleicht nur an einer Stelle kam es zur Polianitbildung, die, wie Beobachtungen an Stücken von Platten nahelegen, von Manganit ausgehend, über Pyrolusit gegangen sein dürfte. Pseudomorphosen von Pyrolusit nach dem typischen Plattener Polianit kennt man hingegen nicht.

A. Breithaupt⁴⁾ beschreibt den Polianit als rhombisch; da er angibt, daß er seine Messungen an frischen Kristallen gemacht habe, so muß man annehmen, daß diese die bezeichnendste Eigenschaft des Polianits, die große Härte besessen haben. Die rhombische Form, die A. Breithaupt für den Polianit angibt, findet sich häufig am Pyrolusit, weshalb die Meinung entstanden ist, daß der Polianit sich in Pyrolusit umwandle. Der Polianit ist inzwischen durch E. S. Dana (l. c.) als tetragonal erwiesen worden. A. Breithaupt hat also keine echten Polianitkristalle gemessen. Wenn aber die von A. Breithaupt gemessenen Kristalle wirklich aus Polianitsubstanz bestanden, so muß man annehmen, daß es Pseudomorphosen von Polianit nach Pyrolusit waren.

Derber, kristallinischer Polianit wird von vielen Orten angegeben, fast stets aber mit dem Zusatz: „zu Pyrolusit verändert“. Diese Vorkommen, die wohl unter der falschen Voraussetzung, daß der Polianit rhombisch sei, angegeben worden sind, kommen für den Polianit nicht in Betracht, sie gehören dem Pyrolusit an. Die wenigen Fälle, in denen frischer, harter Polianit angegeben wird, müßten untersucht werden. Mir ist frischer, derber Polianit noch nicht untergekommen.

Pyrolusit.

Synonyma: Prismatisches Manganerz, Graubraunstein z. T., Weichmanganerz, Braunstein (im engeren Sinne).

Das Wesen des Pyrolusits ist heute noch nicht vollständig klargelegt. Seit den Veröffentlichungen A. Breithaupts⁵⁾ wurde allgemein angenommen, daß der Pyrolusit keine selbständige Form besitze, daß er ein Mineral von

¹⁾ K. Thaddeef, Z. Kryst. **20**, 350 (1892).

²⁾ A. Gorgeu, C. R. **88**, 796 (1879); Z. Kryst. **4**, 408 (1880).

³⁾ J. B. Hannay, Journ. chem. Soc. **33**, 269 (1878). — C. Hintze, Handb. Min. **1**, 1724 (1904).

⁴⁾ A. Breithaupt, l. c., S. 191.

⁵⁾ A. Breithaupt, Pogg. Ann. **61**, 187—200 (1844) und Handb. d. Min. **3**, 850 (1847).

ausschließlich sekundärer Bildung sei, einerseits durch Wasserabgabe aus Manganit, andererseits durch Wasseraufnahme aus Polianit hervorgegangen.

Tatsächlich hat der Pyrolusit, ob er nun Manganitform oder A. Breithaupt's Polianitform zeigt, den Charakter eines zersetzten Minerals: er ist morsch, er zerfällt bei Berührung sehr leicht in Blätter und Fasern. Über den die Manganitform zeigenden Pyrolusit herrscht kein Zweifel. Die anderen Pyrolusitkristalle, die auch rhombisch sind, können, wie bei der Besprechung des Polianits gezeigt wurde, nicht Pseudomorphosen nach Polianit sein, da dieser tetragonal kristallisiert. Man wird wohl annehmen können, daß ihre Form einem Ur-Pyrolusit angehört, den man nicht kennt, dessen Zusammensetzung aber wahrscheinlich nicht sehr von der des jetzigen Pyrolusits verschieden war. Unter dieser Voraussetzung:

Kristallisiert: Rhombisch (für den Ur-Pyrolusit) mit einem Prismenwinkel von $92^{\circ} 52'$; genauer sind die Krystalle noch nicht untersucht.

Analysen.

(Hauptsächlich chronologisch geordnet.)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
O	11,50	9,00	8,70	14,58	11,09	11,43
CuO	Spur	—	—	—	0,15	0,14
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	0,76	0,91
Fe ₂ O ₃	1,00	2,00	1,00	—	0,21	0,14
Mn ₃ O ₄	82,30	75,00	64,00	83,56	82,50	83,44
H ₂ O	1,20	1,00	1,10	1,86	1,66	0,75
CaCO ₃	—	9,00	24,00	—	0,66 **)	2,31 **)
Unlöslich	4,00	4,00	1,20	—	2,21 ***)	0,88 ***)
	100,00	100,00	100,00	100,00	99,24	100,00
Mn ₃ O ₄	86,64 *)	88,24 *)	86,72 *)			
O	12,10	10,58	11,79			
H ₂ O	1,26	1,18	1,49			

*) Nach Abzug von Fe₂O₃, Calcit und Unlöslichem auf 100 berechnet.

***) BaCO₃. ***) Quarz.

1. Von Krettenich bei Saarbrücken, schwärzlichgrau, wirrstrahlig, Strich schwarz; anal. P. Berthier, Ann. chim. phys. **20**, 346 (1822).

2. Von Insel Timor, amorph dicht, grauschwarz, Strich schwarz, gemengt mit Calcit und Eisenocker; anal. wie oben.

3. Von Calvéron, Dep. Aude, körnig, grauschwarz, gemengt mit Calcit; anal. wie oben.

4. Von Udenäs, Westgothland (Schweden), dicht, Strich schwarz; anal. A. Arfvedson, Schweigg. Journ. **42**, 212 (1824). A. Arfvedson meint, daß bei der Analyse ein Fehler unterlaufen sei.

5. Von Krettenich, strahlig, stahlgrau, weich; anal. L. Gmelin, Z. f. Min. **2**, 75 (1825).

6. Von ebenda, strahlig, grauschwarz, abfärbend; anal. wie oben.

	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
δ	4,94	4,819	—	—	—	4,81	—
O . .	17,80	17,59	11,50	11,65	—	—	—
MnO .	80,04*)	79,63**)	84,40†)	86,00†)	—	—	—
BaO .	0,53	0,66	Spur ††)	Spur ††)	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	0,54	0,40	0,5	1,0	—
MnO ₂	—	—	—	—	97,9	96,9	97,04
H ₂ O .	1,12	1,57	1,10	1,40	1,1	0,5	0,61
Unl. .	0,51***)	0,55***)	2,06	0,71	—	1,0***)	2,35†††)
	100,00	100,00	99,60	100,16	99,5	99,4	100,00

*) Bestimmt als Mn₃O₄ 86,055, O 11,780. **) Bestimmt als Mn₃O₄ 85,617, O 11,599.
 ***) SiO₂. †) Soll wohl Mn₃O₄ heißen. ††) CuO. †††) Gangart und Verlust.

7. Von Elgersburg (Thüringen), parallelstengelig; anal. E. Turner, Pogg. Ann. **14**, 223 (1828).

8. Von Ilfeld (Harz), radialstengelig; anal. wie oben 224.

9. und 10. Von Krettenich bei Saarbrücken, schön kristallisiert; anal. E. Riegel, Journ. prakt. Chem. **45**, 455 (1848); Journ. prakt. Pharm. **16**, 319.

11. Von Huelva (Spanien), kristallisiert; V. Sevoz und J. Breuilhs, Bull. soc. l'Ind. min. **6**, 29 (1860); Revue geol. Paris (A. Delesse) **1**, 57 (1860).

12. Von ebenda, strahlig, kompakt; anal. wie oben.

13. Von Amherst (Nova Scotia); anal. H. How, Phil. Mag. **31**, 168 (1866).

	14.	15.	16.	17.	18.	19.
MgO . . .	0,07	0,24	0,60	0,52	—	Spur
CaO . . .	1,97	4,01	—	1,31	—	—
MnO . . .	—	6,20***)	—	50,50†††)	—	—
CuO . . .	—	0,09	2,00	—	—	—
BaO . . .	0,43	0,58	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,66	0,90	—	2,00	4,74	3,57
Fe ₂ O ₃ . . .	1,98	3,66	0,40	7,40*†)	3,86	1,93
MnO ₂ . . .	94,32	72,17	84,00	27,79	89,60	73,00
SiO ₂ . . .	—	4,00†)	8,60	8,00	0,20	18,37
H ₂ O . . .	0,57*)	2,02	3,00	2,70	1,60	3,13
X . . .	—**)	6,13††)	—	—	—**†)	—
	100,00	100,00	98,60	100,31	100,00	100,00

*) H₂O + Verlust. **) Spur CoO. ***) Mn₂O₃, wohl teilweise MnO als Carbonat oder Phosphat. †) Gangart. ††) X = YO 0,1, PbO 0,14, NiO 0,04, Ti₂O 0,01, As₂O₅ 0,15, P₂O₅ 0,35, CO₂ 3,2, K₂O 0,7, Spuren von Bi, Co, Zn, In, Li, Verlust einschließlich F 1,44. †††) Mn₂O₃. *†) Fe₂O₃ + FeO. **†) Spur Phosphortrioxyd.

14. Von Gießen; anal. E. Stapff bei H. Ludwig, Arch. Pharm. [2], **143**, 194 (1870); Jber. Fortschr. Chem. 1870, 1124.

15. Weitverbreitete Handelsware ohne Fundortangabe; anal. T. L. Phipson, Ch. N. **33**, 243 (1876); Bull. soc. chim. **26**, 9 (1876); Jber. Fortschr. Chem. 1876, 1227.

16. Von Atakama, schwarz, am Bruch stahlgrau, feinkörnig, homogen; bei J. Domeyko, Min. 3. Aufl., 1879, 117.

17. Von San Francisco, Prov. S. Luis (Argentinien), faserig, eisenschwarz, Strich bräunlich; anal. Kyle bei L. Brackebusch, Espec. min. d. l. Repub. Argentina 1879, 25.

18. und 19. Von Bendemeer, Inglis Co. (N.S.-Wales); anal. Government Analyst. bei A. Liversidge, Min. of N. S.-Wales 1888, 109.

	20.	21.	22.	23.	24.	25.
δ	—	—	—	4,785	4,732	4,858
O	3,13*)	—	1,15	17,27	17,04	17,48
MgO	—	0,15	—	—	—	—
CaO	—	0,90	—	0,25	0,26	0,18
MnO	82,66	80,00**)	80,58**)	79,14	78,84	79,46
BaO	—	—	—	—	—	0,38
Al ₂ O ₃	—	0,13	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	4,21	0,54	15,72	0,49†††)	0,59†††)	0,31†††)
SiO ₂	9,93	0,60	1,32	0,55	0,48	0,18
H ₂ O	—	17,00***)	—	2,15	2,53	1,77
X.	—	0,36†)	1,34††)	0,18*†)	0,15*†)	0,17*†)
	99,93	99,68	100,11	100,03	99,89	99,93

*) Mn₂O₄. **) Mn₂O₃. ***) H₂O + CO₂. †) X = P₂O₅ 0,33, S 0,03.
 ††) Graphit. †††) Limonit. *†) Glühverlust neben Wasser.

20. Von Lehigh Mt. Pa.; anal. E. F. Smith, Am. Journ. Chem. Soc. 5, 272 (1883), nach C. Hintze, Min. I, 1737.

21. Von Etowah Region (Georgia); anal. in New York, bei D. T. Day, U.S. geol. Survey. Min. Resources 1883/84, 551.

22. Von ebenda; anal. in England, wie oben 552.

23. und 24. Von Salisbury (Conn.); anal. S. L. Penfield bei F. S. Dana, System Min. 1892, 244.

25. Von Negaunee (Conn.); anal. derselbe, ebenda.

	26.	27.	28.	29.	30.
K ₂ O	0,47	0,18	2,86	0,46	0,15
Na ₂ O		0,23	0,08	0,26	0,11
O	—	17,61	—	—	—
MgO	0,63	—	0,24	0,56	0,13
CaO	0,88	0,09	1,13	2,33	5,36
MnO	7,28*)	78,27	11,92	23,05	10,39
NiO	0,09	0,22	—	—	—
CoO	0,35	0,27	—	—	—
CuO	—	—	0,15	—	0,14
ZnO	0,62	—	0,10	—	—
BaO	0,83	—	—	—	3,58
PbO	—	—	0,09	0,06	0,05
Al ₂ O ₃	0,90	—	4,21	2,80	1,60
Fe ₂ O ₃	0,55	0,62	1,67	4,71	1,50
CO ₂	—	—	—	0,18	2,53
SiO ₂	2,13	0,29	4,17	7,30	4,75
MnO ₂	81,70	—	69,23	55,06	66,03
SO ₃	—	—	0,05	0,13	1,57
P ₂ O ₅	0,17	—	0,12	0,14	0,05
As	—	—	—	0,15	0,04
H ₂ O	3,40	2,09	3,90	3,00	1,96
	100,00	99,87	99,92	100,19	99,94

*) Mn₂O₃.

26. Von Crimora (Crimon) Mine, Augusta Co. (Virginia); anal. A. S. Mc Creath bei D. T. Day, U.S. geol. Survey. Min. Resources 1883/84, 551.

27. Von ebenda, dichtes Aggregat faseriger Kristalle, grau; anal. J. L. Jarman, Am. Journ. Chem. Soc. **11**, 39 (1889); Z. Kryst. **18**, 544 (1891).

28. Von Santiago (Chile); anal. J. und H. S. Pattinson, Chem. soc. Ind. Journ. **8**, 676 (1889); Jber. Fortsch. Chem. 1889, 2660.

29. Von Coquimbo (Chile); anal. wie oben.

30. Von Carijal (Chile); anal. wie oben.

	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.
δ	4,96	4,98	5,10	4,80	4,75	—	—
$K_2O + Na_2O$	0,10	0,20	0,05	0,20	0,10	0,25	3,00
O	17,40	17,60	17,90	17,40	17,60	17,50	15,50
MgO :	0,05	0,05	0,10	0,20	Spur	0,25	0,10
CaO	0,30	0,30	0,25	0,40	0,30	0,20	0,50
MnO	78,20	79,05	80,25	77,90	78,25	77,60	73,70
PbO + CuO	0,60	0,50	0,10	0,10	0,15	0,50	1,10
BaO	0,95	0,40	—	0,70	—	0,60	4,10
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	—	—	0,20	0,30	0,40	—	Spur
CO_2	Spur	—	0,10	—	—	—	—
P_2O_5	0,10	0,05	0,05	0,20	0,45	0,25	0,05
As_2O_5	—	—	Spur	Spur	Spur	—	—
SO_3	—	—	0,10	0,10	Spur	Spur	0,05
H_2O	1,70	1,35	0,75	1,50	2,45	2,15	1,70
Gangart	0,90	0,55	0,30	1,00	0,20	0,90	0,10
	100,30	100,05	100,15	100,00	99,90	100,20	99,90
MnO ₂ berech.	98,97	99,00	99,18	99,30	99,83	100,00	94,50

31. Von Gießen, radialstrahlig und Kristalle, Härte 2,5—3; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. min. **16**, 100 (1893); Z. Kryst. **25**, 311 (1896).

32. Von ebenda; wie oben.

33. Von Platten, prismatische Kristalle, Härte 2,5—3; anal. wie oben.

34. Von Volo bei Saloniki, Kristalle, Härte 3,5; anal. wie oben.

35. Von Horhausen, Block mit einer Folge von kristallinen Schichten, Härte 5—7 (wohl kein Pyrolusit); anal. wie oben.

36. Von Adrianopel, körnig, grau glänzend geschichtet, mit braunen Zwischenlagen, die glänzenden Schichten mit Calcit imprägniert, Härte 4,5; anal. wie oben.

37. Von Ilmenau, spröde blätterige Masse, Härte 3,5, wahrscheinlich Gemenge von 85% Pyrolusit mit 13% Psilomelan; anal. wie oben.

	38.	39.	40.	41.	42.	43.	44.
δ	—	—	—	4,79	4,71	4,39	4,88
O	—	—	16,81†)	—	—	—	—
MgO	1,08	0,85	—	—	—	—	—
CaO	—	—	Spur	—	—	—	—
MnO	—	—	79,31	2,24	4,01	6,14	3,35
CuO	1,37	1,95	—	—	Spur	—	—
Fe_2O_3	1,23	1,90	Spur	—	Spur	Spur	Spur
SiO_2	8,10	9,33	—	—	—	—	—
MnO ₂	85,07	81,03	—	95,53	92,04	92,31	94,95
H_2O	—	—	1,17	1,86	3,56	1,95	1,19
Unlös.	—	—	2,71	0,37	—	—	0,94
X.	0,08*)	0,43**)	—	—	—	—	—
	96,93	95,49***)	100,00	100,00	99,61	100,40	100,43

*) S + Spur P.
der Differenz.

**) S 0,07, P 0,36.

***) Im Referat stets 96,43.

†) Aus

38. und 39. Von Pokrowskaja, Gouv. Ekaterivoslaw (Rußland), in Mn-haltigem Ton; anal. N. Kozowski, Gornozavodskij Zistok (Berg- u. Hüttenblatt) Kharkow **1**, 269 (1888); Z. Kryst. **18**, 631 (1891).

40. Von Stěpánovitz bei Tišnov (Mähren), Knollen in Lehm in Höhlungen in Kalk; anal. F. Kovář, Z. chem. Ind. 1898; N. JB. Min. etc. **1**, 25 (1900).

41. Von Pozzomaggiore (Sardinien), Knollen in Kalk, innen frisch, Härte 1—2; anal. C. Rimatori, R. Acc. d. Linc. **10**, 2. Sem., 229 (1901); N. JB. Min. etc. **2**, 344 (1902).

42. Von Padria bei Alghero (Sardinien), dunkelgrau, dicht, z. T. kristallinisch, Härte 3, vom Kontakt Kalk-Trachyt (ob Pyrolusit?); anal. wie oben 227.

43. Zwischen Ploaghe und Chiara monti, kompakt, schwarz, matt, Härte 3 (ob Pyrolusit?); anal. wie oben 229.

44. Station von Siliqua, aus Andesiten, undeutlich kristallin oder schwammig; anal. wie oben 230.

	45.	46.	47.	48.	49.	50.
δ	—	—	4,94	—	4,88	4,47
K ₂ O	} 0,22	—	—	0,31	Spur	—
Na ₂ O		—	—	0,11	0,13	—
MgO	0,20	0,76	0,47	0,05	0,09	0,52
CaO	1,73	0,66	0,90	0,31	—	0,86
MnO	0,47*)	0,57	0,43	1,82	0,41	1,47
CoO	—	—	—	0,10	0,016†)	—
CuO	0,01	—	—	0,005	—	—
ZnO	—	—	—	0,10	—	—
BaO	1,54	—	0,07	0,99	1,34	—
Al ₂ O ₃	1,74	0,18	0,17	0,27	0,43	} 1,88
Fe ₂ O ₃	0,61	0,23	0,03	0,07	0,06	
Ni ₂ O ₃	0,30	—	—	—	—	—
CO ₂	0,63	—	—	—	0,09	—
SiO ₂	3,85	0,42	0,41	0,50***)	0,33***)	0,47
MnO ₂	86,25	96,73	97,04	92,31	95,57	92,90
P ₂ O ₅	0,32	—	—	0,956	0,01	—
As ₂ O ₅	—	—	—	0,009	0,012	—
S	0,23	—	—	0,016	—	—
Gebundenes H ₂ O .	1,85	0,45**)	0,35	2,00	1,46	1,94
Hygroskop. H ₂ O .	—	—	—	0,25	0,12	—
	99,95	100,00	99,87	100,176	100,068	100,04

*) Mn₃O₄. **) Aus der Differenz. ***) Gebundenes SiO₂. †) Hauptsächlich Oxyd.

45. Von Tschiatura (Kaukasus); bei Fr. Drake, Trans. amer. inst. of min. engineers, Atlantic City Meeting 1898; Z. prakt. Geol. 1898, 400.

46. Von Bikonhalli, Shimoga, Mysore (Indien), Krusten kleiner Kristalle auf derbem Erz; anal. C. S. Fawcitt bei L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India **37**, 82 (1909); Z. Kryst. **50**, 272 (1912).

47. Von Ghatia, Banswára, Rájputána, matte Kristalle auf körnigem Erz; anal. wie oben.

48. Von Kodur, Vizagapatam (Madras), weich, traubig in Höhlungen in körnigem Erz; anal. J. und H. S. Pattinson bei L. L. Fermor, wie oben.

49. Von Pali, Nagpur, sehr rein, nierig-schalig und radialstrahlig in Kalk; anal. im Imperial Institut in London bei L. L. Fermor, wie oben.

50. Von Rámandrug, Sandur Hill, bronceglänzend; anal. C. S. Fawcitt, wie oben 84.

	51.	52.	53.	54.	55.
O . . .	—	—	—	19,19 ^{***)}	—
MgO . . .	—	0,12	0,11	—	—
CaO . . .	0,93 ^{*)}	1,36	0,60	—	Spur
Fe ₂ O ₃ . . .	—	0,96 ^{**)}	3,50 ^{**)}	5,38 ^{†)}	4,8
Mn ₃ O ₄ . . .	—	1,19	1,89	—	—
SiO ₂ . . .	2,10	—	—	—	—
MnO ₂ . . .	95,52	75,24	88,64	73,20 ^{††)}	90,9 ^{†††)}
P ₂ O ₅ . . .	—	0,06	0,08	—	—
S . . .	—	0,01	0,01	—	—
H ₂ O . . .	1,40	0,52	0,50	2,23	3,6
Unlöslich . . .	—	20,06	4,20	—	—
	99,95	99,52	99,53	100,00	99,3

*) CaCO₃. **) Teilweise als Magnetit vorhanden. ***) Aus der Differenz.
 †) FeO. ††) MnO. †††) Oxyde de Manganese.

51. Von Torrecilla, Teruel (Spanien); anal. H. Jimeno, Ann. soc. Espan. hist. nat. 28, Act. 80 (1899) bei C. A. Tenne-D. S. Calderón, Min. Jber. 1902, 112.

52. und 53. Von Macskamezö (Ungarn), Pyrolusiterz; anal. C. v. John bei Fr. Kossmat, Z. prakt. Geol. 13, 324 (1905).

54. Von Calabona bei Alghero (Sardinien); bei A. Serra, R. Acc. d. Linc. [5] 20, 1. Sem., 130 (1911).

55. Von Ta-Lung, Cao-Bang (Tonkin), radialstrahlig; bei G. Dupouy, Études minér. sur l'Indochine franç. 1913, 102.

Zusammenstellung der Analysennummern nach den Fundorten. Deutschland: Elgersburg 7, Gießen 14, 31, 32, Horhausen 35, Ilfeld 8, Ilmenau 37, Krettenich 1, 5, 6, 9, 10; Böhmen: Platten 33; Mähren: Stěpánovitz 40; Rumänien: Macskamezö 52, 53; Italien: Sardinien 41—44, 54; Spanien: 11, 12, 51; Frankreich: 3; Schweden: 4; Balkan: 34, 36; Rußland: 38, 39, 45; Indien: 46—50; Tonkin: 55; Timor: 2; Nord-Amerika: Connecticut 23—25, Georgia 21, 22, Nova Scotia 13, Pennsylvanien 20, Virginien 26, 27; Süd-Amerika: Argentinien 17, Chile 16, 28, 29, 30; Neu-Süd-Wales: 18, 19; unbekannt 15.

Formel. Der Pyrolusit ist im wesentlichen MnO₂ mit ungefähr 1—2% H₂O; außer Mn wurden darin gefunden: Fe, Al, Ba, Ca, Sr, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Ag, Bi, Tl, In, Y, K, Na, Li, SiO₂, SO₃, N₂O₅, Co₂, P₂O₅, As₂O₅, F. Die Formel wird im allgemeinen geschrieben MnO₂ oder MnO₂ + xH₂O.

H. Laspeyres¹⁾ teilt ihm die gleiche Konstitution zu wie dem Polianit.

Eigenschaften.

Außer in Kristallen kommt er gewöhnlich faserig oder stengelig, besonders radialfaserig vor, auch derb körnig; er ist lichtgrau bis fast schwarz, metallglänzend bis matt. Der Strich ist schwarz, wird ausgerieben aber graubraun. Die Härte wechselnd, bei der morschen Beschaffenheit der Substanz schwer bestimmbar; meist scheinbar 2—3; Polierproben²⁾ auf Glas zeigten auch härtere Partien; Dichte je nach dem Wassergehalt verschieden von etwa 4,75—5, Spaltbarkeit nach A. Breithaupts Angaben für den Polianit prismatisch deutlich, nach Längs- und Querfläche weniger deutlich.

Nach F. Beijerinck³⁾ leitet er die Elektrizität stärker als Polianit; wird in Berührung mit Metallen negativ geladen. Nach Streintz ist die elek-

¹⁾ H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. 13, 182 (1876).

²⁾ R. Koechlin, Tsch. min. Mitt. 9, 36 (1887).

³⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 11, 448 (1897).

trische Leitfähigkeit eines Zentimeterwürfels von gepulvertem MnO_2 (ob Pyrolusit?) bei 0° gleich 0,16 reciproken Ohm. Kann als Elektroden-(Anoden-) Material verwendet werden.¹⁾ Mit einem Metall gibt er einen empfindlichen Detektor für elektrische Wellen.²⁾ In der thermoelektrischen Reihe steht er noch über Wismut an extremer Stelle.³⁾

Die Zersetzung von Braunstein im elektrischen Ofen beginnt bei 470 bis 500° und ist bei 1280° beendet.⁴⁾ Nach R. Böttger⁵⁾ ist er Ozonüberträger.

In HCl unter Cl -Entwicklung löslich. Kochende HNO_3 entnimmt einen kleinen Teil des Mn .⁶⁾ Kochender H_2SO_4 erteilt er keine Färbung.⁷⁾ Reagiert nach A. Gorgeu nicht auf Reaktionspapier; nach F. v. Kobell⁸⁾ sind manche Arten nach dem Glühen alkalisch. Im Kölbchen gibt er Wasser. In der Oxydationsflamme schmilzt er auch mit dem gewöhnlichen Lötrohr.⁹⁾ Mit Flüssigkeiten Mn -Reaktion.

Künstliche Darstellung. Manganit in der Luft auf 270 — 300° erhitzt, verliert H_2O , nimmt O auf und wird zu MnO_2 (A. Gorgeu).¹⁰⁾

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Fremde Basen .	0,70	0,7	—	—	—	—
H_2O	9,40	0,6	—	0,40	0,30	0,40
MnO	79,90	80,6	81,60	81,50	81,40	82,00
O	10,10	18,1	18,40	18,10	18,30	17,60
	100,10	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Natürlicher Manganit von Ilefeld. 2. Feingepulvert nach 7 stündigem Erhitzen. 3. Theoretische Zusammensetzung von MnO_2 . 4. Kleinere, kompakte Massen nach 50—130 stündigem Erhitzen. 5. Innere Partie größerer Stücke. 6. Äußere Partie größerer Stücke nach 50—130 stündigem Erhitzen.

Bildung. In der Natur bildet er Pseudomorphosen nach Manganit, Calcit, Manganspat,¹¹⁾ Bitterspat und Zinkspat.¹²⁾ Nach Sainte-Claire H. Deville und H. Debray¹³⁾ findet sich im Pyrolusit Nitrat; sie meinen daher, er könnte sich aus Mangannitrat gebildet haben.

Varvicit

wurde von R. Phillips für ein selbständiges Mineral gehalten, von A. Breithaupt¹⁴⁾ und anderen als eine Stufe des Überganges von Manganit in Pyrolusit, zum Teil als Gemenge erkannt.

¹⁾ R. Abegg, Handb. anorg. Chem. IV, 2, 817 (1913).

²⁾ C. Tissot, C. R. **147**, 37 (1908).

³⁾ R. Bunsen, Pogg. Ann. **123**, 505 (1864).

⁴⁾ W. Hempel und C. Schubert, Z. f. Elektrochem. **18**, 729; Chem. ZB. II, 1337 (1912).

⁵⁾ R. Böttger, Chem. ZB. 1880, 351; Jber. Fortsch. Chem. 1880, 1282.

⁶⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. min. **16**, 103 (1893).

⁷⁾ K. Thaddeef, Z. Kryst. **20**, 350 (1892).

⁸⁾ F. v. Kobell, N. JB. Min. etc. 1834, 403.

⁹⁾ G. Spezia, Z. Kryst. **14**, 503 (1888); Atti Acc. Torino. **22**, (1887).

¹⁰⁾ A. Gorgeu, l. c., S. 104 und **11**, 196 (1888); Z. Kryst. **18**, 517 (1891).

¹¹⁾ H. Heymann, Sitzber. d. Niederrh. Ges. Bonn 1869, 95.

¹²⁾ R. Blum, Pseudom. 1. Nachtr. 140, 2. Nachtr. 109.

¹³⁾ Sainte-Claire H. Deville und H. Debray, C. R. **50**, 868 (1860).

¹⁴⁾ A. Breithaupt, Pogg. Ann. **61**, 188 (1844).

Analysen.								
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
δ . .	—	4,531	4,623	—	—	—	—	3,27
O . .	13,48	7,385	8,15	13,470	—	4,3	—	—
CaO . .	—	—	—	—	— *)	0,5	1,50	—
MnO . .	81,12	—	—	81,405	3,66	—	—	7,51
BaO . .	—	—	—	—	—	10,3	2,89***)	14,42
Al ₂ O ₃ . .	—	—	—	—	} 6,50	} 1,1	} 3,33	2,23
Fe ₂ O ₃ . .	—	—	—	—				
Mn ₃ O ₄ . .	—	86,890	86,87	—	—	72,1	—	—
SiO ₂ . .	—	—	—	—	5,80	4,1**)	2,75	1,98
MnO ₂ . .	—	—	—	—	78,72	—	85,25	68,86
H ₂ O . .	5,40	5,725	4,98	5,125	4,75	6,8	4,28	5,08
	100,00	100,00	100,00	100,00	99,43	99,2	100,00	100,08

*) Spuren von Zn u. Na. **) Unlöslich.

***) = MgO 1,06, P₂O₅ 0,47, SO₃ 0,32, unbestimmt 1,04.

1. Von Warwickshire; anal. R. Philipps, Phil. Mag. **5**, 213 (1829).
2. Von ebenda; anal. E. Turner, Phil. Mag. **6**, 283 (1829).
3. Von Ilefeld (Harz), pseudom. n. Calcit; anal. E. Turner, Phil. Mag. **7**, 285 (1830).
4. Von ebenda; anal. Burckhardt bei A. Duflos, Schweigg. Journ. **4**, 84 (1832).
5. Von Bathurst (N. S.-Wales); anal. M. M. Pattinson Muir, Ch. N. **35**, 6 (1877); Jber. Fortschr. Chem. 1877, 1279; angeführt bei A. Liversidge, Min. of N. S.-Wales 1888, 109.
6. Von Cerro de Catemu (Chile); bei J. Domeyko, Min., 3. Aufl., 1879, 117.
7. Von Stony Batta (N. S.-Wales); anal. M. M. Pattinson Muir bei A. Liversidge, wie oben 109.
8. Von Austinville, Wythe Co. (Virginia), strahlig, Härte 1,5, in Psilomelan und Ton (vielleicht zu Wad zersetzt?); anal. P. H. Walker, Am. Journ. Chem. Soc. **10**, 41, (1888); Jber. Fortschr. Chem. 1888, 595.

Varvicit ist im wesentlichen MnO₂ mit etwa 5% H₂O; er ist leichter und härter als Pyrolusit; im übrigen diesem ganz ähnlich; äußerlich von ihm nicht zu unterscheiden. L. L. Fermor¹⁾ bezeichnet solche Übergangsstadien als Pseudomanganit (Härte 2,5—4, Dichte 4,4—4,7, Strich schwarz).

B. Die Gelformen der Manganerze.

Manganomelan.

Mit diesem Namen hat F. Klockmann²⁾ die Gruppe der Manganerzgele bezeichnet. Sie sind ursprünglich amorph; manche mögen im Laufe der Zeit kristallinisch geworden sein.

¹⁾ L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India **37**, 84 (1909).

²⁾ F. Klockmann, Lehrb. d. Min., 7.—8. Aufl., 1922, 422.

Die Analysen der hierher gehörigen Mineralien zeigen so große Schwankungen, daß die Versuche, bestimmte Formeln daraus zu errechnen, zu wenig befriedigenden Ergebnissen geführt haben und die Ansichten über die Konstitution im Laufe der Zeit manche Wandlungen durchmachen mußten. So wurden die Manganomelane bald als Oxydverbindungen, bald als Salze aufgefaßt.

A. Breithaupt hatte sie von den kristallisierten Verbindungen getrennt, indem er sie unter die Gruppe der sogenannten Porodine einordnete. Diese Scheidung fand aber wenig Beachtung und erst F. Cornu¹⁾ lenkte die Aufmerksamkeit wieder auf die Notwendigkeit, die Gele von den Kristalloiden scharf zu trennen. Ob aber diese Gele besser zu den Oxyden oder zu den Salzen zu stellen sind, läßt sich heute noch nicht entscheiden und so scheint es gerechtfertigt, sie unabhängig zwischen diesen beiden Gruppen zu belassen.

Die Eigenschaft der Gele, wechselnde Mengen von bestimmten, fremden Bestandteilen adsorbieren zu können, erklärt die schwankende Zusammensetzung und die Schwierigkeiten bei der Aufstellung von Formeln. Die wechselnde Zusammensetzung hat dazu geführt, einzelne Vorkommen als selbständige Spezies zu betrachten und mit besonderen Namen zu belegen. Mit der Zusammensetzung schwanken auch die übrigen Eigenschaften, so daß sich die einzelnen Glieder der Gruppe nicht streng charakterisieren lassen und Übergänge zwischen ihnen oft vorkommen.

I. Normaler Psilomelan.

Synonyma: Schwarzer Glaskopf; Dichter Schwarzbraunstein; Unteilbares Manganerz.

Analysen

(eingeteilt nach den Nebenbestandteilen).

a) Vorwiegend Ba-haltig, Barium-Psilomelan.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ	—	—	—	4,04	4,365
O	7,1	7,2	6,71	7,36	7,26
BaO	15,0	16,5	5,04 ^{*)}	16,36	16,69
Fe ₂ O ₃ . . .	1,5	—	0,52 ^{**)}	—	—
Mn ₃ O ₄ . . .	68,8	70,3	81,61	69,80	70,97
H ₂ O	5,0	4,0	1,79	6,22	4,13
Unlöslich .	2,6	2,0	2,91 ^{***)}	0,26†)	0,95
	100,0	100,0	98,58	100,00	100,00

*) BaCO₃. **) = Fe₂O₃ 0,12, Al₂O₃ 0,31, CuO 0,09. ***) Quarz. †) SiO₂.
 1. u. 2. Von Romanèche (Frankreich), dicht; anal. P. Berthier, Ann. d. Min. **6**, 301 (1821).
 3. Fundort unbekannt; anal. L. Gmelin, Z. f. Min. **2**, 76 (1825).
 4. Von Schneeberg (Sachsen), schalig; anal. E. Turner, Pogg. Ann. **14**, 225 (1828).
 5. Von Romanèche; anal. wie oben 227.

¹⁾ F. Cornu, in mehreren Arbeiten im Bd. IV der Koll.-Z. 1909, Heft 6.

	6.	7.	8.	9.
K ₂ O	—	—	0,86	1,42**)
O	11,43	12,49	14,31	15,81***)
MgO	—	—	0,24	—
CaO	0,51	1,19	0,70	0,38†)
MnO	65,76	65,30	63,92	63,90††)
CoO	0,79	2,61*)	—	—
CuO	0,59	—	1,95	—
BaO	16,59	13,44	12,68	16,49
H ₂ O	5,25	4,16	5,34	0,78
	100,92	99,19	100,00	98,78†††)

*) Oxyd. **) Unlösliches; wirksamer Sauerstoff 12,49%, daraus das Verhältnis MnO₂:Mn₂O₃ aus dem Gesamtgehalt an Mn berechnet. ***) Mn₂O₃.

†) Fe₂O₃. ††) MnO₃. †††) Im Original steht 97,78.

6. Von Thüringen, nierenförmig; anal. Olschewsky bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 190.

7. Von Graul bei Schwarzenberg (Sachsen); anal. Hirschberg, ebenda.

8. Von Ilmenau (Thüringen), traubig; anal. C. F. Rammelsberg, ebenda.

9. Von Romanèche; anal. Tuschmid bei A. P. Bolley, Journ. prakt. Chem. 103, 478 (1868).

	10.	11.	12.	13.	14.
δ	4,307	—	—	—	4,54
K ₂ O	—	} 0,10	1,00	1,00	0,20
Na ₂ O	0,08		—	0,20	0,15
O	8,15	12,30	12,95	13,06	70,78†††)
MgO	0,02	0,20	0,70	0,44	0,25
CaO	0,16	0,40	1,10	0,95	0,08
MnO	68,27*)	62,80	65,50	65,28	7,63
BaO	17,27	16,20	8,40	8,30	15,08
PbO	0,11	0,10**)	0,06**)	0,10**)	0,08**)
Al ₂ O ₃ . . .	0,31	—	—	—	0,30
Fe ₂ O ₃ . . .	0,10	1,45	0,65	1,25	0,21
Lösl. SiO ₂ .	0,51	0,25	—	—	0,05
Unlösl. SiO ₂	—	0,15	0,40	0,58	—
H ₂ O	4,84	4,65	8,70	8,46	3,30
X	—	1,50***)	0,10†)	0,20††)	1,98*†)
	99,82	100,10	99,56	99,82	100,09

*) Mn₂O₄. **) PbO + CuO ***) X = As₂O₅ und Spuren von P₂O₅, SO₃, HCl, CO₂, ZnO.

†) X = P₂O₅ 0,1, und Spuren von As₂O₅, SO₃, HCl, CO₂, ZnO.

††) X = P₂O₅ 0,1, CO₂ 0,1 und Spuren von As₂O₅, SO₃, ZnO. †††) MnO₂.

*†) X = CoO 0,25, NiO 0,20, ZnO 0,30, P₂O₅ 0,74, S 0,04, hygrosk. H₂O bei 100° 0,45, Spur Cl.

10. Von Elgersburg (Thüringen), kleintraubig, Bruch muschelrig, Härte etwa 5; anal. E. E. Schmid, Pogg. Ann. 126, 154 (1865).

11. Von Romanèche, stalaktitisch, äußere Schichten, sehr dicht; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. min. 13, 23 (1890); Z. Kryst. 21, 263 (1893). Analyse der inneren Schichten, kristallin, siehe unter II, 4.

12. Von Thüringen, Knollen, äußere Schichten; anal. wie oben.

13. Von ebenda, Knollen, innere Schichten; anal. wie oben.

14. Von Tekrasai, Singhbhum Distr. Bengal (Indien), dunkelgrau, matt, feinst pisolithisch; anal. J. u. H. S. Pattinson bei L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India 37, 100 (1909); Z. Kryst. 50, 272 (1912).

b) *Vorwiegend Alkalien-, besonders K-haltig, Kali-Psilomelan.*

	15.	16.	17.	18.
K ₂ O	4,5	3,04	5,29	4,35
O	9,5	9,18	15,82	14,10
MgO	—	0,32*)	—	—
CaO	—	0,38	0,91	1,05
MnO	—	—	77,23	80,27
CuO	—	0,96	0,40	—
BaO	—	—	0,12	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	1,43	—	—
Mn ₃ O ₄ . . .	81,8	81,36	—	—
SiO ₂	—	0,54	—	—
H ₂ O	4,2	3,39	—	0,23
	100,0	100,60	99,77	100,00

*) MgO + Na₂O.

15. Von Bayreuth (Bayern); anal. I. N. Fuchs, Schweigg. Journ. **62**, 255 (1831).
 16. Von Horhausen (Nassau); anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **54**, 554 (1841); N. JB. Min. etc. 1843, 207.
 17. Von Ilmenau (Thüringen), dicht, hart; anal. Clausbruch bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 190.
 18. Von Schneeberg (Sachsen); anal. Schultz, ebenda.

	19.	20.	21.	22.	23.
δ	4,322	4,25	—	—	4,26
K ₂ O	3,05	2,59	2,93	3,46	3,10
Na ₂ O	0,22	0,18	1,13	0,81	0,45
O	9,87	15,06	—	—	—
MgO	0,03	0,52	0,86	0,29	0,18
CaO	0,20	1,18	1,12	0,83	0,21
MnO	82,46*)	74,97	—	5,71	6,37
CoO	0,29**)	Spur	—	Spur	0,10
CuO	0,02	0,06***)	—	—	0,002
BaO	0,005	0,61	0,54	—	0,03
Al ₂ O ₃ . . .	0,08	1,16	—	1,81	0,15
Fe ₂ O ₃ . . .	0,30	0,37	0,82	0,34	1,50
SiO ₂	—	0,38	0,86	2,30	0,25
MnO ₂	—	—	86,62	76,18	83,13
H ₂ O	3,21	3,06	5,84	3,94	3,40
X	—	0,21 †)	—	4,33 ††)	1,122 †††)
	99,735	100,35	100,72	100,00	99,994

*) Mn₃O₄. **) Kobaltoxydoxydul. ***) und Spuren von NiO, PbO.

†) Unlöslich. ††) ZnO 2,8, Sb₂O₃ 0,12, hygrosk. H₂O 1,41, Spuren von Sr und Li. †††) S 0,021, P₂O₅ 0,838, As₂O₅ 0,003, TiO₂ 0,01, hygrosk. H₂O 0,25.

19. Von Nadabula (Ungarn), Härte etwa 5; anal. E. E. Schmid, Pogg. Ann. **126**, 154 (1865).
 20. Von Grube „Volle Rose“, am Mittelberge, Ilmenau, Härte 5,5–6, färbt trotzdem auf Papier ab, also nicht homogen; anal. G. Langhans, Inaug.-Diss. Jena 1885, 33; N. JB. Min. etc. **1**, 16 (1889).
 21. Vom Friedensgrubner Gang bei Steben, Fichtelgebirge; bei A. Schwager u. W. v. Gümbel, Geognost. Jahreshefte **7**, 57–94; N. JB. Min. etc. **1**, 9 (1899).
 22. Von Silver Cliff (Colorado), auf Rhyolith; anal. L. G. Eakins bei S. F. Emmons, Mines of Custer Co. Col. p. 451; Z. Kryst. **31**, 288 (1899).
 23. Von Guguldoho (Nagpur Distr. Zentral Prov. Indien), konzent. Lagen, lichtgrau, Härte > 6; anal. J. u. H. S. Pattinson bei L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India, **37**, 100 (1909); Z. Kryst. **50**, 272 (1912).

c) *Vorwiegend Ba- neben Alkalien-haltig, Ebelmenit.¹⁾*

	24.	25.	26.	27.	28.	29.
δ . . .	—	—	4,45	4,25	4,38	—
K ₂ O . . .	2,62	3,71*)	2,17	1,89	2,63	3,12
Na ₂ O . . .	—	—	0,76	0,69	0,18	—
O . . .	15,16	15,36	13,93	12,19	6,47**†)	9,07**†)
MgO . . .	0,21	—	0,66	0,21	0,16	—
CaO . . .	0,60	—	0,52	1,33	0,47	0,20
MnO . . .	70,17	76,08	69,76	67,29	82,44†*)	75,15†*)
CoO . . .	0,54	—	Spur	Spur	0,35	—
CuO . . .	0,30	—	Spur **)	0,50††)	0,01	—
BaO . . .	8,08	4,16	6,50	6,43	2,07	0,44
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	0,87	1,10	0,45	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	0,49	0,50	0,50	0,80
SiO ₂ . . .	0,90	—	2,74**†)	3,12†††)	0,10	—
H ₂ O . . .	1,43	—	3,90	3,10	2,65	2,20
X . . .	—	—	0,24†)	2,47*†)	1,671††*)	—
	100,01	99,31	102,54	100,82	100,151	99,98

*) Mit CaO u. MgO. **) Spur PbO > CuO. ***) Löslich 0,12, unlöslich 2,62.

†) Unlöslich; dazu Spur SrO?, NiO. ††) Mit Spur PbO.

†††) Löslich 0,71, unlöslich 2,41. *†) Unlöslich, dazu Spur NiO, Li₂O.

**†) MnO. †*) MnO₂. ††*) X = S 0,025, P₂O₅ 0,696, NiO 0,05, ZnO 0,55, hygrosk. H₂O 0,35.

24. Von Heidelberg, hart, traubig; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **68**, 513 (1846).

25. Von Elgersburg (Thüringen); anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 181.²⁾

26. Von Grube „Heinrichsglück“ am Rumpelsberg, Ilmenau, dicht, dunkel, matt, Härte 5,5; anal. G. Langhans, Inaug.-Diss. Jena 1885, 33; N. JB. Min. etc. **1**, 16 (1889).

27. Von Eisenbach bei Neustadt (Schwarzwald), Härte 5,5; anal. wie oben.

28. Von Tekrasai, Singhbhum Distr. Bengal (Indien), sehr feinkörnig, dunkelgrau, Härte 5; anal. J. u. H. S. Pattinson bei L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India **37**, 100 (1909); Z. Kryst. **50**, 272 (1912).

29. Von Gouttes Pommiers, Allier (Frankreich); anal. F. Pisani bei A. Lacroix, Min. d. France **4**, 14 (1910).

d) *Vorwiegend Fe-haltig.*

	30.	31.	32.		33.	34.
K ₂ O . . .	—	0,27	—	CoO . . .	0,2	—
O . . .	7,5	12,02	6,70	CuO . . .	—	0,1
BaO . . .	4,6	—	—	ZnO . . .	—	0,5
Fe ₂ O ₃ . . .	6,8	4,40	2,25	BaO . . .	1,4	0,2
Mn ₃ O ₄ . . .	64,1	78,90*)	74,00	PbO . . .	—	0,1
H ₂ O . . .	7,0	4,38	13,30	Mn ₂ O ₃ . . .	79,6	78,9
Unlöslich . . .	10,0	—	3,75	Fe ₂ O ₃ . . .	15,5	18,5
	100,0	99,97	100,00	X . . .	0,1**)	0,3***)
					96,8	98,6

*) MnO. **) X = P und Spuren von Ca, Ni. ***) X = P und Spuren von S.

¹⁾ A. Lacroix, Guide du visiteur à la collection de Minéralogie du Museum d'histoire naturelle 1900, 29 und Min. de la France **4**, 13 (1910) schlägt diesen Namen vor „pour designer des variétés potassiques et en même temps barytiques“.

²⁾ In der 2. Aufl. der Min.-Chem. von 1875 scheint die Analyse verstümmelt zu sein, es steht MnO 76,68, aber die Endsumme stimmt damit nicht.

30. Von Périgueux, Dordogne (Frankreich), kompakt; anal. P. Berthier, Ann. d. Min. **6**, 301 (1821).
 31. Von Grube „Junge Sinternzeche“ bei Eisern (Siegen); anal. Schnabel bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 191.
 32. Von Vicdessos, Ariège (Frankreich); anal. L. E. Rivot, Docimasia, 2. Aufl., **3**, 268 (1886) und A. Lacroix, Min. d. France **4**, 13 (1910).
 33. Von Niem-Son, Kien-An (Tonkin), traubig, hart; bei G. Dupouy, Études minér. sur. l'Indochine franç. 1913, 197.
 34. Von Vechinh, Vinh (Annam), kompakt, hart; anal. wie oben.

	35.	36.	37.	38.	39.
δ	4,435	4,471	3,882	3,979	4,027
Na ₂ O*)	0,58	1,37	1,79	1,23	1,32
O	15,75	15,04	14,75	13,88	13,39
MgO	Spur	Spur	0,13	0,13	0,16
CaO	1,05	0,77	1,26	0,47	0,74
MnO	75,07	71,81	73,98	68,74	66,41
Fe ₂ O ₃	4,97	6,31	2,36	2,67	10,23
Lösliches SiO ₂	0,55	0,56	0,45	0,68	0,41
Unlösliches SiO ₂	—	1,26	0,29	8,88	1,63
P ₂ O ₅	0,96	0,91	0,95	0,34	0,87
H ₂ O**)	2,87	2,93	4,22	3,00	4,69
	101,80	100,96	100,18	100,02	99,85
MnO ₂	85,65	81,80	80,20	75,52	72,81
MnO	5,17	5,05	8,53	7,10	6,99
H ₂ O bei 100–110°	1,62	1,00	2,22	0,68	3,43

*) Teilweise durch K₂O ersetzt.

**) Die Zahlen gelten für 100 Teile der bei 100–110° getrockneten Substanz.

35. Von Arschitza (Bukowina), blauschwarz, abfärbend, zerklüftet, Härte 5–6; anal. Th. Morawski u. J. Stingl, Journ. prakt. Chem. **15**, 233 (1877).
 36. Von ebenda, traubig-schalig, Härte nahe 6; anal. wie oben.
 37. Von ebenda, stalakt. Überzug auf dichtem Erz, Härte 5,5; anal. wie oben.
 38. Von ebenda, kleintraubig, am Bruche glänzend, Härte 5,5; anal. wie oben.
 39. Von ebenda, dicht, blauschwarz, Haupthandelsware; anal. wie oben.

e) Fe- neben größeren Mengen Ba-haltig.

	40.	41.	42.	43.	44.	45.
δ	—	4,19	4,10	—	—	—
K ₂ O	0,28	—	—	—	—	—
O	—	—	—	—	12,50	12,45
MgO	0,28	—	—	—	Spur	0,60
CaO	0,59	—	—	—	1,80	Spur
MnO	66,16*)	77,4***)	72,9***)	81,12***)	66,24	69,30
CoO	0,03	—	—	—	—	—
BaO	15,34	10,4	8,6	8,25	5,16	6,58
Al ₂ O ₃	0,75	—	—	—	} 3,70	2,84
Fe ₂ O ₃	2,70	3,5	4,0	4,12		
SiO ₂	0,92	3,4	9,3	—	6,08	5,46
P	—	—	—	—	0,03	0,06
H ₂ O	12,07**)	4,0	3,2	5,50	4,10	3,20
	99,12	98,7	98,0	98,99	99,61	100,49

*) Mn₃O₄.

**) H₂O + O.

***) MnO₂.

40. Von Skidberg (Schweden), dicht, schwarz, Härte gegen 6; anal. J. F. Bahr, Journ. prakt. Chem. **53**, 312 (1851).

41. Von Huelva (Spanien), dicht, stahlgrau, Strich bräunlichschwarz; anal. V. Sevoz u. J. Breuilhs, Bull. soc. de l'Ind. min. **6**, 29 (1860) und Revue géol. Paris (Delesse) **1**, 57 (1860).

42. Von ebenda, blauschwarz, sehr hart, Strich bräunlichschwarz; anal. wie oben.

43. Von ebenda, graulichschwarz, Härte 7, nach Abzug von 63% Quarz; anal. wie oben.

44. Grk bei Čevljanovié (Bosnien), Schwarzerz; anal. F. Katzer, Berg- u. hüttm. Jahrb. **54**, 3. Heft (1906); N. JB. Min. etc. **2**, 405 (1909).

45. Naniéi bei Čevljanovié (Bosnien), Blauerz; anal. wie oben.

f) *Andere Mischungen.*

	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.
δ	4,699	—	3,86	—	—	4,3 ± 0,03	4,2—4,3
Li ₂ O	—	—	—	—	—	0,481	0,35
K ₂ O	1,36	0,92	3,25	} Spur	0,55	3,379	0,44
Na ₂ O	—	—	0,02			0,835	1,20
O	4,49	16,06	—	—	—	14,658	—
MgO	—	0,64	0,25	1,05	0,05	0,078	—
CaO	0,37	1,84	0,54	0,70	Spur	0,262	Spur
MnO	85,17*)	74,61	3,61	5,47	6,23	75,741	5,84
CoO	0,31	0,46	0,15	—	—	0,119	1,76
CuO	1,28	—	0,04	—	—	0,080	—
BaO	—	2,40	2,43	2,30	1,90	—	3,12
Al ₂ O ₃	—	—	3,55	2,21	1,45	2,525	7,83
Fe ₂ O ₃	—	—	5,71	2,50	4,03	0,173	2,20
SiO ₂	2,51	—	0,45	0,53	1,27	0,132	7,68
MnO ₂	—	—	73,35	80,62	79,40	—	56,54
H ₂ O	4,02	2,70	3,80	4,95	4,74	3,764	11,40
X	—	—	3,025**)	0,07***)	0,147†)	—	1,70 ††)
	99,51	99,63	100,175	100,40	99,767	102,227	100,06

*) Mn₃O₄. **) X = S 0,034, P₂O₅ 0,791, ZnO 0,15, TiO₂ Spur, hygroskopisch H₂O 2,05. ***) X = P₂O₅ 0,07, SO₃ Spur. †) X = P₂O₅ 0,048, SO₃ 0,065, As₂O₃ 0,034. ††) NiO 0,32, P₂O₅ 0,49, SO₃ 0,89.

46. Von Grube Löh bei Rothemühl a./d. Bigge, südl. v. Olpe, traubig blauschwarz und dicht eisengrau, Härte > 6, Gang in Grauwacke; anal. K. List, Pogg. Ann. **110**, 325 (1860).

47. Von Elgersburg (Thüringen), dicht, sehr hart; anal. Herter bei C. F. Rammsberg, Min-Chem. 1875, 190.

48. Von Ávagudem, Vizagapatam Distr. Madras (Indien), metallglänzend, auf frischem Bruch Farbe, Glanz wie gediegen Blei, Strich braunschwarz; anal. J. u. H. S. Pattinson bei L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India **37**, 100 (1909); Z. Kryst. **50**, 272 (1912).

49. u. 50. Von Miguel Burnier (Brasilien), Bauschanalysen von größtenteils hartem Erz, also wahrscheinlich Psilomelan; anal. H. K. Scott, Journ. Iron a. Steel Inst. 1900, No. 1; Z. prakt. Geol. **9**, 264 (1901).

51. Lithionpsilomelan von Salm Chateau (Belgien), dicht, Härte 6,5. Mittel aus 2 Analysen von H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. **13**, 16 (1876); N. JB. Min. etc. 1876, 558.

52. Vom Appalachian Park, Sevierville, Tennessee; anal. J. E. Whitefield bei E. T. Wherry, Proc. U. S. Nat. Mus. **51**, 82 (1917); N. JB. Min. etc. 1924 **2**, 196.

	53.	54.	55.	56.
δ	3,34	3,25	—	—
O	—	—	6,50	6,56
CaO	—	Spur	—	—
MnO	27,73	17,82	31,71	31,96
BaO	—	Spur	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	2,43	1,49
Fe ₂ O ₃	Spur	1,87	43,67	44,24
MnO ₂	67,05	69,74	—	—
H ₂ O	5,86	8,56	15,57	15,55
	100,64	97,99	99,88	99,80

53. Von Padria bei Alghero (Sardinien), amorph, traubige Krusten, Härte 5; anal. C. Rimatori, R. Acc. d. Linc. **10**, 2. Sem. 228 (1901); N. Jb. Min. etc. **2**, 344 (1902).

54. Von Cap Giardano gegen Porto Scuso (Sardinien), amorph, harte Krusten auf Trachyt; anal. wie oben.

Anhang:

55. u. 56. Skemmatit von Iva, Anderson Co. (Süd-Carolina); anal. W. M. Bradley bei W. E. Ford u. W. M. Bradley, Am. Journ. **36**, 173 (1913); Z. Kryst. **53**, 229 (1914). Anscheinend amorphes Umwandlungsprodukt des Pyroxmangits, metallglänzend, Strich dunkelbraun, Härte 5,5—6, löslich in HCl unter Cl-Entwicklung, gibt im Kölbchen H₂O und O, schmilzt bei 4. Die gerechnete Formel ist 3MnO₂ · 2Fe₂O₃ · 6H₂O. Er hat viel Ähnlichkeit mit einem Psilomelan, aber die abweichende Zusammensetzung macht es doch fraglich, ob man ihn als solchen betrachten darf.

Zusammenstellung der Analysennummern nach den Fundorten. Deutschland: Graul 7, Schneeberg (Sa.) 4, 18, Bayreuth 15, Fichtelgebirge 21, Thüringen 6, 12, 13, Elgersburg 10, 25, 47, Ilmenau 8, 17, 20, 26, Eisenbach (Schwarzwald) 27, Heidelberg 24, Horhausen 16, Siegen 31, Olpe 46; Ungarn: Nadabula 19; Bukowina: Arsehitza 35—39; Bosnien: 44, 45; Sardinien: 53, 54; Spanien: Huelva 41, 42, 43; Frankreich: Gouttes Pommiers 29, Périgueux 30, Romanèche 1, 2, 5, 9, 11, Vicdessos 32; Belgien: Salm-Chateau 51; Schweden: Skidberg 40; Indien: 14, 23, 28, 48; Tonkin: 33; Annam: 34; Colorado: 22; Tennessee 52; Brasilien: 49, 50; unbekannt 3.

Formel und Konstitution.

E. Turner¹⁾ und ursprünglich auch C. F. Rammelsberg²⁾ hielten den Psilomelan für ein Gemenge einer bestimmten Verbindung mit Pyrolusit und E. Turner schrieb seine Formel: [Mn₂O₃ + xBaO] + yMnO₂ (Pyrolusit), C. F. Rammelsberg hingegen [RO · 2MnO₂] + 2H₂O + xMnO₂ (Pyrolusit). Spätere Analysen widersprachen dieser Formel; K. List (Anal. 46) kam zur Formel: 2Mn(R)O · 3MnO₂ + H₂O; E. E. Schmidt (Anal. 10) zur Formel: $3\text{Mn}(\text{R})\text{O} \cdot 12\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.³⁾ Nun (1875) erklärte C. F. Rammelsberg⁴⁾ den Psilomelan als bestimmte Verbindung und gab ihm die Formel: $\text{RO} \cdot 4\text{MnO}_2$ mit 1—1½ H₂O bei Baryt-psilomelanen, mit 1 H₂O bei Kali-psilomelanen. Im selben Jahre veröffentlichte H. Laspeyres⁵⁾ seine eingehenden Untersuchungen, die ihn dazu führten, den Psilomelan für ein Manganat der Säure H₄MnO₅ zu halten und ihm die Formel: H₂MnMnO₅, zu-

¹⁾ E. Turner, Pogg. Ann. **14**, 226 (1828).

²⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **54**, 554 (1841).

³⁾ E. E. Schmid hatte irrthümlich (BaO, MnO) 4MnO₂ + 6H₂O geschrieben; von H. Laspeyres [Journ. prakt. Chem. **13**, 236 Anm. (1876)] richtig gestellt.

⁴⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 191.

⁵⁾ H. Laspeyres, a. a. O., S. 20.

zuschreiben. Er fand, daß trotz der großen Schwankungen der Analysen das Mittel aus allen Analysen dieser Formel entspräche. Seine Ansicht fand viele Anhänger, während P. v. Groth¹⁾ den Psilomelan auch weiterhin für ein Gemenge mit dem Hauptbestandteile MnO_2 hielt. 1895 errechnet C. F. Rammelsberg²⁾ für die Ba-Psilomelane: $\text{RO} : 8\text{MnO}_2 : 0-2-3 \text{ aq}$, für die K-Psilomelane: $\text{RO} : 14\text{Mn}_2$ bis $\text{RO} : 24\text{MnO}_2 : 4-5 \text{ aq}$ und äußert die Ansicht, daß sie sicherlich MnO_2 beigemischt enthalten und ihre wirkliche Mischung noch nicht bekannt sei. 1898 erklärt P. v. Groth³⁾ den Psilomelan für ein Gemenge von Manganmanganiten, in welchen ein Teil des MnO durch BaO und kleine Mengen der Oxyde von Ca, Mg, Co, Cu, Fe, Al und Alkalien ersetzt sei. L. L. Fermor⁴⁾ schließt sich der Ansicht von H. Laspeyres an und stellt als allgemeine Formel auf: $m\text{R}_2\text{MnO}_5 + n\text{R}_4(\text{MnO}_5)_3$; daraus wenn R gänzlich = Mn ist: Mn_2MnO_5 oder Mn_3O_5 mit Mn 67,35 und O 32,65. Seit man mit F. Cornu der Gelnatur des Psilomelans wieder Aufmerksamkeit schenkte und den Eigenschaften der Gele Rechnung trug, hat man im allgemeinen darauf verzichtet, aus den Psilomelananalysen bestimmte Formeln zu rechnen. Man betrachtet ihn jetzt meist als das Gel von MnO_2 , das wechselnde Mengen von MnO und Oxyden anderer Metalle, wie Ba, Sr, Ca, Mg, Fe, Al, Cu, Ni, Pb, Zn, Tl, V, K, Na, Li neben As_2O_5 , P_2O_5 , HCl , CO_2 , SO_3 , SiO_2 , TiO_2 , Sb_2O_3 , S adsorbiert enthält.

Daß die Neigung des MnO_2 -Geles zur Adsorption fremder Stoffe besonders stark ist, kann man daraus schließen, daß auch das künstliche Dioxydhydrat, wie A. Gorgeu⁵⁾ gezeigt hat, nicht nur aus Lösungen von KOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 erhebliche Mengen der Basen aufnimmt, sondern auch aus gelösten Alkalicarbonaten oder aus gefällttem BaCO_3 oder CaCO_3 , ja sogar unter CO_2 -Entwicklung aus Marmorpulver.

Eigenschaften. Psilomelan ist ein typisches Gelmineral und zeigt häufig nierige, traubige, stalaktitische Formen, ist dicht, bläulich-, bräunlich-, grauschwarz bis dunkelstahlgrau mit schwarzem bis braunschwarzem Strich, der ausgerieben, immer graubraun ist. Härte 5—7, Dichte ungefähr 3,3—4,7.

Er ist Leiter der Elektrizität⁶⁾ und zwar nach F. Braun⁷⁾ unipolarer Leiter. O. Weigel⁸⁾ wies jedoch nach, daß er porös sei und Wasser adsorbiert enthalte und daß darauf die Erscheinung der sogenannten unipolaren Leitung beruhe; der ausgetrocknete Körper zeigt sie nicht.

Im Kölbchen geben die meisten Psilomelane H_2O , alle O, vor dem Lötrohr verknistern die meisten, sind sehr schwer schmelzbar und färben die Flamme grün (Ba), violett (K), gelb (Na) oder rot (Li). In HCl löslich unter Cl -Entwicklung, das feine Pulver auch in kochender Citronensäure unter CO_2 -Entwicklung.⁹⁾ Kochende H_2SO_4 färbt er zum Unterschiede von den

¹⁾ P. v. Groth, Tabell. Übers. d. Min., 2. Aufl., 1882, 36.

²⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem., 2. Nachtr., 1895, 78.

³⁾ P. v. Groth, Tabell. Übers. d. Min., 4. Aufl., 1898, 64.

⁴⁾ L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India. 37, 99—105 (1909).

⁵⁾ A. Gorgeu, Ann. chim. phys. [3] 66, 156 (1862); C. R. 110, 1134 (1890).

⁶⁾ F. Beijerinck, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 11, 463 (1897).

⁷⁾ F. Braun, Pogg. Ann. 153, 556 (1874); Wied. Ann. 1, 95 (1877); 4, 476 (1878); 19, 340 (1883); siehe auch H. Meyer, Wied. Ann. 19, 70 (1883).

⁸⁾ O. Weigel, N. JB. Min. etc. Beil.-Bd. 21, 338, 396 (1906).

⁹⁾ H. C. Bolton, Min. Mag. 4, 187 (1882).

Kristalloiden Polianit und Pyrolusit violett, doch verschieden stark je nach dem Vorkommen.¹⁾

Er findet sich in Pseudomorphosen nach Calcit, Rhodochrosit,²⁾ Fluorit, Baryt und Würfelierz.³⁾

II. Kristallinischer Psilomelan mit Romanechit, Calvinigrit, Leptonematit, Rancieit.

Kristallsystem unbekannt.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
δ . . .	4,37	4,134	—	—	—	4,361	3,2
K_2O . . .	4,05	0,21	0,27	0,37	Spur	0,38	} 0,50
Na_2O . . .	—	0,25	—	0,08	1,30	0,39	
O . . .	14,18	10,09	13,92	12,82	14,35	13,66	—
MgO . . .	1,05	0,13	0,54	0,07	0,20	0,20	3,95
CaO . . .	—	1,26	0,20	0,52	0,20	0,10	9,20
MnO . . .	70,60	70,54*)	69,51	64,54	71,25	67,87	15,05
CuO . . .	—	0,25	0,36	0,18**)	0,10**)	1,15	—
BaO . . .	6,55	10,92	8,78	14,45	0,95	0,20	—
Al_2O_3 . . .	—	0,21	—	—	—	6,32	—
Fe_2O_3 . . .	0,77	0,17	—	1,80	3,75	3,77	—
SiO_2 . . .	0,60	0,32	—	—	0,50	0,36	59,75†††)
H_2O . . .	1,67	5,86	4,05	4,34	5,00	6,42	12,40
Unlös. . .	—	—	—	0,25	2,40	—	—
X. . . .	—	—	—	0,85***)	0,10†)	0,68††)	—
	99,47	100,21	97,63	100,27	100,10	101,50	100,85

*) Mn_3O_4 . **) $CuO + PbO$. ***) $X = P_2O_5$ 0,05, As_2O_5 0,7, CO_2 0,1 und Spuren von SO_3 , ZnO . †) $X = P_2O_5$ 0,1 und Spuren von As_2O_5 , SO_3 , HCl , ZnO .
 ††) $X = Li_2O$ 0,21, CoO 0,47. †††) MnO_2 .

1. Von Gy, Haute-Saône (Frankreich), faserige Knollen, dunkelgrau, schneidbar; anal. J. J. Ebelmen, Ann. d. Min. [3] **19**, 161 (1841). — C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 181.

2. Von Oehrenstock (Thüringen), nierenförmig, am Bruche strahlig, schwarz; anal. E. E. Schmid, Pogg. Ann. **126**, 154 (1865).

3. Von Schwarzenberg, Langenberg (Sachsen), Glaskopfstruktur; anal. Heyl bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 190.

4. Von Romanèche (Frankreich), innere Schichten, kristallin; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. min. **13**, 23 (1890); Z. Kryst. **21**, 263 (1893).

5. Von Lorca (Spanien), sehr feinkörnig; anal. derselbe, wie oben.

6. Calvinigrit von Kalteborn bei Eisfeld (Siegen); anal. H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. **13**, 223 (1876).

7. Rancieit von Fillols, Pyrenäen (Frankreich); anal. F. Pisani bei A. Lacroix, Min. de France **4**, 24 (1910).

Die kristallinen Psilomelane zeigen weder in der Zusammensetzung noch in den physikalischen Eigenschaften mit Ausnahme der Struktur wesent-

¹⁾ K. Thaddeef, Z. Kryst. **20**, 350 (1892).

²⁾ A. E. Reuss, J. k. k. geol. R.A. **20**, 519 (1870).

³⁾ R. Blum, Pseudom. 1843, 265, 266 und 3. Nachtr. 235.

liche Unterschiede von echten Psilomelanen; man darf vielleicht annehmen, daß sie kristallin gewordene Gele sind.

Mit dem Namen Romanechit bezeichnet A. Lacroix (l. c., S. 5) die kristallinen Psilomelane von Romanèche; ob er auch andere Vorkommen unter diesem Begriff einschließt, ist nicht gesagt. Dagegen rechnet er dazu auch wadartige Formen, wie er überhaupt Wad nur als Strukturabart des Psilomelans betrachtet. Der konstante Ba-Gehalt und die kristallinische Struktur haben A. Lacroix dazu geführt, diese Psilomelane als eigene Spezies zu betrachten; er schreibt ihnen die Formel $H_2(Mn, Ba)Mn_3O_8$ mit der theoretischen Zusammensetzung MnO_2 66,75, MnO 9,08, BaO 19,57, H_2O 4,60 zu, Farbe stahlgrau bis schwarz, Strich schwarz, Dichte 4,55.

Calvonigrit ist nach H. Laspeyres stalaktitisch, schalig, mit Lepidokrokot gemengt, feinfaserig, niemals dicht zum Unterschiede vom typischen Psilomelan. Härte 5,5, Dichte 4,361, Strich braunschwarz; der Zusammensetzung nach steht er in der Mitte zwischen H_4MnO_5 und H_6MnO_6 .

Der Leptonematit A. Breithaupts (faseriger Schwarzeisenstein) dürfte auch hierher gehören.

Rancieit (fälschlich auch Rancierit) nennt A. Lacroix ein altbekanntes Mineral, das Romé de l'Isle „chaux de manganèse argentin“, R. J. Haüy „manganèse oxydé argentin“ genannt hatten. Es ist ein Ca-Psilomelan, der in sehr gebrechlichen Massen, aufgebaut aus dünnen Lamellen und scheinbar faserig, besonders in Limonitgeoden vorkommt. Farbe violett, braun, schwarz, z. T. braundurchscheinend, oft stark metallglänzend (ähnlich dem Rubinglimmer). Dichte 3—3,2. Typisch in Rancié bei Videssos, Ariège (Frankreich).

III. Abnormaler (weicher) Psilomelan.

a) Weiche Psilomelane von wesentlich normaler Zusammensetzung.

Anhang: Beldongrit.

	Analysen.				
	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	—	4,24	4,41	3,683	3,22
K_2O . . .	—	3,98	2,33	—	—
Na_2O . . .	—	—	0,18	—	—
O . . .	6,7	13,74	6,61**)	14,14	22,00**)
MgO . . .	—	0,97	0,22	—	0,15
CaO . . .	—	—	0,29	—	2,31
MnO . . .	70,3*)	68,30	79,87***)	69,65	36,96***)
CoO . . .	—	—	0,20	0,52	—
CuO . . .	—	—	0,04	6,02	—
BaO . . .	12,8	6,60	5,16	0,41	0,78
Al_2O_3 . . .	—	—	0,75	1,97	0,40
Fe_2O_3 . . .	—	1,90	0,07	1,96	7,49
Lösl. SiO_2 . . .	—	0,27	0,05	—	1,41
Unlösl. . .	5,6	—	—	—	17,72††)
H_2O . . .	4,6	2,65	2,60	5,21	6,16
X . . .	—	—	1,713†)	—	4,375†††)
	100,0	98,41	100,083	99,88	99,755

*) Mn_2O_4 . **) MnO . ***) MnO_2 .
 ZnO 0,40, hygrosk. H_2O 0,45 und Spur Cl .
 H_2O 4,21, A_2O_5 0,005, P_2O_5 0,05, CO_2 0,11.

†) $X = S$ 0,037, P_2O_5 0,676, NiO 0,15,
 ††) Freies SiO_2 . †††) $X =$ hygrosk.

1. Von Romanèche (Frankreich), erdig, dunkelbraun (gehört vielleicht zum Wad?); anal. P. Berthier, Ann. d. Min. **6**, 301 (1821).
2. Von Gy, Haute-Saône (Frankreich), weich, kompakt, schwarz; anal. J. J. Ebelmen, Ann. d. Min. [3] **19**, 164 (1841).
3. Von Tekrasai, Singhbhum, Distr. Bengal (Indien), sehr feinkörnig wie Porzellan, Härte etwa 3; anal. J. und H. S. Pattinson bei L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India **37**, 100 (1909); Z. Kryst. **50**, 272 (1912).
4. Von Huiquintipa, Tarapaca (Chile), dicht, amorph, Härte 3–4, Strich leberbraun; anal. H. F. Keller, Proc. Am. Phil. Soc. **47**, 79 (1908); Z. Kryst. **48**, 117 (1911).
5. Beldongrit von Beldongri, (Nágpur Distr., Zentral-Prov. Indien); anal. im Imperial Institut bei L. L. Fermor, l. c., S. 908.

Die hier angeführten Psilomelane unterscheiden sich von den normalen hauptsächlich durch die geringe Härte, etwa bis 4; sie sind vielleicht Veränderungsprodukte normaler Psilomelane und bilden den Übergang zum Wad.

Beldongrit benennt L. L. Fermor provisorisch ein Mineral, das dem Psilomelan sehr nahe steht und dessen Selbständigkeit keineswegs noch sicher gestellt ist; es ist schwarz, pechähnlich, wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt von Serpentin. Nach Abzug des freien SiO_2 als Quarz und des gebundenen als Spessartin errechnet sich die Formel $6\text{Mn}_3\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Dichte 3,22, Härte 4.

b) *Lithiophorit, Kakochlor.*

(Weiche Li- und Al-haltige Psilomelane.)

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ . . .	3,65	3,36	3,22	3,11	—
Li_2O . . .	Spur	1,23	1,42	0,91	} 1,25
K_2O . . .	—	0,73	1,50	1,26	
O . . .	—	10,28	7,77	9,20	9,50
CaO . . .	—	Spur	Spur	—	—
MnO . . .	54,00*)	55,12	49,87	43,46	50,95
CoO . . .	4,00**)	} 2,42	0,64	} 2,55***)	} 4,31
NiO . . .	—		0,30		
CuO . . .	0,61	1,74	0,96	0,53	0,55
BaO . . .	—	2,78	1,26	0,82	0,73 †††)
Al_2O_3 . . .	23,00	10,54	15,53	14,33	} 11,46
Fe_2O_3 . . .	—	1,48	2,43	0,83	
Bi_2O_3 . . .	—	Spur	—	—	0,41
H_2O . . .	13,40	12,64	15,42	12,33†)	16,59
Unlös. . .	—	—	3,08	13,78††)	3,88††)
	95,01	98,96	100,18	100,00	99,63

*) Mn_2O_3 . **) Co_2O_3 . ***) Oxyd. †) Aus der Differenz bestimmt. ††) SiO_2 . †††) $\text{BaO} + \text{CaO}$.

Lithiophorit:

1. Von Saalfeld (Thüringen), feinschuppig, metallglänzend, z. T. dicht, matt; unvollständige Analyse von F. v. Kobell, Journ. prakt. Chem. **109**, 427 (1870).
2. Aus dem Schneeberger Revier (Sachsen), traubig, Zersetzungsprodukt von Psilomelan; anal. Cl. Winkler bei A. Frenzel, Journ. prakt. Chem. **112**, 353 (1871); N. JB. Min. etc. 1872, 219.
3. Von Grube „Gott segne beständig“ an der Spitzleithe bei Schneeberg (Sachsen); anal. wie oben.

Kakochlor:

4. Von Rengersdorf bei Görlitz (Ober-Lausitz); anal. Iwaya bei A. Weisbach, N. JB. Min. etc. 1878, 848; Z. Kryst. **4**, 110 (1880).

5. Ebenso, N. JB. Min. etc. **2**, 113 (1880); Z. Kryst. **6**, 108 (1882).

Lithiophorit ist meist traubig, nierig, auch schalig und plattig; manchmal in Pseudomorphosen nach Calcit, gewöhnlich auf Quarz; dicht, amorph, nur der von F. v. Kobell analysierte war feinschuppig; meist bläulichschwarz mit braunem Strich. Härte wenig über 3, Dichte 3,1—3,6. Vor dem Lötrohr unschmelzbar, färbt die Flamme rot. Vom normalen Psilomelan durch geringere Härte und Gewicht und durch den Li- und hohen Al-Gehalt unterschieden.

Kakochlor ist Lithiophorit von Rengersdorf; für ihn rechnet A. Weisbach die empirische Näherungsformel: $\text{AlMn}_3\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$.

c) *Lampadit*.

Synonyma: Kupfermanganerz, Pelokonit, Kupferschwärze pt.

(Weiche Cu-Psilomelane.)

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
δ . .	—	3,1	—	—	—	—	—	2,95
K_2O . .	—	Spur	0,52	0,64	0,64	—	—	—
O . .	—	—	8,91	—	—	—	—	5,16
MgO . .	—	—	0,69	—	—	—	—	2,33
CaO . .	—	—	2,25	2,85	4,41	—	28,0††)	0,75
MnO . .	30,05*)	74,10*)	49,99	53,21	54,22	40,28†)	18,2†)	26,31
CoO . .	—	—	0,49***)	0,14***)	0,13***)	—	—	4,70
CuO . .	11,50	4,80	14,67	16,85	16,04	24,71	6,5	18,68
BaO . .	—	—	1,64	1,69	1,90	—	—	0,55
Fe_2O_3 . .	29,00	0,12	4,70	1,87	1,87	0,23	24,6	8,10
SiO_2 . .	—	0,30	2,74	—	—	18,90	—	—
H_2O . .	29,45	20,10	14,46	16,94	16,94	15,52	4,8	19,40
Unlösll.	—	1,05***)	—	—	—	—	16,6	15,60
	100,00	100,47	101,06	94,19	96,15	99,64	98,7	101,58

*) Mn_2O_3 . **) Gips. ***) Co- und Ni-Oxyd. †) MnO_2 . ††) CaCO_3 .

1. Von Lauterberg (Harz), Kupferschwärze; anal. A. P. J. Du Mênil bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 125.

2. Von Schlaggenwald (Böhmen), traubig, halbhart; anal. C. Kersten, Schweigg. Journ. **66**, 6 (1832).

3. Von Kamsdorf bei Saalfeld (Thüringen); anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **54**, 550 (1841).

4. und 5. Von ebenda; anal. Th. Böttger bei C. F. Rammelsberg, wie oben.

6. Bei Coquimbo (Chile), schwarzer Steinkohle ähnlich; anal. F. Field, Chem. Gaz. 1858, 104; Jber. Fortschr. Chem. 1858, 691.

7. Bei Jambillos, Coquimbo (Chile); anal. wie oben.

8. Aus Chile, mit Kieselkupfer verwachsen; anal. A. Frenzel, N. JB. Min. etc. 1873, 801.

Die erste Analyse des Kupfermanganerzes von Schlaggenwald von W. A. Lampadius¹⁾ ergab 82,0 schwarzes Manganoxyd, 13,5 braunes Kupferoxyd, 2,0 Kiesel.

¹⁾ W. A. Lampadius, Neue Erfahrungen im Gebiete der Chemie II, 70. — C. v. Leonhard, Taschenbuch **14**, 219 (1820).

C. F. Rammelsberg¹⁾ gibt für das Kupfermanganerz die Formel:
 $2 \begin{Bmatrix} \text{MnO} \\ \text{CuO} \end{Bmatrix} \cdot 2 \text{MnO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, später aber $m \text{RO} \cdot n \text{MnO}_2 \cdot x \text{aq}$. H. Laspeyres:²⁾
 $\text{H}_4 \text{RMnMn}_4 \text{O}_7$.

Eigenschaften. Nierig, traubig, derb; Bruch muscheliger, etwas spröde, bläulichschwarz, Strich schwarz bis bräunlichschwarz, fett-glasglänzend, Härte $4-4\frac{3}{4}$, Dichte 3—3,2.

Im Kölbchen gibt er Wasser und zerspringt, auf Kohle wird er braun und schmilzt nicht. Die Boraxperle zeigt Mn-Farbe und wird bei der Reduktion trüb und rot (Cu). Die Phosphorsalzperle ist heiß grünlich, kalt blauviolett, auf Kohle mit Zinn wird sie trüb und rot. Mit Soda und Borax auf Kohle Kupferkorn. In HCl unter Cl-Entwicklung löslich, erteilt kochender H_2SO_4 deutliche Violett-färbung.

Er ist ein junges Gebilde auf Erzgängen wie zu Schlaggenwald, Saalfeld.

G. F. Richters Pelokonit,³⁾ der in Tierra amarilla und Remolinos in Chile mit Kupfergrün und Malachit verwachsen vorkommt und nicht analysiert ist, mit leberbraunem Strich und Dichte 2,5—2,57 ist nach C. Kersten⁴⁾ auf Grund qualitativer Versuche mit Lampadit identisch; der braune Strich soll von größerem Eisengehalt herrühren.

Manche Kupferschwärze ist Mn-haltig; diese bilden den Übergang vom Lampadit zum Melakonit.

d) *Asbolan.*

Synonyma: Kobaltmanganerz, Schwarzer Erdkobalt, Kobalt-schwärze, Aithalith.

(Weiche Co-Psilomelane.)

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
K ₂ O . . .	—	—	0,37	—	—	—	—	—
O . . .	—	7,27	9,47	4,20	11,09	9,4	7,53	—
MgO . . .	—	—	—	0,20	0,24	} 1,2 †)	} 0,37	} 2,38
CaO . . .	—	—	—	0,30	0,32			
MnO . . .	16,0*)	33,47	40,05	16,57	49,93	38,2	34,91	33,62 †††)
NiO . . .	—	—	—	1,63	2,82	3,6	0,61	1,64
CoO . . .	19,4**)	34,37	19,45***)	4,05	8,33	7,9	4,33	7,76
CuO . . .	0,2	—	4,35	—	0,17	—	3,11	—
BaO . . .	—	—	0,50	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	20,4	—	—	12,52	6,28	18,8	8,75	14,29
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	4,56	41,20	4,39	3,5	22,80	—
SiO ₂ . . .	24,8	—	—	2,80	1,79	0,5	4,00	2,20
H ₂ O . . .	17,0	24,56	21,24	18,74	11,51	15,8	12,51	29,20 *†)
	97,8	99,67	99,99	102,21	96,87	98,9	99,57 ††)	91,09

*) Mn₂O₃. **) Mit Mn₂O₃. ***) Oxyd. †) + K₂O und BaO.
 ††) Im Referat steht 99,67. †††) Mn₃O₄. *†) H₂O und Unbestimmtes.

1) C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 189 und 2. Nachtrag 1895, 78.
 2) H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. 13, 185 (1876).
 3) G. F. Richter, Pogg. Ann. 21, 590 (1831).
 4) C. Kersten, Schweigg. Journ. 66, 7 (1832).

1. Von Rengersdorf (Ober-Lausitz); anal. M. H. Klaproth, Beiträge **2**, 308 (1797).
2. Von Kamsdorf bei Saalfeld (Thürigen); anal. J. W. Döbereiner, Gilberts Ann. **67**, 333 (1821).
3. Von ebenda; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **54**, 553 (1841).
4. Von Grube Thia Louise (Neucaledonien), in Tonen, die ein Umwandlungsprodukt von an Serpentin gebundenen Feldspatgesteinen darstellen, limonitähnlich; bei N. Kurnakow und N. Podkopajew, Verh. Min. Ges. Petersbg. [2] **39**, 15—17 (1901) (russisch); N. JB. Min. etc. **2**, 343 (1902); Z. Kryst. **37**, 415 (1903).
5. Ebenso, das Material möglichst rein ausgesucht.
6. Fundort unbekannt; anal. H. Copaux, Bull. soc. chim. [3] **29**, 301; Chem. ZB. **1**, 1277 (1903).
7. Vom Berge Wissokaja, Nischnij Tagil (Ural), Kruste auf Magnetit; N. Kurnakow und N. Podkopajew, Berg-Journ. **3**, 359—367 (1903); Z. Kryst. **41**, 189 (1906).
8. Von Neucaledonien, sehr rein; anal. E. Glasser bei A. Lacroix, Min. de France **4**, 24 (1910).

C. F. Rammelsberg¹⁾ gibt dem Asbolan die Formel: $\left. \begin{matrix} \text{CoO} \\ \text{CuO} \end{matrix} \right\} 2\text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

H. Laspeyres:²⁾ $\text{H}_3\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{MnMnO}_9$.

Eigenschaften. Traubig, nierig, derb, Bruch muschelrig; auch mulmig (Rußkobalt, Kobaltmulm), bläulichschwarz, Strich ebenso, mild, Härte 1—2, Dichte 2,1—2,2.

Im Kölbchen brenzliges Wasser gebend, vor dem Lötrohr unschmelzbar; gibt manchmal grüne Flamme (Cu). Boraxperle dunkelviolet, im Reduktionsfeuer blau, Phosphorsalzperle nur blau. In HCl unter Cl-Entwicklung löslich; die grünblaue Lösung wird beim Verdünnen mit H₂O rot.

Zersetzungsprodukt von Kobalterzen, besonders Speiskobalt, auf Erzgängen, Saalfeld, Kamsdorf, Richelsdorf, Brixlegg usw. und im Serpentin, Neucaledonien.

e) *Brostenit.*

(Weicher Fe-Psilomelan?)

Analysen.

	1.	2.	3.		4.	5.	6.
MgO . . .	—	0,76	0,61	MgO . . .	—	0,76	0,61
CaO . . .	3,05	2,70	4,92	CaO . . .	3,05	2,70	3,82
Fe ₂ O ₃ . . .	12,75	13,35	4,53	MnO . . .	6,16	3,11	8,96
Mn ₃ O ₄ . . .	52,55	57,65	68,71	FeO . . .	11,47	12,02	4,08
Glühverlust	16,70	16,98	15,90	MnO ₂ . . .	52,40	61,95	68,06
Gangart . . .	14,75	8,20	5,51	H ₂ O . . .	11,97	10,90	7,17
	99,80	99,64	100,18	CaCO ₃ . . .	—	—	1,97
MnO ₂ . . .	52,40	61,95	68,06	Unlös. . .	14,75	8,20	5,51
					99,80	99,64	100,18

1. Von Holda, 2. von Ferul, 3. von Neagra Dornei, alle in der Gegend von Brosteni (Rumänien), bei 120° getrocknet; anal. P. Poni, Ann. sci. Univ. Jassy **1**, 15 bis 148 (1900); Z. Kryst. **36**, 199 (1902).

4.—6. Dieselben Analysen umgerechnet unter der Annahme, daß Fe, Ca, Mg und ein Teil des Mn mit MnO₃ als Säure verbunden sind; MnO₂ wurde nach der Methode von C. R. Fresenius und Will bestimmt.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 193.

²⁾ H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. **13**, 187 (1876).

	7.	8.	9.	10.	11.
MgO	0,67	0,35	0,30	0,60	0,21
CaO	2,34	1,80	1,80	1,74	1,00
Al ₂ O ₃	0,08	0,22	0,30	0,29	3,10
Fe ₂ O ₃	6,10	6,82	7,10	8,57	1,86
Mn ₃ O ₄	60,10	66,60	70,34	57,60	78,22
P ₂ O ₅	0,036	0,055	0,056	0,064	0,044
Glühverlust — H ₂ O . .	8,48	8,48	7,65	14,18	9,60
H ₂ O	7,82	8,52	6,00	—	4,00
Unlöslich	14,52	7,32	6,64	17,06	2,80
	100,146	100,165	100,186	100,104	100,834
MnO ₂	59,54	70,50	75,15	59,90	79,78

7.—11. Von Dealul Ferului in der Gegend von Brosteni; anal. V. C. Butureanu, Ann. sci. Univ. Jassy 5, 87—108 (1908); Chem. ZB. 2, 1535 (1908).

	12.	13.	14.	15.	16.
δ	3,104	3,48	—	—	2,85
MgO	0,63	0,70	0,68	0,21	0,94
CaO	1,70	1,00	2,80	1,00	3,90
MnO	2,08	2,45	7,20	6,55	5,14
FeO	15,66	10,25	4,85	4,46	22,19
Al ₂ O ₃	1,10	1,30	—	—	1,57
MnO ₂	52,20	54,75	61,50	81,56	40,24
H ₂ O	10,89	11,30	8,50	3,39	8,93
Unlöslich	16,40	18,40	14,52	2,80	17,32
	100,66	100,15	100,05	99,97	100,23

12. Von Holditza (Balaban), 13. von Muntele Rusului, 14. u. 15. von Dealul Ferului, 16. von Vallée de Borca, alle in der Gegend von Brosteni; anal. V. C. Butureanu, 12.—15. Ann. sci. Univ. Jassy 6, 7—24 (1909).

16. Ebenda 7, 183—186 (1912); Chem. ZB. 2, 652 (1909); Bull. soc. min. 40, 164 (1917).

	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
δ	—	—	—	3,61	—	—	—	—
MgO	0,80	—	0,14	—	1,53	0,14	1,67	0,36
CaO	—	—	1,20	1,23	5,87	1,20	1,14	1,40
MnO	—	—	—	5,99	—	—	—	—
CuO	—	—	—	—	0,047	—	—	—
Mn ₂ O ₃	—	—	—	—	5,00	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,30	—	5,01	4,09	4,78	—	—	—
Fe ₂ O ₃	20,20	27,90		14,92	16,14	17,80	12,08	12,90
Mn ₃ O ₄	6,70	6,00	76,18	—	—	6,59	9,51	6,54
SiO ₂	12,00	11,00	—	11,02	13,66	—	—	—
MnO ₂	53,00	47,70	—	57,96	40,90	72,29	70,23	76,66
P ₂ O ₅	—	—	0,21	—	2,22	0,62	0,078	—
SO ₃	—	—	—	—	0,12	—	—	—
S	—	—	—	—	—	0,016	0,02	—†)
H ₂ O	7,00	7,00	14,66*)	5,61	9,43	0,42	—***)	1,20
Unlöslich	—	—	2,37	—	—	0,46	1,26	1,54
	100,00	99,60	99,77	100,82**)	99,697	99,536	95,988	100,60
Mn			54,98	41,26	29,34	50,39	50,98	52,95

*) Glühverlust. **) Im Original steht 100,83; in einem Stück wurde gefunden P=0,206.
 ***) Nicht bestimmt. †) Nicht geprüft.

Während der Korrektur erschien die Arbeit von Mircea Savul, Les gisements de minerais de Manganese du Bassin de Neagra Sarului, Ann. scient. de l'Univ. Jassy **12**, 136—154 (1924). Darin sind angeführt.

17. u. 18. Von Theresia am Zusammenfluß des Neagra Sarului mit der Bistritza; anal. C. Gross bei B. Walter, J. k. k. geol. R.A. **26**, 424 (1876).

19. Von Pietrele Arse im Becken des Neagra Sarului; anal. M. Savul, wie oben.

20. Von Muntele Rusului; anal. M. Savul, wie oben.

21. Vom Nicolaistolln am Wanzovc bei Eisnern, Krain; anal. 1872 k. k. Generalprobieramt bei F. Kossmat u. C. v. John, Z. prakt. Geol. **13**, 315 (1905).

Vielleicht wären hier anzureihen die Analysen der Fe- u. Mn_3O_4 -reichen Varietäten des Erzes von Macskamezö:

22.—24. Anal. C. v. John bei F. Kossmat u. C. v. John, wie oben.

Formel. P. Poni rechnet

aus Analyse 1 die Formel $2MnO_2 \cdot RO + 2H_2O$,

„ 2 „ „ $13MnO_2 \cdot 5RO + 12H_2O$,

„ 3 „ „ $6MnO_2 \cdot 2RO + 3H_2O$.

Die Analysen 12—16 beziehen sich nach V. C. Butureanu auf echte Brostenite (nicht Gemenge) und er rechnet für sie folgende Formeln:

12. $RO \cdot 2MnO_2 + 2H_2O$. 13. $RO \cdot 3MnO_2 + 3H_2O$.

14. $RO \cdot 3MnO_2 + 2H_2O$. 15. $RO \cdot 5MnO_2 + H_2O$.

16. $RO \cdot MnO_2 + H_2O$.

Die als Brostenit bezeichneten Manganerze dürften zu den Gelen gehören, wofür die wechselnde Zusammensetzung, ihre Beschaffenheit und der Umstand spricht, daß sie sehr hygroskopisch sind; sie sind nach P. Poni dicht, zerreiblich, schwarz, auf frischem Bruch halb metallisch-glänzend, an der Luft matt werdend, amorph?; polyedrische Absonderung täuscht Spaltbarkeit vor. Diese Eigenschaften scheinen den Brosteniten den Platz bei den weichen Psilomelanen anzuweisen.

Sie treten in der Gegend von Brosteni, Distrikt Sucéva in Rumänien, am reichlichsten bei Dealul Ferului in kristallinen Schiefern mit einem Carbonat zusammen auf, das die Zusammensetzung $6CO_3Mn_5Fe$ hat und von V. C. Butureanu Ponit genannt wurde. Die echten Brostenite sind zum Unterschiede von den mitvorkommenden Gemengen Oxydationsprodukte des Carbonates und bilden Lagen um frische Kerne desselben, sind schwarz, glänzend, kompakt oder grau feinkörnig (fine conglomeratique).

IV. Wad.

Synonyma: Manganschaum, Grorolith, Bog Manganese.

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	7a.
O . . .	—	6,06	—	11,7	12,8	10,71	10,4	11,2
MnO . .	68,0*	81,88***)	38,59***)	68,9	62,4	70,17	58,5	54,4
BaO . .	1,0	1,40	5,40	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ .	—	—	—	} 7,0†)	—	—	10,7	17,0
Fe ₂ O ₃ .	6,5	—	52,34		6,0	5,43	5,7	5,0
SiO ₂ . .	8,0	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O . .	17,5	10,66	10,29	12,4	15,8	13,28	12,9*†)	11,2
Fremde Bestandteile }	1,0**)	—	2,74	—	3,0††)	—	1,8	1,2
	102,0	100,00	109,36	100,0	100,0	99,59†††)	100,0	100,0

*) Mn_3O_4 . **) C. ***) Mn_2O_3 ; aus der Angabe von E. Turner bei Anal. 3, daß die Substanz aus $84,92\% Mn_2O_3 \cdot H_2O + 2Fe_2O_3 \cdot H_2O$ und aus $11,7\% BaO \cdot Mn_2O_3 + H_2O$ bestehe, läßt sich berechnen, daß es statt 38,59 MnO wahrscheinlich 30,59 heißen soll.

†) Fe_2O_3 + Argile. ††) Ton. †††) Nach Abzug von 33,6% Quarz.

*†) H_2O + Verlust.

1. Von Clausthal (Harz), Grube Dorothea, in Form einer Gur; anal. M. H. Klaproth, Beiträge 3, 311 (1802).

2. Von Upton Pine (Devonshire), schuppig-fasrig; anal. E. Turner, Edinbg. Journ. Sci. N.S. 2, 213 (1830). — J. Berzelius, Jber. 11, 203 (1832).

3. Von Derbyshire, erdig; anal. wie oben.

4. Von Vicdessos, Ariège (Frankr.), kompakt, traubig, abfärbend; anal. P. Berthier, Ann. chim. phys. 51, 91 (1832).

5. Von Groroi, Dep. Mayenne (Frankr.), sog. Groroilith, Knollen in Ton und Sand; anal. wie oben.

6. Von Cautern bei Sunwie (Graubünden), porös, etwas kristallin; anal. wie oben.

7. u. 7a. Von Kalteborn bei Siegen, blättrig, wenig hart, aber nicht abfärbend; anal. wie oben 97.

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
δ	nicht über 3	nicht üb. 3	nicht üb. 3	4,33	—	—	—
K_2O	—	—	—	—	—	—	3,66
O	—	—	—	—	—	7,1	13,48
CaO	—	—	—	—	—	—	4,22
BaO	—	—	—	—	—	8,1	0,36
Fe_2O_3	16,75	22,00	24,50	32,15	34,10	1,0	1,01
MnO_2	68,50	58,50	50,50	53,00	33,40	71,5**)	67,50†)
H_2O	11,50	17,00	20,50	6,85	24,00	9,8	10,30
Fremde Bestandteile }	3,25*)	2,50*)	4,50*)	6,90*)	8,75*)	2,5****)	0,47****)
	100,00	100,00	100,00	98,90	100,25	100,0	101,00

*) Erdige Bestandteile (silica and alumina). **) Mn_3O_4 . ***) SiO_2 . †) MnO.

8. Von Hillsdale, Columbia Co. (New York), erdig braunschwarz; bei L. C. Beck, Min. of New York 1842, 55.

9. Von Austerlitz; wie oben.

10. Von Canaan Centre; wie oben.

11. Von Sing-Sing, Westchester Co. (New York), bläulich und bläulichschwarz, kompakt in Dolomit; wie oben.

12. Von Keeseville, Essex Co. (New York), in erbsengroßen Massen, erdig; wie oben.

13. Von Ilmenau (Thüringen); anal. Scheffler, Arch. Pharm. [2] 35, 260 (1843). — C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 183.

14. Von Kuhbach bei Rübeland (Harz), Glaskopfstruktur, sehr leicht; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. 62, 157 (1844).

	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.
δ	—	2,179	—	—	—	—	3,41
MgO	0,69	—	—	—	1,00	2,0	—
CaO	1,91	—	—	4,38	—	1,0	2,61
MnO	—	3,17*)	—	—	—	4,0	12,86
Al_2O_3	6,30	—	22,91	—	} 24,72	5,0	—
Fe_2O_3	0,77	11,12	9,37	20,51		15,0	2,39
Mn_2O_3	82,52	71,60	33,63**)	61,56	34,93	36,0	69,75
SiO_2	1,43	—	16,82	—	25,84	9,1	—
H_2O	5,58	14,11	17,24	8,43	11,15	6,3	11,89
Unlös.	—	—	—	3,23	—	—	—
X	—	—	—	—	2,36****)	21,0†)	0,60††)
	99,20	100,00	99,97	98,11	100,00	99,4	100,10

*) O; bei C. F. Rammelsberg steht 0,17, wahrscheinlich Druckfehler.

) MnO_2 . *) $X = \text{CoO} + \text{Spur NiO} 2,11$, Alkalien und Verlust 0,25.

†) $X = \text{P}_2\text{O}_5 0,4$, $\text{SO}_3 0,1$, Glühverlust 20,5. ††) $X = \text{CO}_2$ und Verlust.

15. Von Mossebo, Kirchspiel Mölltorps, Westgothland (Schweden); anal. L. J. Igelström, Öfv. Akad. Förh. 1844, 221. — J. Berzelius, Jber., **25**, 342 (1846).

16. Von Krummaw (Böhmen), schwärzlichbraun; anal. Kussin bei C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 183.

17. Von Ratcliff Wood, Ostcheshire (New Hampshire), Krusten in Verwerfungsclüften eines Sandsteins anal. A. S. Woodward, Ch. N. **45**, 241; Jber. Fortschr. Chem. 1882, 1530.

18. Von Slädobergsgrube, Vester-Silberg (Dalarne), Zersetzungsprodukt von Kalkmanganspat; anal. M. Weibull, Geol. För. Förh. **6**, 509 (1882/83); Z. Kryst. **8**, 649 (1884); N. JB. Min. etc. **1**, 22 (1884).

19. Von Trunkey (N. S.-Wales); bei A. Liversidge, Min. of N. S.-Wales 1888, 108.

20. Von Capo Rosso (Insel S. Pietro bei Sardinien), an zersetzte vulkanische Tuffe gebunden; anal. B. Bertolio, Boll. com. geol. Italia **27**, 405—421 (1896); N. JB. Min. etc. **2**, 292 (1897).

21. Zwischen Capo Rosso und Capo Becco (Westküste von S. Pietro), amorph, abfärbend, schwarz, sehr unrein; anal. C. Rimatori, R. Acc. d. Linc. **10**, 2. Sem., 231 (1901); N. JB. Min. etc. **2**, 345 (1902).

	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
K_2O	—	—	—	Spur	Spur	4,00	—
Na_2O	—	—	—	1,70	0,80	1,00	—
O	—	—	—	11,70	11,95	15,10	—
MgO	0,49	0,11	—	1,90	Spur	Spur	1,00
CaO	4,03	0,39	0,83	4,80	1,65	0,25	3,00
MnO	5,02	—	50,38 ^{e)}	59,46	60,30	74,00	60,45 ^{m)}
CoO	0,70	Spur	Spur	—	—	0,30	—
CuO	3,55	Spur	Spur	0,20 ^{h)}	Spur	0,50	—
ZnO	—	—	—	1,50	Spur	Spur	—
BaO	1,54	3,17	0,49	—	15,45	—	—
PbO	—	—	—	—	0,30	Spur	—
Al_2O_3	1,20 ^{a)}	1,93	0,60 ^{a)}	1,10	1,10	—	1,83
Fe_2O_3	15,55	43,00 ^{e)}	0,50			—	—
SiO_2	2,96	—	5,15	0,60	0,80	0,30 ^{l)}	—
MnO_2	14,93	16,80	28,92	—	—	—	—
P_2O_5	—	—	—	0,05	0,05	0,10	0,036
As_2O_5	0,42	0,12	0,93	0,15	0,60	—	—
H_2O	10,75 ^{b)}	23,18 ^{f)}	2,50 ^{g)}	14,98 ^{e)}	5,00	3,40	18,60 ^{o)}
Unlös.	38,59 ^{e)}	11,30 ^{e)}	9,70 ^{e)}	0,40	1,40	—	9,66
X	0,27 ^{d)}	—	—	1,46 ⁱ⁾	0,40 ^{k)}	0,90 ^{m)}	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	99,80	99,85	99,346

^{a)} Phosphorsäurehaltig. ^{b)} $\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 9,75$, $\text{CO}_2 = 1,0$ bei Dunkelrotglut.

^{e)} Ton, Quarz und Porphyrstückchen. Die Analysen 22—24 zeigten alle Spuren von Sb, 23 auch Cl. ^{d)} Verlust. ^{e)} Aus der Differenz. ^{f)} H_2O , CO_2 nach Abrechnung des O. ^{g)} H_2O und etwas O. ^{h)} + PbO ⁱ⁾ $\text{CaSO}_4 1,36$, Organisches 0,1.

^{k)} $\text{CaSO}_4 0,4$ und Spur Organisches. ^{l)} + Fe_2O_3 , Al_2O_3 u. Unlösliches.

^{m)} $\text{CaSO}_4 0,6$, Organisches 0,3. ⁿ⁾ Mn_3O_4 . ^{o)} Glühverlust.

22. Von Ohrdruff, 23. Aus Gotha bezogen, 24. Von Elgersburg (Thüringen); anal. H. Ludwig, Arch. Pharm. [2] **143**, 101 (1870); Chem. ZB. 1870, 581; Jber. Fortschr. Chem. 1870, 1284.

25. Fundort unbekannt, violettgrau, abfärbend; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. min. **13**, 26 (1890); Z. Kryst. **21**, 264 (1893).

26. Von Romanèche, schwarz, abfärbend, besteht aus winzigen Prismen; braun durchsichtig, lebhaft doppelbrechend; anal. wie oben.

27. Von Gießen, feinkörnig, dicht, gelbbraun, nicht deutlich kristallin; anal. wie oben.

28. Von Dealul Ferului bei Brosteni (Rumänien); anal. V. C. Butureanu, Ann. sci. Univ. Jassy 5, 87—108 (1908); Chem. ZB. 2, 1535 (1908).

	29.	30.	31.	32.	33.
K ₂ O . . .	—	—	1,18	0,61	—
Na ₂ O . . .	—	—	0,37	0,31	1,22
MgO . . .	1,65	Spur	0,61	0,54	0,66
CaO . . .	1,60	0,48	0,82	1,32	6,69
MnO . . .	46,97	—	4,14	3,59	4,62
NiO . . .	10,39	—	—	0,10	—
CoO . . .	3,56	—	0,15	0,10	—
CuO . . .	0,53	0,66	0,01	0,05	—
ZnO . . .	Spur	5,94	0,25	0,15	—
BaO . . .	—	0,11	3,29	9,53	0,37
Al ₂ O ₃ . . .	15,93	3,02	3,15	2,91	0,27
Fe ₂ O ₃ . . .	4,07	13,00	7,79	5,86	3,59
SiO ₂ . . .	8,65	9,25	7,85	3,00	9,75 †††)
TiO ₂ . . .	—	—	0,06	0,02	—
MnO ₂ . . .	7,55*)	45,20**)	58,12	61,38	62,03
H ₂ O . . .	—	7,59	7,30	5,50	11,21
Unlöslich . .	—	—	3,10	0,40	—
X . . .	—	13,67***)	1,79†)	4,67††)	—
	100,90	98,92	99,98	100,04	100,41

*) O. **) Mn₂O₃. ***) Spuren von Cr₂O₃, P₂O₅, CO₂, SO₃, NH₃, organischer Substanz und Veraschungsverlust weniger H₂O. †) S 0,016, P₂O₅ 0,198, As₂O₅ 0,026, hygroskop. H₂O 1,55 = 1,79. ††) S 0,048, P₂O₅ 0,261, As₂O₅ 0,012, hygroskop. H₂O 4,35 = 4,671. †††) + Unlösliches.

29. Von Nueva Providencia (Venezuela), als Sahlband von Quarzgängen und als Zement zertrümmerter Ganggesteine; anal. C. P. Williams, Aus Journ. Franklin Instit. in Ch. N. 21, 237; Jber. Fortschr. Chem. 1870, 1282.

30. Von Hutchinson (Arkansas), Absatz in Wasserleitungsröhren; anal. E. H. S. Bailey, Journ. Am. Chem. Soc. 26, 714 (1904); Chem. ZB. 2, 569 (1904).

31. Von Garbhám, Vizagapatam Distr. Madras (Indien), dunkelgraubraun, Härte 1; anal. J. u. H. S. Pattinson bei L. L. Fermor, Mem. geol. surv. India 37, 119 (1907).

32. Von Kodur, Vizagapatam Distr., schmutziger Kohle ähnlich mit Rutschflächen, sehr weich; anal. wie oben.

33. Von Halbinsel Kertsch, weich, locker; anal. S. Popow, Trav. Mus. Geol. St. Petersburg 4, 99—198 (1910); Z. Kryst. 52, 613 (1913); N. JB. Min. etc. 2, 44 (1912).

Zusammenstellung der Analysennummern nach den Fundorten. Deutschland: Harz, Clausthal 1, Kuhlbach 14; Thüringen: Elgersburg 24, Gotha 23, Ilmenau 13, Ohrdruff 22; Siegen: Kalteborn 7; Hessen: Gießen 27; Böhmen: Krummau 16; Sardinien: 20, 21; Schweiz, Cautern 6; Frankreich: Groroi 5, Romanèche 26, Videssos 4; England: Upton Pine 2, Derbyshire 3; Schweden: Mossebo 15, Vester Silfberg 18; Rußland: Kertsch 33; Rumänien: Brosteni 28; Indien: 31, 32; Nord-Amerika: Arkansas 30; New Hampshire 17, New York 8—12; Süd-Amerika: Venezuela 29; N. S.-Wales: 19; unbekannt 25.

Formel. Nach A. Lacroix¹⁾ ist Wad nicht die Bezeichnung für eine bestimmte chemische Verbindung, sondern die für die lockere, korkartige Strukturform irgendeines Gliedes der Gruppe des Psilomelans.

¹⁾ A. Lacroix, Min. d. France 4, 5 (1910).

Für den Wad von Upton Pine (Anal. 2) rechnet C. F. Rammelsberg¹⁾ zwar die Formel $MnO \cdot 9MnO_2 + 6H_2O$, „wenn er nicht vielleicht $H_2Mn_2O_5$ ist“, fügt aber bei: „Alle sonstigen Untersuchungen von Wad lehren, daß es Gemenge sind, oft mit Brauneisen, mit Kalk usw.; zuweilen erscheinen sie durch Ba- oder K-Gehalt als zersetzte Psilomelane.“

Eigenschaften. Wad erscheint als kompakte, äußerst feinkörnige, schuppige, auch schaumige, manchmal kristallinische Masse mit muscheligen bis ebenem Bruch, derb, nierig, traubig, oft in parallelen Zapfen oder Stengeln entwickelt, häufig in Überzügen auf Glaskopf; auch ein großer Teil der Dendriten gehört wohl hierher. Nelkenbraun bis braunschwarz oder dunkelgrau, schimmernd, matt, manchmal mit perlmutterähnlichem Metallglanz. Strich glänzend, Pulver schwärzlich, ausgerieben braun; mild, weich, scheinbar sehr leicht, weil locker, Dichte 2,3—3,7. Im Kölbchen gibt er meist viel Wasser, verhält sich im übrigen wie Manganoxyd. Schwefelsäure färbt er nach K. Thaddéef²⁾ teils sehr stark, teils schwach, teils gar nicht, je nach dem Vorkommen.

Entsteht unter anderem bei der Verwitterung Mn-haltigen Eisenspates.

Anhang zum Wad.

a) Dem Wad nahestehende Mineralien, die mit eigenen Namen belegt worden sind (Varietäten).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
δ . .	—	3,51	—	2,80	ca. 2,95	—	4,63
CaO . .	—	—	—	—	—	—	0,94
MnO . .	—	11,88	—	7,61	9,59	—	—
CoO . .	—	—	—	5,10	—	—	Spur
CuO . .	4,00	—	—	14,00	11,48	1,17	Spur
ZnO . .	—	—	—	—	—	—	23,28
PbO . .	20,33*)	30,28	—	—	—	—	7,43†††)
Al_2O_3 . .	—	—	—	1,40	—	—	0,12
Fe_2O_3 . .	9,33	9,22	14,16	45,00	—	—	1,28
Mn_2O_3 . .	32,73	—	34,16	13,00	—	73,19 †)	—
SiO_2 . .	0,13	—	—	—	—	—	0,06
MnO_2 . .	—	35,06	—	—	58,77	—	52,27
H_2O . .	31,33	12,46	16,90	13,50	21,05	16,27	13,59
Unlös. . .	2,60	—	27,27	—	—	7,24	—
X . .	0,33**)	—	7,59***)	—	—	—	0,51*†)
	100,78	98,90	100,08	99,61	100,89	97,87††)	99,48

*) PbO_2 12,33, PbO 8,0. **) Ce_2O_3 . ***) $CaCO_3$. †) Mn_3O_4 .

††) Im Original steht 99,87. †††) PbO_2 6,89, PbO 0,54.

*†) $Tl_2O + K_2O$ 0,51 und Spuren von BaO .

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 192.

²⁾ K. Thaddéef, Z. Kryst. 20, 350 (1892).

1. **Wackenrodit** von Grube Herrensegen im wilden Schapbach (Baden); anal. H. Wackenroder, K. W. G. Kastners, Arch. 14, 269 (1828); J. D. Dana, System 5. Aufl. 1868 182. Zartes, mit Quarzkörnern gemengtes Pulver, rötlichbraun, fast schwarz, Strich auf Papier braun. Beim Glühen dunkler, im Kölbchen neutrales H_2O ; mit Borax Mn-Reaktion. Verdünnte HNO_3 färbt sich blaß blau, durch H_2SO_4 fällt weißes Pulver; HCl löst beim Kochen und setzt erkaltet Chlorblei ab.

2. Ähnlich, zwischen Bosa und Montresta (Sardinien), kugelige Koncretionen, Härte 2,5; anal. C. Rimatori, R. Acc. d. Linc. 10, 2. Sem., 230 (1901); N. JB. Min. etc. 2, 344 (1902).

Hier sei erwähnt der **Cesärolith** von Sidi-Amer-ben-Salem (Tunis); anal. H. Buttgenbach u. C. Gillet, Bull. Ann. Soc. geol. Belg. 43, 239 bis 241 (1920); Am. Journ. 1, 516 (1921). Kokeähnliches, zerreibliches Aggregat kleiner Kügelchen in Höhlungen in Bleiglanz, stahlgrau, Härte 4,5, Dichte 5,29, $H_2PbMn_3O_8$. Die Härte spricht allerdings gegen ein Wadmineral.¹⁾

3. **Reissacherit** vom neuen (1856) Quellenstollen in Wildbad Gastein; anal. E. Hornig bei K. Reissacher, J. k. k. geol. R.A. 7, 312 u. 609 (1856). Braune, naß fast kohlschwarze Masse, welche zwischen Gneisplatten sich anstaute und sehr geringes Gewicht und lose Konsistenz zeigt. Radioaktiv. H. Mache berichtet, daß der am Quellenmunde sich absetzende Badeschlamm inaktiv ist. Im Wasser liegende Steinstücke überziehen sich mit einer dünnen, schwarzen, stark radioaktiven Schichte von Reissacherit, in dem stellenweise das Radium in der größten natürlichen bisher bekannten Konzentration auftritt. Zwei alte Proben aus Gastein waren noch aktiv. Der Reissacherit löst sich samt der aktiven Substanz in HCl; der H_2SO_4 -Niederschlag ist aktiv. Trennt man Ba vom Mn, Fe, Ca, so bleibt der radioaktive Körper bei ihm. Das Ra tritt hier nicht mit U auf und ist an eine lösliche Ba-Verbindung gebunden. [Monatshefte f. Chem. 26, 349 (1905); Chem. ZB. 1, 1626 (1905); Phys. Z. 6, 699 (1905).]

4. **Rabdionit** von Nischne Tagilsk (Ural); anal. F. v. Kobell, Sitzber. Münchner Ak. 1, 48 (1870); Journ. prakt. Chem. 1, 425 (1870). Sehr weiche, abfärbende schwarze Masse in Form kleiner Stäbchen, nimmt beim Reiben mit dem Finger metallähnlichen Fettglanz an, Strich braun, Dichte 2,80. Im Kölbchen neutrales H_2O , schmilzt leicht zu magnetischer Kugel, mit Borax blaues Glas, in HCl leicht löslich unter Cl-Entwicklung. Nach F. v. Kobell (CuO , MnO , CoO) (Fe_2O_3 , Mn_2O_3) + $2H_2O$.

5. **Lepidophaeit** von Kamsdorf (Thüringen); anal. J. Jenkins bei A. Weisbach, N. JB. Min. 2, 109 (1880); Z. Kryst. 6, 107 (1882). Schaumwadähnliche, sehr weiche, abfärbende Masse, äußerst zart faserig-schuppig, rötlichbraun, Strich ebenso, Dichte nach gründlichem Austreiben der Luft 2,89—3,04. Nach A. Weisbach $CuMn_6O_{12} + 9H_2O$.

6. **Manganocker** aus einem Aas bei Upsala; anal. E. Nycander bei G. de Geer, Geol. För. Förh. 6, 1. Heft, 42 (1882); N. JB. Min. etc. 2, 361 (1882); Z. Kryst. 7, 81 (1883). Schwarzbraun, stark abfärbend, glänzenden Strich annehmend, als rußartiger Überzug auf Rollsteinen. $Mn_3O_4 + 4H_2O$. Siehe auch T. Fegreaus, Geol. För. Förh. 8, 3. Heft, 170 (1886); N. JB. Min. etc. 1, 482 (1889).

7. **Zinkdibraunit** von der oberen Zone der Olkuzer Zinklagerstätte; anal. K. Nenadkewitsch, Trav. Mus. Geol. St. Petersb. 5, 37 (1911); Z. Kryst. 53, 609 (1914); N. JB. Min. etc. 2, 364 (1914). Zerreibliche, erdige, schokoladebraune Masse in Höhlungen in Galmeierz. Da $PbO_2 : MnO_2$ schwankend, $ZnO : MnO_2$ konstant gefunden wurde, wird die Formel $ZnO \cdot 2MnO_2 \cdot 2H_2O$ ²⁾ aufgestellt, das Mineral als Salz der Dimetamangansäure aufgefaßt; Salze der Metasäure will K. Nenadkewitsch Brauniten nennen.

Hierher gehört vielleicht auch das **Zinkmanganerz** von A. Brunlechner, Jahrb. Nat. Land. Mus. Klagenfurt 22, 194 (1893); Z. Kryst. 25, 432 (1896). Dicht, rötlich — oder schwärzlichbraun, auch stahlgrau, Strich rötlichbraun, Bruch eben bis flach muschelrig, wenig spröde, matt; qualitative Versuche lassen auf ein wasserhaltiges Zinkmanganat schließen; in dünnen Schalen auf Hemimorphitdrusen oder als Anflug auf Hydrozinkit von Bleiberg, Kärnten.

¹⁾ Die Originalarbeit oder eine genauere Beschreibung konnte ich mir nicht verschaffen.

²⁾ Die empirische Formel entspricht annähernd der des Chalkophanits; vielleicht ist der Zinkdibraunit die Gelform der Chalkophanitverbindung.

b) Manganknollen (Pelagit).

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.		6.		
δ	1,89	—	—	—	—	Gesamt	CO ₂	0,38	
(NH ₄) ₂ O	—	—	—	0,02	—		Essigsäure- Auszug	P ₂ O ₅	0,07
K ₂ O	—	0,396	0,47	0,25	—	in HCl löslich		H ₂ O	24,90
Na ₂ O	—	2,358	0,43	1,81	—			Na ₂ O	0,60
Tl ₂ O	—	—	—	0,03	0,06		MgO	0,36	
O	—	—	4,10	4,71	9,42	CaO	0,45		
MgO	—	0,181	4,08	2,34	4,60	Alkalien	0,34		
CaO	0,83 ^{a)}	0,920	6,83	2,31	4,02		Freies O	3,95	
NiO	—	0,012	—	0,98	1,96		MgO	1,42	
CoO	—		0,023	0,025 ^{c)}	0,28		0,56	CaO	1,33
CuO	—	—	Spur	0,37	0,74		MnO	19,39	
ZnO	—	—	—	0,10	0,20		Pb, Cu, Ni, Co	0,93	
SrO	—	—	—	0,02	—		Al ₂ O ₃	3,03	
BaO	—	0,009	—	0,12	—		Fe ₂ O ₃	16,20	
PbO	—	Spur ^{b)}	—	0,05	0,10		SiO ₂	7,47	
Al ₂ O ₃	3,30	10,210	1,14	5,49	6,34		Unlöslich	17,36	
Fe ₂ O ₃	20,02	27,460	2,31	14,33	26,97		98,18		
CO ₂	—	0,047	8,89	0,29	0,58				
SiO ₂	10,37	16,030	6,32	13,38	—				
TiO ₂	—	0,660	—	0,13	—				
MnO ₂	30,22	23,600	32,43 ^{d)}	21,46 ^{d)}	42,94 ^{a)}		7.		
P ₂ O ₅	—	0,023	0,57	0,13	0,22	O	6,31		
V ₂ O ₅	—	—	—	0,07	0,14	MgO	1,79		
SO ₃	—	0,484	—	0,83	0,94	CaO	3,19		
MoO ₃	—	—	—	0,10	0,20	MnO	26,46		
Cl	0,71	0,941	—	0,74 ^{e)}	—	Al ₂ O ₃	6,36		
hygrosk. H ₂ O	24,55	—	1,47	—	—	Fe ₂ O ₃	26,70		
Glühverlust	—	—	5,64	—	—	Ni ₂ O ₃	1,82		
H ₂ O	10,00	17,819	—	29,65	—	SiO ₂	19,34		
Unlöslich	—	—	27,73	—	—	H ₂ O	9,51		
	100,00	101,173	102,435	99,99 ^{f)}	99,99		101,48		

^{a)} Ca, Mg, Na, Cu, Cl, P₂O₅ usw. und organischer Substanz.
^{c)} Co₂O₃.
^{e)} Cl—O. ^{f)} Mit Spuren von Li₂O, Te, F.

^{b)} Zweifelhafte Spuren von Pb, Sb, B, Li, J
^{d)} MnO.

1. Manganknollen vom Grunde des Stillen Ozeans; anal. A. H. Church, Min. Mag. 1, 50 (1876).

2. Dasselbe; anal. A. Schwager bei W. Gumbel, Sitzber. Münch. Ak. 8, 206 (1878); N. JB. Min. etc. 1878, 869.

3. Vom Loch Fyne, einem Arm des Firth of Clyde in der Tiefe von 104 Faden; 1879 anal. Dr. George M'Gowan bei J. Y. Buchanan, Trans. Roy. Soc. Edinb. 36, II, 482 (1891).

4. Von Station 285 der Challenger Reise; anal. J. Gibson bei J. Murray und A. F. Renard, Report. on the Deep-See Deposits based on the specimens collected during the voyage of HMS Challenger 1872—76, Edinb. 1891, pg. 422; N. JB. Min. etc. 2, 315 (1893).

5. Dieselbe Analyse nach Abzug des Wassers, des unlösl. Rückstandes und des wäßrigen Auszuges.

6. (Orig. Nr. 106.) Von Station 252; anal. Dittmar, wie oben 371. — Dittmar kommt durch spezielle Untersuchungen zur Überzeugung, daß das Mn bloß in der Form MnO_2 in den Manganknollen vorhanden sei.

7. (Orig. Nr. 136). Von Station 276; anal. A. F. Renard, wie oben 371.

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Na_2O	—	—	—	5,98	—	8,50	1,1
O	6,13	5,92	6,49	6,49	7,54	5,19	—
MnO	27,18	—	—	—	33,53	—	10,5
Al_2O_3	—	—	—	3,83	2,55	7,67	} 2,3
Fe_2O_3	—	23,86	24,85	20,16	18,04	24,52	
MnO_2	33,30	32,23	35,28	24,41	41,11	28,20	57,7
H_2O	—	—	10,20	7,70	7,31	8,54	11,7*
X	—	—	—	—	—	—	8,8**)
Unlösl. Rückst.	17,55	15,30	15,30	36,24	17,98	21,74	—

Zu den Analysen 8—13 ist zu bemerken: O ist der aktive Sauerstoff, bestimmt nach R. Bunsens Methode; MnO_2 ist das Äquivalent zu dem aktiven Sauerstoff; MnO ist bestimmt aus der Wägung als Mn_3O_4 ; H_2O ist das durch Glühen ausgetriebene Wasser, zur Berechnung wurden $\frac{2}{3}$ des O-Wertes von dem Glühverlust abgezogen. Die Proben wurden 10—12 Stunden lang bei $140^\circ C$. getrocknet.

*) BaO . **) X = SiO_2 2,9, CaO 5,6, CoO 0,3 und Spur CO_2 ; Gewichtsverlust bei 125° 1,05%, beim Rösten 15,3%.

8.—10. Von Station $13^\circ 52'$ s. Breite, $149^\circ 17'$ w. Länge; ältere Analysen von J. Y. Buchanan, publ.: Proc. Roy. Soc. Edinb. 9, 287 (1876), angeführt bei J. Y. Buchanan, Trans. Roy. Soc. Edinb. 36, II, 474 (1891).

11. Von Station $37^\circ 52'$ n. Breite, $160^\circ 17'$ w. Länge; wie oben.

12. " " $42^\circ 42'$ s. " $134^\circ 10'$ ö. " " "

13. " " $22^\circ 21'$ s. " $150^\circ 17'$ w. " " "

14. Von Sua Lain auf Rotti; Manganknollen aus jurassischen Tiefseesedimenten; anal. G. A. F. Molengraaff, Akad. Amsterdam, Wis-en. Naturkund. Afd. 24, 415 (1915); N. JB. Min. 2, 282 (1916).

	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
	Tiefseebildungen					Küstenbildungen				
O	5,48	5,82	5,28	4,07	4,25	3,96	2,49	3,58	3,34	3,39
MnO	25,76	26,94	23,91	18,69	19,41	31,34	27,91	28,52	29,30	29,72
CuO	—	—	—	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Ni_2O_3	1,23	1,46	1,00	0,75	0,47	—	—	—	—	—
Co_2O_3	0,19	0,19	0,21	0,19	0,34	0,02	0,02	0,05	0,03	—
Unlösl.	20,30	16,96	16,63	27,52	20,03	29,83	28,10	32,17	28,91	29,56

Die Proben wurden lufttrocken analysiert.

15.—17. Von Station $42^\circ 42'$ s. Breite, $134^\circ 10'$ ö. Länge, 400 miles südwestl. von der Küste Australiens und 500 miles westl. von Tasmanien, 2600 Faden tief.

18. u. 19. Von Station $37^\circ 52'$ n. Breite, $160^\circ 17'$ w. Länge, zwischen den Aleuten und Sandwich Inseln, 2740 Faden tief.

20.—24. Von Loch Fyne, einem der bedeutendsten Arme des Firth Clyde, 104 Faden tief.

20.—23. sind verschiedene Knollen, 24. ist Rinde von fünf Knollen.

15.—24. Anal. Dr. George M'Gowan bei J. Y. Buchanan, Trans. Roy. Soc. Edinb. 36, II, 473 (1891).

Braziers Analysen
 der vom „Challenger“ gesammelten Mangankollen bei J. Murray und A. F. Renard
 (l. c., S. 370).

Nr.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.
SiO ₂	4,00	5,00	7,05	11,17	9,80	16,60	11,00	11,00	9,90	9,20	15,97	9,20	24,20
Al ₂ O ₃	2,50	1,70	2,95	2,00	4,60	1,80	2,50	3,50	5,00	4,50	4,70	2,30	2,65
Fe ₂ O ₃	31,60	40,71	36,08	19,08	16,70	15,10	20,50	19,33	17,83	16,92	21,20	18,80	21,38
MnO ₂	25,64	22,80	29,32	32,48	39,32	33,62	22,50	28,50	25,37	25,48	26,21	39,57	29,09
CaCO ₃	3,15	5,15	1,96	3,07	3,00	3,00	2,65	3,37	3,58	3,58	3,06	2,58	2,58
CaSO ₄	1,16	1,17	1,05	0,58	0,58	0,58	0,85	0,88	0,58	0,58	0,75	0,58	0,62
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0,90	0,34	st. Sp.	0,20	Sp.	Sp.	st. Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,45	st. Sp.	Sp.
MgCO ₃	1,51	1,51	4,32	1,72	1,60	3,02	1,10	1,90	2,27	2,27	0,86	4,54	3,40
Cu	Sp.	Sp.	Sp.	st. Sp.	r. Sp.	r. Sp.	st. Sp.	kl. Sp.	Sp.	Sp.	st. Sp.	—	—
Ni	—	Sp.	Sp.	st. Sp.	—	—	st. Sp.	st. Sp.	—	—	st. Sp.	st. Sp.	st. Sp.
Co	—	Sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	Sp.	Sp.	Sp.
Summe	70,46	78,38	82,73	70,30	75,60	73,72	61,10	68,48	64,53	62,53	73,20	77,57	83,92
Glühverlust	24,84	18,30	13,63	20,40	11,00	10,25	16,50	10,60	20,80	15,20	12,10	11,30	8,90
Unlöslich	4,70	3,32	3,64	9,30	13,40	16,03	22,40	20,92	14,67	22,27	14,70	11,13	7,18

Nr.	38.	39.	40.	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.
SiO ₂	10,50	9,80	8,80	13,60	9,76	36,30	15,40	15,12	30,40	9,20	12,68	12,10	9,50
Al ₂ O ₃	1,00	0,30	0,30	5,00	2,00	8,90	2,00	3,38	2,70	2,50	7,42	6,20	9,50
Fe ₂ O ₃	8,41	11,97	9,75	40,50	45,00	21,00	29,00	32,50	27,80	24,63	11,64	20,10	16,40
MnO ₂	51,46	52,39	55,89	11,40	14,82	1,91	22,22	19,92	6,51	36,54	24,71	16,14	22,06

HCl

Löslich in		51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.	61.	62.	63.
Nr.		51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.	61.	62.	63.
CaCO ₃	3,58	3,95	3,88	5,06	4,30	2,70	2,79	2,81	2,79	1,86	3,59	4,36	0,97
CaSO ₄	0,59	0,75	0,58	0,87	0,99	0,41	0,29	0,63	0,29	0,34	0,73	0,87	1,05
Ca ₃ ·(PO ₄) ₂	1,35	0,83	0,35	d. Sp.	kl. Sp.	st. Sp.	Sp.	—	st. Sp.	st. Sp.	7,15	st. Sp.	2,63
MgCO ₃	4,92	2,12	4,16	1,13	1,13	1,53	1,51	1,41	1,13	1,13	1,30	0,75	0,98
Cu.	0,79	0,79	0,79	st. Sp.	st. Sp.	Sp.	st. Sp.	Sp.	Sp.	st. Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Ni.	st. Sp.	st. Sp.	st. Sp.	Sp.	Sp.	—	st. Sp.	—	Sp.	st. Sp.	—	—	—
Co.	—	—	—	Sp.	Sp.	—	Sp.	—	Sp.	Sp.	—	—	—
Summe	82,60	82,90	84,50	77,56	78,00	72,75	73,21	75,77	71,62	76,20	69,22	60,52	63,09
Glühverlust.	12,60	12,50	11,40	16,30	14,40	14,10	16,00	10,98	5,66	12,90	9,25	19,30	13,00
Unlöslich	4,80	4,60	4,10	6,14	7,60	13,15	10,79	13,25	22,72	10,90	21,53	20,18	23,91

Nr.		51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.	61.	62.	63.
Löslich in HCl		51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.	61.	62.	63.
SiO ₂	30,60	33,80	9,62	17,10	14,10	9,50	8,90	8,00	10,20	7,00	9,00	5,60	11,40
Al ₂ O ₃	8,14	9,50	8,15	2,50	2,31	1,63	2,50	1,00	0,50	0,70	0,30	—	0,55
Fe ₂ O ₃	25,04	18,98	12,75	24,00	21,87	16,48	19,79	20,06	28,48	6,08	14,00	5,86	39,75
MnO ₂	8,54	13,98	22,20	27,40	22,79	38,15	32,02	37,61	30,77	55,67	46,89	63,23	22,27
CaCO ₃	2,49	3,00	4,15	4,37	2,65	5,01	3,08	4,21	6,36	5,57	2,57	2,79	4,08
CaSO ₄	0,38	Sp.	0,75	0,87	0,51	0,94	0,58	0,70	0,87	0,58	0,58	0,51	1,27
Ca ₃ ·(PO ₄) ₂	Sp.	Sp.	0,90	0,70	0,69	st. Sp.	0,40	0,69	st. Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	st. Sp.
MgCO ₃	0,62	1,04	0,14	1,36	0,68	3,26	1,87	3,93	4,39	1,90	4,16	2,65	3,48
Cu.	Sp.	Sp.	Sp.	st. Sp.	st. Sp.	st. Sp.	0,31	st. Sp.	kl. Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Ni.	—	—	—	st. Sp.	st. Sp.	st. Sp.	—	st. Sp.	kl. Sp.	kl. Sp.	kl. Sp.	kl. Sp.	kl. Sp.
Co.	—	—	—	Sp.	Sp.	Sp.	0,25	—	kl. Sp.	—	—	—	—
Summe	75,81	80,30	58,66	78,30	65,60	74,97	69,70	76,20	81,57	77,50	77,50	80,64	82,80
Glühverlust.	8,23	13,60	23,40	8,70	15,50	11,35	13,80	11,20	11,30	11,80	10,00	10,40	11,40
Unlöslich	15,96	6,10	17,94	13,00	18,90	13,68	16,50	12,60	7,13	10,70	12,50	8,96	5,80

Sp. = Spur (im Original: tr.), r. Sp. = reichliche (abumd.), st. Sp. = starke (g. tr.), kl. Sp. = kleine (sm. tr.), d. Sp. = deutliche (fair tr.).

Fundstellen der von Brazier analysierten Manganknollen.

Nr.	Orig.-Nr.	von Station	Breite	Länge	Tiefe in Faden	Bemerkung
25	96	3	25° 45' N	20° 12' W	1525	
26	97	3	"	"	"	
27	98	16	20° 39' N	50° 33' W	2435	
28	99	160	42° 42' S	134° 10' O	2600	
29	100	"	"	"	"	Äußere Partie
30	101	"	"	"	"	Innere Partie
31	102	248	37° 41' N	177° 04' W	2900	
32	103	252	37° 52' N	160° 17' W	2740	
33	104	"	"	"	"	Innere Partie
34	105	"	"	"	"	
35	107	253	38° 09' N	156° 25' W	3125	
36	108	256	30° 22' N	154° 56' W	2950	
37	109	264	14° 19' N	152° 37' W	3000	
38	110	274	7° 25' S	152° 15' W	2750	
39	111	"	"	"	"	Äußere Partie
40	112	"	"	"	"	Innere Partie
41	113	276	13° 28' S	149° 30' W	2350	Durchschnittsanalyse
42	114	"	"	"	"	Äußere Partie
43	115	"	"	"	"	Innere Partie
44	117	281	22° 21' S	150° 17' W	2385	
45	118	"	"	"	"	
46	119	"	"	"	"	
47	120	285	32° 36' S	137° 43' W	2375	
48	121	"	"	"	"	
49	122	"	"	"	"	
50	123	"	"	"	"	
51	124	"	"	"	"	
52	125	"	"	"	"	
53	125 A	"	"	"	"	
54	126	286	33° 29' S	135° 22' W	2335	
55	127	"	"	"	"	Innere Partie
56	128	"	"	"	"	Äußere Partie
57	129	289	39° 41' S	131° 23' W	2550	
58	130	293	39° 04' S	105° 05' W	2025	
59	131	297	37° 29' S	83° 07' W	1775	
60	132	299	33° 31' S	74° 43' W	2160	
61	133	"	"	"	"	
62	134	"	"	"	"	
63	135	302	42° 43' S	82° 11' W	1450	

Eigenschaften. Die Pelagite sind Mangankonkretionen, charakteristisch für große Tiefen und für die Gebiete des roten Tones. Es sind meist runde Knollen 1—15 cm groß oder 1 cm dicke Platten; im Innern gewöhnlich ein Kern aus Gesteinsbrocken (Bimsstein oder Glas), aus Korallenstücken, Haifischzähnen, Walfischknochen usw. Zonarstruktur häufig; die Mn-reicheren, dunkleren Schichten zeigen manchmal radialfaserige Struktur, an Pyrolusit erinnernd. Härte etwa 3,5, Dichte 1,89 (A. H. Church), braunschwarz, Strich etwas glänzend, Pulver schwarz- bis leberbraun, Bruch rau, muschelg. Im Kölbchen etwas alkalisches Wasser gebend, vor dem Lötrohr schwarz werdend und an den Ecken schmelzbar. HCl scheidet Cl und SiO₂ ab.

Bildung. Es sind darüber verschiedene Ansichten geäußert worden: J. Murray¹⁾ leitet das Mn von der Oxydation des MnCO₃ ab, das sich bei

¹⁾ J. Murray, Proc. Roy. Soc. Edinb. 9, 255 (1877); bei J. Murray u. A. F. Renard, l. c., S. 372.

der Zersetzung Mn-haltiger Gesteine bildet, W. Gümbel¹⁾ denkt an submarine, Mn-haltige Quellen, J. Y. Buchanan²⁾ (1881) nimmt die Wirkung organischer Substanzen an, die die Sulfate des Meerwassers in Sulfide verwandeln soll, die oxydiert werden können, was von A. Irving und J. Gibson³⁾ bestritten wird. J. B. J. Boussingault⁴⁾ lehnt die Ansichten von W. Gümbel und J. Y. Buchanan ab und leitet ebenso wie L. Dieulafait⁵⁾ die Bildung der Knollen von Carbonaten ab. Schließlich meinen J. Murray und R. Irvine,⁶⁾ daß das Mn fast ausschließlich aus Silicaten von kristallinen Gesteinen stammt, bei deren Zersetzung Bicarbonate gebildet werden, aus denen durch Wirkung des alkalihaltigen Meerwassers MnO₂ abgeschieden wird; durch wiederholte Oxydation und Reduktion sollen solche Ablagerungen von einem zum andern Ort transportiert werden können.

Die mesozoischen Manganknollen (Anal. 14) unterscheiden sich von den rezenten nach G. A. F. Molengraaff (l. c.) durch geringeren Fe-Gehalt und durch das Fehlen organischer Kerne und konzentrischer Lagenstruktur.

c) *Mangan-See- und -Wiesenerze.*

Manganseerze, Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
MgO	1,26	0,32	Spur	nicht	nicht	Spur	0,20
CaO	3,44	0,75	0,99	bestimmt	bestimmt	0,67	1,73
BaO	5,65	—	—	—	—	—	1,54
Al ₂ O ₃	0,34	1,10	0,53	0,51	0,87	0,63	1,74
Fe ₂ O ₃	3,32	20,47	29,88	25,83	26,27	27,84	0,61
SiO ₂	1,70	12,90	12,10	12,90	19,32	6,97	3,85
MnO ₂	65,66*)	40,30	36,32	36,10	32,87	46,24	86,72††)
H ₂ O	4,16**)	21,93	18,68	23,18	17,78	16,73	1,85
X	13,44***)	0,53†)	0,89†)	0,73†)	0,45†)	1,00†)	1,71†††)
	98,97	98,30	99,39	99,25	97,56	100,08	99,95

*) MnO. **) H₂O + Organische Substanz. ***) X = O 10,31, K₂O 0,35, WO₃ 2,78. †) P₂O₅. ††) Davon 0,47 MnO. †††) Alkalien 0,22, CuO 0,01, NiO 0,30, P₂O₅ 0,32, S 0,23, CO₂ 0,63.

1. Von Golconda (Nevada), Seerz von quartärem Alter; bei R. F. Penrose Journ. of Geol. 1, (1893), angeführt bei J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 14, 222 (1906).
2. Von Pukkivirta bei Tomperi, Onkivesi (Finnland); anal. J. Aschan nach O. Aschan bei J. H. L. Vogt, l. c., S. 222.
3. Von Kumpuhioto, wie oben.
4. Von seichtem Wasser nördlich von Liponsaari, wie oben.
5. Von Kirsonsalmi, wie oben.
6. Von Kirmajärvi, wie oben.

Die Proben 2.—6. wurden 2 Monate bei Zimmertemperatur getrocknet, das Wasser bei 155° bestimmt; CO₂ und organische Substanz wurden nicht bestimmt.

¹⁾ W. Gümbel, Sitzber. Münchner Ak. 8, 205 (1878).

²⁾ J. Y. Buchanan, Brit. Ass. Rep. for 1881, 583 und Proc. Roy. Soc. Edinb. 18, 17 (1891).

³⁾ A. Irving u. J. Gibson, Proc. Roy. Soc. Edinb. 18, 54 (1891).

⁴⁾ J. B. J. Boussingault, Ann. Chem. phys. [5] 27, 289 (1882).

⁵⁾ L. Dieulafait, C. R. 96, 718 (1883).

⁶⁾ J. Murray u. R. Irvine, Trans. Roy. Soc. Edinb. 37, 721 (1895); Z. Kryst. 30, 89 (1899).

7. Von Kutaïs (Transkaukasien), tertiäres Manganseeerz; angeführt bei F. Beyschlag¹⁾ usw. 2, 590 (1913).

Die Mn-reichen Seeerze sind am Grunde besonders finnländischer Seen abgelagert, bestehen aus 1—4 cm großen schwarzen Knollen, die beim Erhitzen zu Pulver zerfallen; die ähnlichen tertiären Manganerze im südlichen Rußland (Kutaïs, Nikopol) sind fester.

Manganwiesenerze (Sumpferze), Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
Mn . .	51,27	50,95	41,2	37,21	Al ₂ O ₃ . . 10,30
Fe . .	—	1,90	9,8	10,61	Fe ₂ O ₃ . . 42,28
Zn . .	—	2,40	—	1,94	Mn ₂ O ₃ . . 32,77
SiO ₂ . .	—	1,08	3,0	7,59	H ₂ O . . 14,66
Al ₂ O ₃ . .	—	—	—	0,90	
CaO . .	—	wenig	—	2,16	
MgO . .	—	Spur	Spur	0,32	
P ₂ O ₅ . .	—	0,10	0,050	0,034	
S . .	—	0,07	0,009	0,15	
MnO ₂ . .	71,20			51,06	
MnO . .	8,08			6,40	

1.—4. Von Glitrevand, nordnordw. Drammen (Norwegen), im Borviktale.

1. u. 2. Anal. L. Schmelck, bei J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 14, 219 (1906).

3. Geschäftliche Durchschnittsprobe von fast 1 t.

4. Kleinere Durchschnittsprobe; anal. Johns, Mittel aus zwei gut stimmenden Analysen, ebenda.

5. Von Ivan, Oedenburger Komitat (Ungarn), Sumpferz; anal. J. Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. 41, 308. — J. Berzelius, Jber. 23, 297 (1844).

Das Manganwiesenerz bildet an verschiedenen Stellen in Norwegen (Glitrevand, Flatdal in Telemarken, bei Stavanger, Tysvär usw.) in sumpfigen Tälern Lager, bei Glitrevand auf einer Grundmoräne unter einer Decke von Torf und Gehängeschutt. Das Erz ist wesentlich ein lockerer Manganocker, in frischem Zustande wasserreich, braunschwarz, in der Talsohle reiner (Anal. 1 und 2) gegen die Felswand zu Fe-reicher (Anal. 3 u. 4). Das Fe ist in den Gesteinen reicher als das Mn vertreten, dieses geht aber bei der Verwitterung leichter in Lösung, daher der größere Mn-Gehalt in manchen Erzlagern.

Eine scharfe Trennung zwischen Mn-See- und -Wiesenerzen einerseits, Fe-See- und -Wiesenerzen andererseits, läßt sich nicht durchführen; die Zwischenglieder bilden eine ununterbrochene Reihe.

C. Salzartige Verbindungen.

Hausmannit.

Synonyma: Schwarzmanganerz z. T., Blättriger Schwarzbraunstein, Pyramidales Manganerz, Glanzbraunstein, Scharfmanganerz.

Kristallisiert: Tetragonal. $a:c = 1:1,1554$ (V. Goldschmidt).²⁾

$a:c = 1:1,1573$ (G. Flink).³⁾

¹⁾ F. Beyschlag, P. Krusch u. J. H. L. Vogt, Die Lagerstätten nutzbarer Mineralien und Gesteine.

²⁾ V. Goldschmidt, Winkeltabellen, 1897, 172.

³⁾ G. Flink, Bihang Sv. Vet. Akad. Handl. 16, II, Nr. 4, 14 (1890),

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.
δ	—	—	4,856	—	—
O	0,215	0,05	7,10	6,95	MnO 28,78
MgO	—	—	—	0,41	—
CaO	—	—	—	0,14	—
BaO	0,111	0,15	0,14**)	0,13	—
Mn ₃ O ₄	98,098	99,44	MnO 92,48	92,12	Mn ₂ O ₃ 71,27
SiO ₂	0,337	—	0,17***)	—	—
H ₂ O	0,435	—	—	0,34	—
	99,196*)	99,64	99,89	100,09	100,05

*) Im Original steht 100,00, wahrscheinlich soll es heißen Mn₃O₄ 98,902.

***) Im Maximum 0,60 bei mehreren Analysen.

****) Im Maximum 0,91 bei mehreren Analysen.

1. Von Ilfeld (Harz); anal. E. Turner, Pogg. Ann. 14, 222 (1828).
2. Von Ilmenau (Thüringen); anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1860, 178.
3. Von Ilmenau, reine Kristalle; anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 144.
4. Von Filipstad, Wermland (Schweden), Kristalle in Kalk; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. 124, 523 (1865).
5. Von Jacobsberg (Schweden); anal. L. J. Igelström, Öfv. Akad. Stockh. 1865, 606. — J. D. Dana, Syst., 5. Aufl., 1868, 162.

	6.	7.	8.	9.	10.	11.
δ	—	4,77	4,91	—	—	—
Alkalien	0,40	0,20	Spur	—	0,16	0,45
O	7,05	6,65	7,03	6,52	6,34	6,54
MgO	—	0,45	} 0,20	1,00	0,44	0,30
CaO	0,10	0,55		0,43	0,48	0,44
MnO	83,40	88,10	85,40	86,52	85,79	87,34
ZnO	8,60	1,00	7,20	} 0,55	0,22	0,70
BaO	—	Spur	Spur		—	0,07
PbO	—	—	—	—	1,12	—
Fe ₂ O ₃	0,30*)	0,70*)	—	4,30	5,75	3,47
CO ₂	Spur	0,15	—	0,37	0,50	0,19
SO ₃	Spur	0,10	—	—	—	—
P ₂ O ₅	Spur	0,05	—	—	—	—
H ₂ O	0,05	Spur	0,16	—	0,04	—
Gangart	0,30	1,45	0,13	0,20**)	0,23**)	0,90**)
	100,20	99,40	100,12	99,89	101,07	100,40

*) Fe₂O₃, Al₂O₃. **) Richterit.

6. Von Ilmenau (Thüringen), glänzende Kristalle; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. min. 16, 139 (1893); Z. Kryst. 25, 314 (1896).
7. Von ebenda, blättrige Masse; anal. wie oben.
8. Von ebenda, Kristalle auf blättriger Masse; anal. wie oben.
9. Von Långban (Schweden), 10 g schwerer Einzelkristall; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. chim. [3] 29, 1109 (1903); Chem. ZB. 1, 313 (1904).
10. Von Jacobsberg (Schweden), mehrere gut ausgebildete Kristalle; anal. wie oben.
11. Von Långban, teils Kristalle, teils derb; anal. wie oben.

Die empirische **Formel** ist: Mn₃O₄ mit 72,05 Mn und 27,95 O, oder 93,01 MnO und 6,99 O; 69 Mn₂O₃ und 31 MnO; 62 MnO und 38 MnO₂.

In bezug auf die **Konstitution** wurde P. Berthier¹⁾ durch das Verhalten des roten Oxydes zu konz. HNO_3 zu der Ansicht geführt, daß es die Zusammensetzung $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ habe. R. Herrmann²⁾ kam wegen des Mangels der Isomorphie von Mn_3O_4 und Fe_3O_4 für den Hausmannit zur selben Ansicht. H. Laspeyres³⁾ leitet ihn von seiner normalen Mangansäure H_2MnO_4 (mit zweiwertigem Mn) mit angelagerten $4\text{H}_2\text{O}$ ab und schreibt die Formel Mn_3MnO_8 . A. Gorgeu⁴⁾ schließt sich 1893 der Meinung P. Berthiers an, kommt aber später,⁵⁾ nachdem die Existenz wirklicher Manganisalze durch O. T. Christensen⁶⁾ u. a. bewiesen war, wegen des Verhaltens zu verdünnter Essigsäure (Spaltung in MnO und Mn_2O_3) zu der Ansicht, daß das Mn_2O_3 mit dem Fe_2O_3 den sauren, das MnO mit den übrigen Metalloxyden den basischen Anteil des Minerals bilde und schreibt $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$. Die erste Ansicht hat aber mehr Boden gewonnen und mit P. v. Groth⁷⁾ betrachten die meisten Autoren heute den Hausmannit als das Manganalz einer der Orthokieselsäure entsprechenden Säure H_4MnO_4 (mit vierwertigem Mn) und schreiben die Formel MnO_4Mn_2 , als Manganooorthomanganit.

Eigenschaften.

Tritt in oktaederähnlichen Kristallen, meist verzwilligt nach (101) auf, oft Fünflinge bildend; auch körnig, derb. Schwarz, ähnlich Magnetit, Strich dunkelbraun, ausgerieben rotbraun,⁸⁾ metallglänzend bis matt. Spaltbar (001) fast vollkommen, (111) und (101) undeutlich, Bruch uneben, spröde, Härte 5—5,5, Dichte 4,722 (W. Haidinger), 4,856 (C. F. Rammelsberg), an künstlichem 4,718.⁹⁾ Einfache Schiebungen nach (101) treten auf, können auch künstlich erzeugt werden.¹⁰⁾ Undurchsichtig, in sehr dünnen Splittern tief braunrot, in feinsten Fasern hellgelb; beim Erhitzen vertieft sich die Farbe rasch und die feinsten Fasern werden undurchsichtig (O. Mügge, l. c.). Nicht pleochroitisch, einachsigt, negativ, für Li-Licht $\omega = 2,46$, $\varepsilon = 2,15$.¹¹⁾

Die spezifische Wärme für Material von Långban ist 0,1520.¹¹⁾ Die Bildungswärme ist nach H. Le Chatelier¹²⁾ $3\text{Mn} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 328\,000 \text{ Cal.}$, nach O. Ruff und E. Gersten¹³⁾ $+ 329\,000 \pm 740 \text{ Cal.}$ Die kubische Ausdehnung für Mn_3O_4 (wahrscheinlich künstlich) ist 0,00522 für 0° — 100° (Dichte 4,325 bei $3,9^\circ$).¹⁴⁾ Die spezifische magnetische Empfindlichkeit (für künstliches?) ist $+ 74,3 \times 10^{-6}$, die molekulare somit 17014×10^{-6} .¹⁵⁾ Die

¹⁾ P. Berthier, Ann. chim. phys. **20**, 187 (1822).

²⁾ R. Herrmann, Journ. prakt. Chem. **43**, 50 (1848).

³⁾ H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. **13**, 186 (1876).

⁴⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. min. **16**, 141 (1893).

⁵⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. chim. [3] **29**, 1109 (1903); Chem. ZB. 1904, I, 312.

⁶⁾ O. T. Christensen, Journ. prakt. Chem. **28**, 1—37 (1883).

⁷⁾ P. v. Groth, Chem. Kryst. **2**, 307 (1908).

⁸⁾ J. L. C. Schroeder van der Kolk, ZB. Min. etc. 1901, 80; Z. Kryst. **37**, 654 (1903).

⁹⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **124**, 527 (1865).

¹⁰⁾ O. Mügge, ZB. Min. etc. 1916, 73.

¹¹⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 83 (1921).

¹²⁾ P. E. W. Öberg, Ofv. Vet. Akad. Förh. 1885, No. 8, 43; Z. Kryst. **14**, 623 (1888).

¹³⁾ H. Le Chatelier, C. R. **122**, 81 (1896). — R. Abegg, Handb. anorg. Chem. 1913, IV, 2, 801.

¹⁴⁾ O. Ruff und E. Gersten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 405 (1913). — R. Abegg, l. c.

¹⁵⁾ J. P. Joule u. L. Playfair, Chem. soc. Journ. 1, 121 (1849); Jber. Fortschr. Chem. 1847/48, 58.

¹⁶⁾ E. Feytis, C. R. **152**, 710 (1911). — R. Abegg, l. c.

Exzentrizität der isothermischen Ellipse ist deutlich.¹⁾ Bei den thermoelektrischen Versuchen von W. Flight²⁾ wurde mit Hausmannit (im Gegensatz zu Braunit) gar kein Strom erhalten.

Vor dem gewöhnlichen Lötrohr unerschmelzbar, mit warmer Luft im R.F. zu schwarzem Email schmelzbar.³⁾ In der Gebläseflamme rötlicher Überzug, der aus stark doppelbrechenden Kristallen besteht, die wohl aus Schmelzfluß kristallisierter Hausmannit sind, da Mn_3O_4 beim Erhitzen zwischen 940° und 1300° unverändert ist, weder O aufnimmt noch abgibt (O. Mügge, l. c.). Mit Flüssen und Soda Mn-Reaktion. In HCl unter Cl-Entwicklung löslich. Erteilt der H_2SO_4 teils deutliche, teils schwache Färbung.⁴⁾

Künstliche Darstellung.

A. Daubrée⁵⁾ erhielt durch Zersetzung von $MnCl_2$ in Wasserdampf reguläre Oktaeder in der Form des Hausmannits (?), K. v. Hauer⁶⁾ durch Glühen von Manganoammoniumchlorid oder eines Gemenges von Braunstein mit Salmiak an der Luft hausmannitähnliche Kristalle, H. Sainte Claire Deville⁷⁾ durch Glühen von Mn_3O_4 im Cl-Strom tetragonale Oktaeder mit Polkantenwinkeln von $75-76^{\circ}$, F. Kuhlmann⁸⁾ durch Rösten von $CaCl_2$ mit MnO in einer Röstschale Hausmannit (Nachweis?), H. Debray⁹⁾ durch Zusammenschmelzen von $MnSO_4$ und K_2SO_4 nicht meßbare, durchsichtige Kristalle von der Zusammensetzung, Härte und Strichfarbe des Hausmannits, A. E. Nordenskiöld¹⁰⁾ durch Schmelzen von Mn_3O_4 in Borax meßbare Kristalle, M. Sidot¹¹⁾ durch starkes Glühen von künstlichem Mn_2O_3 (de l'oxyde rouge salin de manganèse) oder auch MnO_2 angeblich Kristalle von Mn_3O_4 isomorph mit Magnetit, P. Ebell¹²⁾ durch Zusammenschmelzen von Hautfeuillesschem Glassatz mit Pyrolusit „tannenbaumförmige Kristalle“ von Mn_3O_4 , L. Bourgeois¹³⁾ bei der Darstellung von Rhodonit und Tephron durch Zusammenschmelzen von SiO_2 und MnO_2 doppelbrechende, rotbraunit Oktaeder, die unter Cl-Entwicklung von HCl angegriffen wurden und von ihm für Hausmannit gehalten werden, A. Gorgeu¹⁴⁾ durch Glühen von $MnCl_2$ in oxydierender mit H_2O -Dampf gesättigter Atmosphäre Kristalle, deren Winkel nach E. Bertrand mit Hausmannit stimmen, mit Härte 5,5, Dichte 4,8. C. Hlawatsch¹⁵⁾ erhielt auf demselben Wege schöne Zwillinge, C. Doelter¹⁶⁾ beim Umschmelzen von Vesuvian von Rympfischwäng neben Mejonit, Melilith?, Anorthit zweifelhafte Kristalle, die für Hausmannit gehalten werden.

¹⁾ E. Jannettaz, Bull. soc. min. **15**, 137 (1892); Z. Kryst. **24**, 523 (1895).

²⁾ W. Flight, Phil. Mag. [4] **30**, 339 (1865).

³⁾ G. Spezia, Atti Acc. Torino **22** (1887); Z. Kryst. **14**, 504 (1888).

⁴⁾ K. Thaddéef, Z. Kryst. **20**, 350 (1892).

⁵⁾ A. Daubrée, Ann. d. min. [5] **1**, 124 (1852).

⁶⁾ K. v. Hauer, Sitzber. Wiener Ak. [2] **13**, 455 (1854).

⁷⁾ H. Sainte Claire Deville, C. R. **53**, 201 (1861).

⁸⁾ F. Kuhlmann, C. R. **52**, 1286 (1861).

⁹⁾ H. Debray, C. R. **52**, 985 (1861).

¹⁰⁾ A. E. Nordenskiöld, Pogg. Ann. **114**, 619 (1861).

¹¹⁾ M. Sidot, C. R. **69**, 201 (1869).

¹²⁾ P. Ebell, Dinglers Polytech. Journ. **220**, 155 (1876).

¹³⁾ L. Bourgeois, Bull. soc. min. **6**, 66 (1883).

¹⁴⁾ A. Gorgeu, C. R. **96**, 1144 (1883); Z. Kryst. **9**, 425 (1884).

¹⁵⁾ P. v. Groth, l. c.

¹⁶⁾ C. Doelter u. E. Hussak, N. JB. Min. etc. **1**, 175 (1884); Z. Kryst. **11**, 77 (1886).

Bildung. In der Natur findet er sich in Pseudomorphosen nach Manganit und Calcit.¹⁾

Hetaerolith.

Synonyma: Hetairit, Wolftonit, Wetherillit, Zinkhausmannit.

Kristallsystem: Tetragonal.

Analysen.

	1.	2.		3.	4.	5.	6.
ZnO . .	33,43	35,32	O . . .	5,99	5,99	5,99	5,9
Mn ₂ O ₃ .	60,44	63,85	CaO . .	Spur	Spur	Spur	—
Fe ₂ O ₃ .	0,77	0,83	MnO . .	50,29	50,39	50,34	45,9
SiO ₂ . .	1,71	—	ZnO . .	37,41	37,70	37,56	37,1
H ₂ O — .	2,47	—	Lösl. SiO ₂	2,69	2,70	2,69	2,0*)
H ₂ O + .	1,42	—	H ₂ O . .	4,37	4,36	4,36	4,7
	<u>100,24</u>	<u>100,00</u>		<u>100,75</u>	<u>101,14</u>	<u>100,94</u>	<u>95,6</u>

*) Unlösliches.

1. Von Sterling Hill (New Jersey); anal. 1906 W. T. Schaller bei Ch. Palache, Am. Journ. [4] **29**, 180 (1910); Z. Kryst. **47**, 579 (1910).

2. Dieselbe Analyse nach Abzug von SiO₂ und H₂O.

3. u. 4. Von der Wolfstone Mine, Leadville (Color.); anal. W. M. Bradley bei W. E. Ford u. W. M. Bradley, Am. Journ. [4] **35**, 602 (1913); Z. Kryst. **53**, 222 (1914).

5. Mittel aus 3. und 4.

6. Von der Wolfstone Mine; vorläufige Analyse von G. Haigh bei W. E. Ford u. W. M. Bradley.

Formel. Bei Vernachlässigung von SiO₂ ergibt sich nach W. E. Ford und W. M. Bradley die Formel 4ZnO · 3Mn₂O₃ · 2H₂O; wird aber SiO₂ als Hemimorphit berechnet, 2ZnO · 2Mn₂O₃ · H₂O mit ZnO 33,93, Mn₂O₃ 61,24, Fe₂O₃ 0,78, H₂O 3,95.

Dieselbe Formel ergibt entsprechend berechnet die Analyse von W. T. Schaller, Ch. Palache schreibt sie ZnO · Mn₂O₃, analog der Hausmannitformel nach der Auffassung von A. Gorgeu.

Eigenschaften. Nur fasrig in der Form traubiger Überzüge; dunkelbraunschwarz bis schwarz, halbmattglänzend, Strich dunkelbraun, spröde, undeutlich prismatisch spaltbar, vollkommen nach (001), Härte 5,5—6, Dichte 4,6 (Leadville), 4,85 (Stirling Hill), 4,933 nach G. E. Moore.²⁾ Dünne Splitter unter dem Mikroskop dunkelbraun durchsichtig, doppelbrechend, gerade auslöschend, $n > 1,78$ (W. E. Ford). Nach E. S. Larsen³⁾ zeigt der von Franklin schwachen Pleochroismus, Absorption $\epsilon > \omega$:

$$\omega = 2,34 \pm 0,02, \quad \epsilon = 2,14 \pm 0,02;$$

der von Leadville ist fast undurchsichtig, optisch negativ, die Längsrichtung der Fasern positiv:

$$\omega = 2,26 \pm 0,02, \quad \epsilon = 2,10 \pm 0,02.$$

Vor dem Lötrohr unverändert, gibt im Kölbchen wenig H₂O, mit Flüssen und auf Kohle Mn- und Zn-Reaktionen. In HCl unter Cl-Entwicklung löslich.

¹⁾ R. Blum, Pseudom. 1843, 169, 260.

²⁾ G. E. Moore, Am. Journ. **14**, 423 (1877); Z. Kryst. **2**, 194 (1878).

³⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 84 (1921).

Vorkommen. Kommt auf der Passaic Zinkgrube zu Stirling Hill mit Chalkophanit in ockrigem Limonit vor, traubige Überzüge bildend, auf der Wolfstone Mine am unteren Kontakt von blauem Kalk und Quarzit mit Smithsonit und kristallisiertem Hemimorphit.

Crednerit (Mangankupfer).

Kristallsystem: monoklin? pseudohexagonal.¹⁾

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
O . . .	—	—	8,83	8,58	6,51	—	5,78	6,22
CaO . .	—	0,63	—	0,76	—	—	—	—
MnO . .	—	22,96	64,24	56,29	54,72	51,69	52,55	54,40
CuO . .	43,85	42,13	23,73	32,35	34,65	40,02	40,65	36,57
BaO . .	—	0,52	2,01	3,08	2,71	1,04	1,48	—
Mn ₂ O ₃ .	55,73*)	31,25	—	—	—	—	—	0,88***)
H ₂ O . .	—	0,25	—	—	—	—	—	1,88*†)
Gangart .	—	0,63	—	—	—	—	—	—
	99,58	98,37	98,81	101,06**)	98,59	—	100,46	99,95

*) Mn₂O₄. **) Bei C.F.Rammelsberg steht 99,06. ***) PbO *†) H₂O+CO₂.

1. u. 2. Von Friedrichsroda (Thüringen); anal. H. Credner, N. JB. Min. etc. 1847, 6 und Pogg. Ann. 74, 558 (1848).

3.—7. Von ebenda; anal. C. F. Rammelsberg, ebenda 560.

8. Von Higher Pitts in den Mendip Hills (Somersetshire); anal. E. D. Mountain bei L. J. Spencer, l. c. S. 88.

Formel. Nach H. Credner analog dem Volborthit: 4(CuO, MnO). Mn₂O₃,
nach C. F. Rammelsberg: 3(CuO, BaO).2Mn₂O₃,

nach welcher die Analyse 51,39 MnO und 5,76 O geben müßte, was in Übereinstimmung mit den beiden letzten Analysen (6 u. 7) ist, die am reinsten und frischesten Material gemacht worden sind.

H. Laspeyres²⁾ leitet die Formel von seiner normalen Mangansäure H₂MnO₄ mit angelagerten 5H₂O ab und schreibt sie: Cu₃Mn₃MnO₉.

Nach L. J. Spencer, ergibt die Analyse 8 nach Abzug von 6,1% Malachit und 1,05% Cerussit auf 100 berechnet: MnO 58,62, O 6,70, CuO 34,68 entsprechend der Formel CuO.Mn₂O₃, die MnO 59,75, O 6,74, CuO 33,51 verlangt.

Eigenschaften. Blättrig oder körnig; die Individuen zeigen drei einem schiefen rhombischen Prisma entsprechende Spaltrichtungen, von denen eine (001)? vollkommener als die beiden anderen ist; auf dieser lebhafter Metallglanz und rhombische Streifung; spröde, Bruch uneben, Härte 4,5—5, Dichte 4,89—5,07 (Cr.), 4,95—4,97 (R.), undurchsichtig, eisenschwarz ins Stahlgraue, Strich schwarz mit bräunlichem Stich.

Nach L. J. Spencer in dünnen Lamellen bis 1 cm groß, nach der Tafel vollkommen spaltbar, mit 3 Scharen von Streifen unter nahe 60° auf der Tafel (Zwillingsbildung?) und in der Richtung dieser unter 76° gegen die Tafel geneigt spaltbar. Härte 4, weder spröde noch biegsam, Dichte 4,972, für das reine Material berechnet zu 5,03.

Nur dünne Splitter an den Kanten schmelzbar; mit Soda auf Kohle Cu-Korn, mit Flüssen die Reaktionen für Cu und Mn; frisches Material im

¹⁾ L. J. Spencer, u. E. D. Mountain, Min. Mag. 20, 86 (1923).

²⁾ H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. 13, 187 (1876).

Kölbchen kein Wasser. Mit HCl Cl-Entwicklung, aber nicht mehr nach Glühen in Wasserstoff, wobei 13,5—13,58% Gewichtsverlust ist. In HNO_3 löst sich das CuO und Mangan bleibt als schwarzes Pulver zurück. Nach L. J. Spencer in HNO_3 unlöslich.

Umbildung. Bei beginnender Zersetzung tritt die Spaltrichtung besonders deutlich hervor, die Farbe nähert sich dem Blauschwarz, der Metallglanz nimmt ab, Dichte wird 4,71, Härte 2,5 und auf der Oberfläche und in Spaltrissen findet sich Volborthit und Malachit.

Vorkommen. Das Erz tritt in Friedrichsroda in einem Gang in Melaphyr auf, dessen Gangmasse aus parallelen Lagen von Erz (Psilomelan, Hausmannit und Wad) und von Schwerspat und Calcit besteht. Pseudomorphosen von Hausmannit nach Manganit und Calcit, Zersetzung des Schwerspates, Zertrümmerung der Gangmasse deuten auf starke sekundäre Veränderungen. Zu den Produkten der Zersetzung gehören Volborthit und der Crednerit.

In Higher Pitts in fächerförmigen Gruppen auf Mendipitknollen mit Cerussit und Wad, innig gemengt mit Cerussit, Hydrocerussit und Malachit.

Braunit.

Synonyma: Brachytypes Manganerz, Hartbraunstein, Marcellin, Heteroklin, Pesillit.

Kristallsystem: Tetragonal. $a:c = 1:0,9922$ (G. Flink.)¹⁾

Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
δ	—	—	—	4,5	—	4,7197
O	—	—	6,7**)	1,86	0,66	—
MgO	—	1,4	—	2,34	0,67	0,15
CaO	—	1,4	—	—	1,24	0,34
Al_2O_3	2,80*)	3,0	0,8***)	—	—	—
Fe_2O_3	4,14	1,2	2,8	12,91	11,72	4,23
Mn_2O_4	75,80	65,0	84,2	73,79	76,18	84,77
SiO_2	15,17	26,2	6,8	8,30	9,09	9,89
H_2O	—	—	—	0,54	0,43	—
	97,91	98,2	101,3	99,74	99,99	99,38 †)

*) Unlöslich, Ton. **) O + H_2O . ***) Co_2O_3 . †) G. Flink bestimmte dann aus dem freigewordenen Cl den O und schreibt: MnO 78,91, O 7,35 FeO 3,81.

1. Von St. Marcel (Piemont); anal. J. Berzelius, Schweigg. Journ. **26**, 264 (1819).
2. Von ebenda, dicht, nicht ganz rein; anal. P. Berthier, Ann. d. min. **6**, 303 (1821).
3. Von Pesillo (Piemont), dicht; anal. wie oben 305.
4. Vizianagram (Ostindien), psilomelanähnlich, hart, unvollkommen rhomboedrisch (pyramidal?) spaltbar, Strich dunkelbraun, in Laterit; anal. A. J. Scott, Edinb. New Phil. Journ. **53**, 277 (1852); Am. Journ. **15**, 444 (1853).
5. Bimlipatam (Ostindien), ähnlich wie 4.; anal. wie oben. — F. R. Mallet, Manuel of geol. of India 1887, 56.
6. Von Långban (Schweden), Kristalle; anal. G. Flink, l. c., p. 9; Z. Kryst. **20**, 369 (1892).

¹⁾ G. Flink, Bihang Vet. Handl. **16**, II, No. 4, 7 (1891). Nach Untersuchungen an ungünstigem Material von Jacobsberg schloß M. Schuster auf trigonales Kristallsystem und Isomorphie mit Hämatit, Tsch. min. Mit. **7**, 443 (1886).

	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
K ₂ O . . .	0,44	0,44	—	—	—	—	0,21 (***)
O	—	—	6,94*)	6,95	19,17**)	—	1,67
CaO . . .	0,62	0,60	—	—	1,22	—	1,21
Fe ₂ O ₃ . .	3,72	3,05	1,46	1,30	1,45	1,57	9,87
Mn ₂ O ₃ . .	85,86	85,88	79,58**)	80,40**)	67,37	86,40	79,39
SiO ₂ . . .	10,30	10,02	10,04	9,52	7,71	6,22	6,06
H ₂ O . . .	—	—	—	—	—	1,98	2,63
Unlöslich	—	—	1,98	1,83	2,72	3,62	—
	100,94	99,99	100,00	100,00	99,64	99,79	101,04

*) Aus der Differenz. **) MnO. ***) Spur MgO + 0,21 P₂O₅.

7. u. 8. Von St. Marcel (Piemont), (Heteroklin); anal. Capit. v. Evreinoff, Pogg. Ann. **49**, 208 (1840).

9. Von ebenda, derb, körnig; anal. A. A. Damour, Ann. d. min. [4] **1**, 405 (1842).

10. Von ebenda, körnig, bröcklig; anal. wie oben.

11. Von ebenda, sehr kleine Kristalle; anal. wie oben 407.

12. Von Botnedalen (Telemarken), feinkörnig mit Manganepidot lagenartig in Quarzit; anal. Tönsager bei Th. Scheerer, Pogg. Ann. **65**, 281 (1845).

13. Von Munsur, Nagpur (Indien), derb, feinkörnig; anal. F. R. Mallet, Manuel of geol. of India 1887, Part. IV, 56.

	14.	15.	16.	17.	18.	19.
O	9,85	6,1	5,5	6,95	7,95	8,00 †)
CaO	—	—	—	—	1,70	—
MnO	86,94	70,7	58,9	73,20	68,40	70,65
BaO	2,26	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	1,0	1,0	1,20	Spur	—
Fe ₂ O ₃	—	1,0*)	1,0*)	1,20	3,70	—
SiO ₂	Spur	15,4	12,0	14,90	15,50	—
H ₂ O	0,95	2,8**)	19,0**)	—	2,75***)	—
	100,00	97,0	97,5	97,45	100,00	

*) Als Magnetit beigemischt. **) Quarz. ***) H₂O und Verlust.

†) Das gefundene O reicht gerade hin, das MnO in Mn₂O₃ zu verwandeln; es wird deshalb angenommen, daß alles Mn als Mn₂O₃ vorhanden sei.

14. Von Elgersburg (Thüringen); anal. E. Turner, Pogg. Ann. **14**, 222 (1828).

15. u. 16. Von Tinzen bei Chur (Graubünden), derb, chromitähnlich; anal. P. Berthier, Ann. chim. phys. **51**, 100 (1832). — J. Berzelius, Jber. **13**, 154 (1834).

17. Die Analyse 16. nach Abzug der 19% Quarz.

18. u. 19. Von Tinzen (Sarganzit Breithaupt), schwarz, derb, Strich dunkelbraun; anal. E. Schweizer, Journ. prakt. Chem. **23**, 280 (1841). — J. Berzelius, Jber. **22**, 203 (1843).

	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.
δ	—	—	—	—	—	3,5	—
O	7,08	7,49	7,03	7,20	3,08	6,42	26,5**)
MgO	0,30	0,20	0,28	0,26	—	9,01	—
CaO	1,20	1,10	1,12	1,14	1,03*)	Spur	1,2***)
MnO	68,10	69,20	68,60	68,63	88,31	56,04	54,6 †)
Fe ₂ O ₃ . . .	11,48	11,40	11,59	11,49	4,75	14,55	6,5 ††)
SiO ₂	9,96	10,50	10,25	10,24	0,75	11,19	6,0 †††)
H ₂ O	—	—	—	—	2,08	2,53	5,2
	98,12	99,89	98,87	98,96	100,00	99,74	100,0

*) BaO. **) O verbunden mit Mn und Fe. ***) CaCO₃.

†) Mn. ††) Fe. †††) SiO₂ + Silicate.

20., 21. u. 22. Von St. Marcel (Piemont), unvollkommen kristallisiert; anal. A. A. Damour, Ann. d. min. [4] **1**, 404 (1842).

23. Mittel aus 20—22.
 24. Von Elba, dicht; anal. C. Bechi bei G. Meneghini, Am. Journ. 14, 62 (1852).
 25. Aus dem Engadin, Knollen in Serpentin; anal. Fr. Bukeisen, Sitzber. Wiener Ak. 24, 287 (1857).
 26. Von Munsur, Nagpur (Indien), derb, feinkörnig; anal. C. R. v. Schwartz bei F. R. Mallet, Manuel of geol. of India 1887, Part. IV, 56.

	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.
δ . . .	—	—	—	—	—	4,69—4,72	—
O . . .	—	—	8,08	8,14**)	8,17	8,20	6,96
MgO . . .	—	—	—	—	} 0,95	—	0,08
CaO . . .	—	—	0,91	1,25		—	—
MnO . . .	—	—	80,94	81,42	80,23	83,76	78,98
BaO . . .	0,24*)	0,54*)	0,44	—	0,65***)	0,98	0,07
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	1,49	1,33†)	1,18	0,59
SiO ₂ . . .	7,97*)	8,29*)	8,63	7,70	8,67	3,93	10,90
SO ₃ . . .	—	—	—	—	—	—	0,06
H ₂ O . . .	—	—	1,00	—	—	0,50	0,51

100,00 100,00 100,00*) 98,55 99,40

*) Mittel aus mehreren Bestimmungen. **) Aus der Differenz. ***) PbO. †) FeO.

27. Von Elgersburg (Thüringen), ausgesuchte Kristalle; anal. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. 124, 516 (1865).

28. Von ebenda, Kristalle mit Grundmasse; anal. wie oben.

29. Von ebenda; anal. wie oben 517.

30. Von St. Marcel (Piemont); anal. C. F. Rammelsberg, Min.-Chem. 1875, 160.

31. Von Jacobsberg, Wermland (Schweden), Kristalle in Kalk, Strich schwarz; anal. L. J. Igelström, Bull. soc. min. 8, 422 (1885); Z. Kryst. 12, 659 (1887).

32. Von Minas Geraes (Brasilien), feinkörnige Unterlage der Kristalle; anal. B. Ježek, Rozpravy, Böhm. Akad. Prag 13, 2. Kl., No. 7 (1908); Z. Kryst. 48, 544 (1911).

33. Von der Spexerydgrube (Schweden), sog. Mangankiesel, feinkörnig, in Hohlräumen oktaederähnliche Kristalle, vielleicht Braunit; anal. R. Mauzelius bei G. Flink, Arkiv f. Kemi etc. 3, No. 35, 89 (1910); Z. Kryst. 53, 415 (1914).

	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.
δ . . .	4,76	4,83	6,465**)	4,79	4,79	4,704	4,798
O . . .	7,50	8,35	—	—	—	—	—
K ₂ O . . .	} 1,00	} 0,20	—	0,13	0,16	—	—
Na ₂ O . . .			—	0,21	0,15	—	—
MgO . . .	} 0,50	} 1,20	} Spur	0,56	0,38	4,36	0,94
CaO . . .				0,78	1,13	3,85	4,28
MnO . . .	74,40	80,40	31,52	36,72	41,85	37,98	41,10
CoO . . .	0,30	—	—	0,05	0,20	—	—
CuO . . .	0,15*)	0,05*)	—	0,03	0,05	—	—
BaO . . .	Spur	0,30	—	0,56	0,53	0,09	Spur
Al ₂ O ₃ . . .	} 3,80	} 0,30	4,06	0,90	0,44	0,14	0,92
Fe ₂ O ₃ . . .			3,15	14,14	5,50	1,45	7,92
SiO ₂ . . .	9,80	8,15	11,78	8,25	8,60	10,26	8,52
TiO ₂ . . .	—	—	—	0,06	0,03	—	—
MnO ₂ . . .	—	—	50,12	37,06	40,23	40,93	37,10
S . . .	—	—	—	0,03	0,04	—	—
P ₂ O ₅ . . .	0,05	—	—	0,07	0,08	—	—
Gebund. H ₂ O	0,20	0,20	—	0,25	0,38	—	—
Hygrosk. H ₂ O	—	—	—	0,25	0,10	1,57	0,10
Gangart . . .	2,60	0,60	—	—	—	—	—

100,30 99,75 100,63 100,05 99,85 100,63 100,88

*) + PbO. **) Offenbar Druckfehler.

34. Von St. Marcel (Piemont), Kristalle mit etwas Gangart, Härte 6—6,5; anal. A. Gorgeu, Bull. soc. min. **16**, 143 (1893); Z. Kryst. **25**, 314 (1896).

35. Von Schwarzenbourg (Preußen) (wahrscheinlich Oehrenstock in Schwarzburg-Sondershausen), Kristalle, Härte 6; anal. wie oben.

36. Von Wellington Distrikt (N.S.-Wales), kompakt, feinkristallinisch, dunkeleisen-grau, Härte 6,5; bei A. Liversidge, Min. of. N.S.-Wales 1888, 111.

37. Von Garividi, Vizagapatam Distr. Madras (Indien), Teil eines Kristalls mit über 3'' großen Spaltflächen; anal. J. und H. S. Pattinson bei L. L. Fermor, Mem. geol. surv. India **37**, 68 (1909); Z. Kryst. **50**, 272 (1912).

38. Kácharwáhi, Nágpur (Zentral-Prov. Indien), Kristalle aus Albitadern; anal. wie oben.

39. Von Kájildongri, Ihabua (Zentralindien), kleine Körner aus einem Gestein, das aus Braunit, Winchit, Calcit und Quarz besteht; anal. T. R. Blyth bei L. L. Fermor, wie oben.

40. Sitapár, Chhindwára Distr. (Zentral-Prov. Indien); anal. T. R. Blyth, wie oben 76.

Zusammenstellung der Analysennummern nach den Fundorten. Deutschland: Elgersburg 14, 27, 28, 29, Schwarzenbourg (?) 35; Italien: St. Marcell 1, 2, 7—11, 20—23, 30, 34, Pesillo 3, Elba 24; Schweiz: Tinzen 15—19, Engadin 25; Schweden: Långban 6, Jacobsberg 31, Spexerydrube 33; Norwegen: Botnedalen 12; Indien: 4, 5, 13, 26, 37—40; Brasilien: 32; N. S.-Wales: 36.

Formel und Konstitution.

E. Turner¹⁾ hatte bei seiner Analyse des Braunits von Elgersburg wahrscheinlich das SiO₂ übersehen und stellte danach die Formel Mn₂O₃ auf; seitdem haben nur noch zwei Analysen [E Bechi, Anal. 24, dichter Braunit von Elba und R. N. Brackett und W. A. Noyes,²⁾ Braunit von Arkansas] kein SiO₂ ergeben und auf die Formel Mn₂O₃ geführt. Obwohl inzwischen C. F. Rammelsberg³⁾ auch für Elgersburg und W. Elderhorst⁴⁾ für Arkansas einen Gehalt an SiO₂ nachgewiesen haben, halten manche Autoren auch heute noch an obiger Formel fest, indem sie das SiO₂ unberücksichtigt lassen oder wie z. B. F. v. Kobell,⁵⁾ auf beigemengte Silicate zurückführen. C. F. Rammelsberg gab damals (1865) dem Braunit die Formel:



Diese Formel, der viele Analysen entsprechen, verlangt:

Mn	63,60	MnO	82,12	Mn ₂ O ₃	78,31	MnO	46,92
O	26,44	O	7,92	MnO	11,73	MnO ₂	43,12
SiO ₂	9,96						

Die Auffassung des Braunits als Sesquioxid konnte aber nicht befriedigen, da sie die Nichtisomorphie mit Eisenglanz und Korund nicht erklärte und der regelmäßige Gehalt an BaO und SiO₂ in dem Sesquioxid schwer zu verstehen war.

¹⁾ E. Turner, Pogg. Ann. **14**, 222 (1828).

²⁾ R. N. Brackett und W. A. Noyes bei R. F. Penrose, Ann. Rep. Geol. surv. Arkansas **1**, 149 for (1850); bei L. L. Fermor, l. c., S. 64.

³⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **124**, 517 (1865).

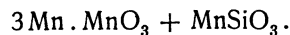
⁴⁾ W. Elderhorst, First Rep. of geol. Reconnaissance of the Northern counties of Arkansas 1868, 164, 165, 169; erwähnt bei L. L. Fermor, l. c., S. 64.

⁵⁾ F. v. Kobell, Sitzber. Münchener Ak. **1**, 164 (1871).

Deshalb nahm R. Hermann,¹⁾ der den SiO_2 -Gehalt noch nicht kannte, eine Zusammensetzung $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ an. Diese Ansicht fand eine Stütze in der Beobachtung E. Turners;²⁾ wonach Mn_2O_3 durch verdünnte Säuren in MnO und MnO_2 gespalten wird. Auch G. Rose³⁾ schloß sich dieser Ansicht an, hob aber hervor, daß man den Braunit nicht mit dem künstlichen Mn_2O_3 gleichstellen dürfe. Dieses habe ganz andere Eigenschaften, anderes spezifisches Gewicht und, da Mn_2O_3 die Sesquioxyde Al_2O_3 und Fe_2O_3 ersetzen könne, z. B. im Manganepidot, im Manganalaun, würde seine Kristallform wahrscheinlich die des Eisenglanzes sein, während man im Braunit eine salzartige Verbindung annehmen könne. Demgegenüber sucht O. T. Christensen⁴⁾ zu beweisen, daß sich trotzdem die Annahme von Mn_2O_3 rechtfertigen lasse.

H. Laspeyres⁵⁾ leitet den Braunit ohne Rücksicht auf den SiO_2 -Gehalt von einer Säure H_6MnO_6 (seiner normalen Mangansäure H_2MnO_4 mit zwei angelagerten H_2O) ab und gibt ihm die Formel Mn_3MnO_6 .

Später fand C. F. Rammelsberg,⁶⁾ daß sich das Mn_2O_3 im Manganit ganz anders gegen konz. HNO_3 verhalte wie das angenommene im Braunit und kommt nun zu der Formel: $\text{MnO} + \left. \begin{matrix} \text{Mn} \\ \text{Si} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$. A. Gorgeu⁷⁾ faßt den Braunit als ein Salz von der allgemeinen Form $(\text{Mn}, \text{Si})\text{O}_2 \cdot \text{RO}$ auf, in dem das saure Element durch MnO_2 und SiO_2 in wechselnden Verhältnissen gebildet ist und das basische eine Mischung von Oxyden umfaßt, unter denen MnO weit überwiegt. In ähnlichem Sinne äußern sich G. Flink⁸⁾ und später L. L. Fermor,⁹⁾ der die allgemeine Formel schreibt: $m\text{RMnO}_3 + n\text{RSiO}_3$, worin $m:n$ zwischen 4:1 und 3:1 schwankt, oder, da in R das Mn weit überwiegt und $m:n$ meist 3:1 ist:



P. v. Groth¹⁰⁾ leitet den Braunit von der der Metakieselsäure entsprechenden Säure MnO_3H_2 ab und gibt ihm die Formel MnO_3Mn als Manganometamanganit, in dem stets eine Beimischung von SiO_3Mn vorhanden ist.

Eigenschaften.

Bildet oktaederähnliche Kristalle, manchmal Zwillinge nach (101); kommt auch körnig vor. Braunschwarz, schwarz bis dunkelstahlgrau, halb metallglänzend, Strich schwärzlichbraun, ausgerieben graubraun (rotarm), undurchsichtig. Spaltbar (111), spröde, Härte 6—6,5, Dichte 4,72—4,82 [künstliches Mn_2O_3 hat 4,568—4,619,¹¹⁾ 4,325].¹²⁾

¹⁾ R. Hermann, Journ. prakt. Chem. **43**, 51 (1848).

²⁾ E. Turner, Schweigg. Journ. **56**, 177 (1829).

³⁾ G. Rose, Pogg. Ann. (5) **1**, 318 (1864).

⁴⁾ O. T. Christensen, Journ. prakt. Chem. **28**, 1—37 (1883).

⁵⁾ H. Laspeyres, Journ. prakt. Chem. **13**, 185 (1876).

⁶⁾ C. F. Rammelsberg, Sitzber. Berliner Ak. **1**, 97 (1885).

⁷⁾ A. Gorgeu, Bull. soc. min. **16**, 146 (1893).

⁸⁾ G. Flink, l. c., S. 9.

⁹⁾ L. L. Fermor, l. c., S. 66.

¹⁰⁾ P. v. Groth, Chem. Kryst. **2**, 307 (1908).

¹¹⁾ R. Abegg, Handb. anorg. Chem. IV., 2. 800 (1913).

¹²⁾ C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. **124**, 527 (1865).

Die Exzentrizität der isothermischen Ellipse ist 0,85, wenn die Richtung $c' = 1$ genommen wird.¹⁾ Die spezifische Wärme für körniges und dichtes Material von Längban ist 0,1620 zwischen 15° und 99°.²⁾

Der indische Braunit ist immer etwas magnetisch, manchmal ziemlich stark; die Stärke hängt nicht mit der Größe des Fe-Gehaltes zusammen.³⁾ Er hat eine Achse geringster Magnetisierbarkeit, in der Ebene senkrecht dazu unabhängig von der Orientierung ein Maximum; er ist paramagnetisch, die Magnetisierbarkeit sehr gering; der Unterschied in den beiden Richtungen beträgt nur 2%.⁴⁾

Für Röntgenische X-Strahlen ist Braunit ganz undurchlässig.⁵⁾ Vor dem Lötrohr unschmelzbar, gibt mit Flüssen und Soda Manganreaktion, in HCl unter Cl-Entwicklung löslich mit Hinterlassung gelatinöser Kieselsäure. Schwefelsäure wird deutlich gefärbt.⁶⁾ HNO₃ zerlegt nach C. F. Rammelsberg⁷⁾ das Manganoyxd im Braunit in MnO und MnO₂.

Künstliche Darstellung. St. Meunier⁸⁾ schmolz MnO₂ mit Kryolith und erhielt eine kristallinische Masse von unzersetztem Kryolith, Korund, einem Mn-Aluminat und von schwarzen, oktaedrischen Kristallen mit braunem Strich, die Braunit sein sollen.

Bildung. Braunit kommt in Pseudomorphosen nach Manganit vor und zwar soll die Bildung über Pyrolusit gegangen sein.⁹⁾

Bixbyit.

Kristallisiert: Tesseral, homöomorph mit Braunit.

Analysen.

	1.	2.	3.
O.	4,37	4,39	4,38
MgO	0,12	0,09	0,10
MnO	42,08	42,02	42,05
Al ₂ O ₃ . . .	2,57	2,48	2,53
Fe ₂ O ₃ . . .	47,81	48,15	47,98
SiO ₂	1,24	1,19	1,21
TiO ₂	1,62	1,78	1,70
	99,81	100,10	99,95

1. und 2. Von Thomas Range (Utah); anal. S. L. Penfield und H. W. Foote, Am. Journ. **4**, 105 (1897); Z. Kryst. **28**, 592 (1897).

3. Mittel aus 1 und 2.

¹⁾ E. Jannettaz, Bull. soc. min. **15**, 138 (1892); Z. Kryst. **24**, 524 (1895).
²⁾ P. E. W. Öberg, Öfv. Vet. Akad. Förh. Stockh. **42**, Nr. 8, 50 (1885); Z. Kryst. **14**, 623 (1888).
³⁾ L. L. Fermor, l. c., S. 63.
⁴⁾ K. Sestagiri Rao, Proc. Indian Ass. f. Cultiv. of Sci. **6**, 87 (1920); N. JB. Min. etc. **1**, 7 (1922).
⁵⁾ C. Doelter, N. JB. Min. etc. **2**, 96 (1896).
⁶⁾ K. Thaddeef, Z. Kryst. **20**, 350 (1892).
⁷⁾ C. F. Rammelsberg, Sitzber. Berliner Ak. 1885, 97.
⁸⁾ St. Meunier, Bull. soc. min. **10**, 197 (1887); Z. Kryst. **14**, 631 (1888).
⁹⁾ R. Blum, Pseudom. 4. Nachtr. 1879, 88.

Formel. $\text{MnO}_2 \cdot \text{FeO}$ oder MnO_3Fe als Ferrometamanganit entsprechend dem Braunit.¹⁾

Eigenschaften. Tritt in kleinen Kristallen auf, (100) manchmal auch (211); Farbe und Strich schwarz, metallglänzend; spaltbar (111) in Spuren, spröde, Härte 6—6,5, Dichte 4,945.

Schmilzt vor dem Lötrohr bei 4, wird magnetisch; ziemlich leicht löslich in HCl unter Cl-Entwicklung.

Vorkommen. Auf einem Sandstein lagern andesitische Tuffe, darauf Andesit und Liparitlava; in dem jüngsten Liparitstrom findet sich reichlich Topas und zersetzter Granat; auf diesen sitzen dann die Bixbyitkristalle. Die Bildung wird auf Einwirkung heißer Dämpfe zurückgeführt.

Chalkophanit.

Synonym: Hydrofranklinit.

Kristallisiert: Rhomboedrisch, $a:c = 1:3,5267$ (G. E. Moore).

Analysen.

	1.	2.		3.	4.
δ . . .	3,907	3,907	δ . . .	4,012	—
MnO . . .	6,58	4,41	O	11,21	11,11
ZnO . . .	21,70	20,80	MnO . . .	48,27	49,33
Fe ₂ O ₃ . .	0,25	—	FeO . . .	10,00	9,53
MnO ₂ . .	59,94	61,57	ZnO . . .	18,25	17,52
H ₂ O . . .	11,58	12,66	H ₂ O . . .	11,85	12,51
	100,05	99,44	Unlös. . .	0,25	—
				99,83	100,00

1. Chalkophanit von Stirling Hill, Ogdensburg (New Jersey), Kristalle; anal. G. E. Moore, Amer. Chemist. **6**, 1 (1875); Jber. Fortschr. Chem. 1875, 1209.

2. Ebenso, aber Stalaktiten.

3. Hydrofranklinit von Stirling Hill, Kristalle; anal. S. L. Penfield u. D. A. Kreider, Am. Journ. **48**, 142 (1894); Z. Kryst. **26**, 521 (1896).

4. Theoretische Zusammensetzung für $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{O} \cdot 2\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}:\text{Zn} = 8:13$.

Formel. Nach G. E. Moore: $\text{RO} \cdot 2\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{R} = \frac{1}{4}\text{Mn}, \frac{3}{4}\text{Zn}$.²⁾ Nach S. L. Penfield ein wasserhaltiges Salz der Säure $\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, analog der Säure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ im Petalit, oder nach P. v. Groth³⁾ analog den Pyrosulfiten: $\text{Mn}_2\text{O}_5(\text{Zn}, \text{Mn}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Der Hydrofranklinit unterscheidet sich von dem Chalkophanit nur durch größeren Fe-Gehalt.

Eigenschaften. Kommt in kleinen oktaederähnlichen oder tafeligen Kriställchen vor, oder blättrig und stalaktitisch; bläulichschwarz, in dünnen Blättchen braun durchscheinend,⁴⁾ Strich schokoladebraun; vollkommen spaltbar nach der Basis, dünne Blättchen biegsam; Härte 2,5, Dichte 4,06—4,09 (W. T. Roepper),⁵⁾ 3,907 (G. E. Moore), 4,012 (S. L. Penfield); optisch einachsigt, negativ (W. E. Ford), nach E. S. Larsen⁶⁾ Doppelbrechung sehr

¹⁾ P. v. Groth, Chem. Kryst. **2**, 306 (1908).

²⁾ Man vergleiche Zinkdibraunit.

³⁾ P. v. Groth, Chem. Kryst. **2**, 306 (1908).

⁴⁾ W. E. Ford, Am. Journ. **38**, 502 (1914).

⁵⁾ W. T. Roepper bei E. S. Dana, System. 1892, 259.

⁶⁾ E. S. Larsen, Bull. geol. Surv. U.S. **679**, 56, 204 (1921).

tark, Pleochroismus stark, ϵ tiefrot, ω fast undurchsichtig; für Li-Licht ϵ nahe 2,72, $\omega > 2,72$.

Vor dem Lötrohr wird er gelbbronze bis kupferrot und schmilzt etwas an den Ecken, im Kölbchen blättert er etwas auf, wird goldbronzefarbig und gibt bei niedriger Temperatur H_2O , bei hoher O, auf Kohle Zn-Beschlag, in Perlen Mn-Färbung. In HCl leicht löslich unter Cl-Entwicklung, färbt H_2SO_4 deutlich.¹⁾

Vorkommen. Zu Stirling Hill, New Jersey in Kristallen, blätterig, stalaktitisch in Spalten und Höhlungen in einer Breccie aus Quarzkörnern, Franklinit und Verwitterungsprodukten und ist selbst ein Zersetzungsprodukt des Franklinits. Auf der Wolfstone Mine bei Leadville, Colorado bildet er Krusten aus hexagonalen Blättchen auf Hetaerolith oder Ausfüllungen von Hohlräumen (W. E. Ford, l. c.).

Hollandit.

Kristallisiert: Tetragonal (bipyramidal $a:c = 1:0,2039$.²⁾)

Analysen.

	1.	2.	3.	4.
δ	4,95	4,70	—	—
Na_2O	—	0,57	—	—
K_2O	—	3,31	—	—
MgO	—	0,36	0,35	—
CaO	—	0,31	0,38	2,50
MnO	5,12	9,02	14,20	9,09
CoO	—	0,05	—	—
CuO	—	Spur	—	—
ZnO	—	Spur	—	—
BaO	17,59	2,96	7,22	5,55
Al_2O_3	0,94	1,04	0,42	1,09
Fe_2O_3	10,56	4,43	5,73	9,26
Gebundenes SiO_2	Spur	1,30	—	—
Freies SiO_2	—	0,10	—	—
TiO_2	—	0,03	—	—
MnO_2	65,63	75,05	71,25	72,44
P_2O_5	—	0,046	—	—
S	—	0,021	—	—
Gebundenes H_2O	—	1,10	0,45	0,07
Hygrosk. H_2O	—	0,15	—	—
	99,84	99,847	100,00	100,00

Später wurde noch bestimmt in:

Nr. 3:	NiO, Co_3O_4 , CuO	0,011	K_2O	0,22	Na_2O	0,23
Nr. 4:	" " "	0,048	"	0,33	"	0,32

1. Von Kájlidongri, Ihabua (Zentral-Indien); anal. H. J. Winch bei L. L. Fermor, Mem. geol. surv. India **37**, 91 (1909); Z. Kryst. **50**, 270 (1912).

¹⁾ K. Thaddéef, Z. Kryst. **20**, 350 (1892).

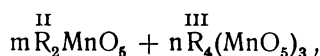
²⁾ L. L. Fermor, Records Geol. Surv. India **48**, 103 (1917). Ref. Min. Mag. **19**, Nr. 89 Abstr. 45 (1920).

2. Von Bálághát, Bálághát Distr. (Indien); anal. T. R. Blyth bei L. L. Fermor, wie oben 93.

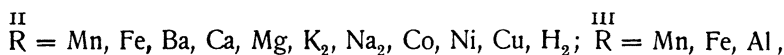
3. Von Gowári, Warhona, Chhindwára Distr. (Indien); anal. im Imperial-Institut, gerechnet aus der Analyse (S. 797) eines Gemenges von Hollandit und Braunit. — Bei L. L. Fermor, S. 93.

4. Von Junawáni, Nágpur (Indien); anal. wie bei 3; die Bauschanalyse S. 971.

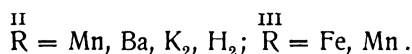
Formel.



worin



hauptsächlich



Die Verbindung leitet sich von der hypothetischen Säure H_4MnO_5 ab; nachdem sich die Psilomelane nach H. Laspeyres von derselben Säure ableiten lassen, so hält L. L. Fermor den Hollandit für die kristallisierte Form der Psilomelansubstanz.

Eigenschaften. Kommt krystallisiert vor in tetragonalen Prismen mit flacher tetragonaler Pyramide, auch faserig und feinkörnig. Silbergrau bis schwarz, metallglänzend, Strich schwarz, Härte 6 auf Kristallflächen, 4 auf Bruchflächen, Dichte 4,95 für Kájlidongri, 4,70 für Sitapár und Bálághát.

Vorkommen. Zu Kájlidongri in Kristallen sowohl in Quarzadern, die das Erzlager durchziehen, als auch im Erz selbst (hauptsächlich Psilomelan). Das Lager ist samt den unterlagernden Sandsteinen und Phylliten stark gefaltet, das Erz selbst teilweise aus Silicaten (Spessartin, Rhodonit) hervorgegangen. An den andern Orten kommt er nur kristallinisch vor. Bei Junawáni liegt das Erzlager in krystallinischem Kalkstein, der Quarz, Piemontit und Phlogopit enthält und von sericitischem Quarzit begleitet ist.

Coronadit.

Kristallsystem unbekannt.

Analysen.

	1.	2.
δ	5,246	—
MnO	6,56	6,11
CuO	0,05	0,05
ZnO	0,10	0,10
PbO	26,48	26,96
Al_2O_3	0,63*)	—
Fe_2O_3	1,01	0,91 ***)
MnO_2	56,13	56,68
MoO_3	0,34	—
H_2O	1,03	1,03
X	0,45 **)	—
Unlöslich	7,22	—
	100,00	

*) Mit TiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 .

***) X = CaO, MgO, Alkalien.

***) FeO.

1. Vom Coronadogang im Clifton-Morenci Distr. Arizona; anal. W. Lindgren und W. F. Hillebrand, Am. Journ. **18**, 449 (1904); Z. Kryst. **42**, 298 (1907).
2. Umformung derselben Analyse unter der Annahme, daß Fe als FeO vorhanden ist und nach Abzug von MoO₃ als Bleimolybdat.

Formel. $\overset{\text{II}}{\text{RMn}_3\text{O}_7}$, wenn wasserfrei, oder $\overset{\text{II}}{\text{R}_4\text{H}_2\text{Mn}_{12}\text{O}_{39}}$ mit Konstitutionswasser. Die Verbindung wird aufgefaßt als Derivat der orthomanganigen Säure: $3\text{H}_4\text{MnO}_4 - 5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.

L. L. Fermor¹⁾ findet jedoch, daß die Analyse sehr gut mit der Formel $\overset{\text{II}}{\text{RMnO}_5}$ stimmt, worin $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Pb}$ und Mn ist, und hält den Coronadit für ein Manganat analog dem Hollandit und vermutet Isomorphie.

Eigenschaften. Kommt feinfasrig vor, innig gemengt mit Quarz und läßt sich nicht vollkommen rein erhalten, so daß die Analyse nicht die genaue Zusammensetzung gibt. Er ist opak, psilomelanähnlich, hat bräunlichschwarzen Strich, Härte 4, Dichte 5,246. Soll sich angeblich zu Limonit zersetzen.

Vorkommen. Stammt aus einem kleinen Schacht am Westende des Coronadoganges, der in diesem Teile keine Kupfererze, aber etwas Gold führt. Coronadit fand sich in ziemlicher Menge.

Möglicherweise wäre hier der **Cesàrolith** anzureihen, der im Anhang zum Wad erwähnt ist, dessen Eigenschaften aber aus dem kurzen mir zugänglichen Referat nicht zu entnehmen sind.

Analyse.

	1.		2.		3.
Na ₂ O	0,180	Cesàrolith	88,502	PbO	44,46
O	13,259	Hausmannit	5,403	MnO ₂	51,95
MnO	42,650	Na ₂ O	0,180	H ₂ O	3,59
Al	0,794	Al ₂ O ₃	1,497		100,00
Fe	0,490	Fe ₂ O ₃	0,700		
Pb	36,290	Verschied. Oxyde	1,041		
Andere Metalle	0,362	Unlöslich	0,752		
H ₂ O	3,298	Nicht bestimmt	1,925		
Unlöslich	0,752		100,000		
Nicht bestimmt	1,925				
	<u>100,00</u>				

1. Ist die Analyse der stahlgrauen, aus Kügelchen bestehenden schwammigen Masse im Bleiglanz von Sidi-Amor-ben-Salem, Tunis, bei H. Buttgenbach u. C. Gillet, Ann. soc. géol. Belgique **43**, 239—241 (1920); Z. Kryst. **60**, 152 (1924).

2. Angenommene Zusammensetzung des analysierten Materials.
 3. Theoretische Zusammensetzung des Cesàroliths.

Die Konstitution der folgenden Mineralien ist noch nicht klar, ihre Stellung im System daher noch ganz unsicher.

Sitaparit.

Kristallisiert: Tesseral?

¹⁾ L. L. Fermor, Mem. geol. surv. India **37**, 96 (1909).

Analyse.	
δ	4,93
MgO	1,02
CaO	6,14
MnO	26,89
BaO	0,10
Al ₂ O ₃	1,02
Fe ₂ O ₃	27,60
SiO ₂	1,17
MnO ₂	36,79
H ₂ O bei 100°	0,09
	100,82

Von Sitapár, Chhindwára Dist. (Zentral-Prov. Indien); anal. T. R. Blyth bei L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India **37**, LXVII u. 49 (1909); Z. Kryst. **50**, 272 (1912).

Formel. $9 \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot 3 \text{CaO}$.

Eigenschaften. Sitaparit ist dunkelbronzegrau, metallglänzend mit schwarzem Strich; spröde, bricht gerne nach ziemlich vollkommenen Spaltflächen, die oktaedrisch sein könnten. Härte 7, Dichte etwas schwankend 4,93, 4,99, 5,09; nur wenig magnetisch.

Vorkommen. Die Erzmasse von Sitapár ist grob kristallin, besteht aus Braunit, Hollandit, Sitaparit, Pyrolusit, einem weißen Arsenat und Manganchlorit und weist Pegmatitintrusionen auf.

Vredenburgit.

Kristallisiert: Tesseral oder tetragonal?

Analysen.		1.	2.
δ		4,74	4,84
K ₂ O		—	0,06
Na ₂ O		—	0,14
MgO		0,99	1,20
CaO		1,53	0,90
MnO		38,24	38,53
CoO		—	0,05
CuO		—	0,03
BaO		1,30	0,03
Al ₂ O ₃		1,32	2,10
Fe ₂ O ₃		28,85	31,29
CO ₂		0,09	—
Gebundenes SiO ₂		0,91	0,20
Freies SiO ₂		0,86	—
TiO ₂		—	0,14
MnO ₂		23,67	24,94
P ₂ O ₅		1,07	0,03
As ₂ O ₅		0,01	—
S		—	0,03
Gebundenes H ₂ O		1,32	0,30
Hygroskopisches H ₂ O		0,18	0,20
		100,34	100,17

1. Von Eldongri, Nágpur Distr. (Zentral-Prov. Indien), feinkörnig; anal. im Imperial-Institut bei L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India 37, LXVI und 44 (1909); Z. Kryst. 50, 272 (1912).

2. Von Garividi, Vizagapatam Distr. Madras (Indien), sehr grobkörnig; anal. J. u. H. S. Pattinson bei L. L. Fermor, wie oben.

Formel. $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Diese läßt sich aus beiden Analysen rechnen; es lassen sich auch folgende Formeln rechnen:

für 1: $10\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ oder für 2: $10\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ oder
 $2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{Mn, Fe})_3\text{O}_4$ $7\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 8(\text{Mn, Fe})_3\text{O}_4$.

Diese würden den Magnetismus besser erklären, mit den Analysen stimmt aber die erste besser.

Eigenschaften. Kommt nur körnig vor und zeigt teilweise Spaltflächen nach Oktaeder oder tetragonaler Pyramide. Härte 6,5, Dichte 4,74—4,85; stahlgrau mit Stich ins Bronzefarbige, metallglänzend, Strich tiefbraunschwarz bis schokoladebraun; stark magnetisch, manchmal polar.

Praktisch löst er sich vollständig in Säuren, ohne Kieselsäure zu hinterlassen (Unterschied von Braunit).

Vorkommen. Zu Beldongri besteht das Erz aus einem Gemenge von Braunit und Psilomelan; darin in einer 1" dicken, mittelkörnigen Lage der Vredenburgit. Zu Garividi wurden die Proben aus den aufgestapelten Erzhaufen ausgelesen, hier sehr grobkristallin, in zollgroßen Individuen.

Über die Verwendung der Manganerze.

Die wichtigste Verwendung ist heute die in der Metallurgie. Die Legierungen mit Fe, Spiegeleisen mit 5,27% Mn und 4—5% C und Ferromangan mit 27—86% Mn und 6—7% C spielen eine große Rolle bei der Herstellung des Stahles, dem sie wertvolle Eigenschaften verleihen (erhöhte Zähigkeit und Dehnbarkeit bei unverminderter Härte). Dieselbe Rolle spielt das Mn in den Mangankupferlegierungen als Zusatz zu Rotguß, Messing und Bronze. Mit Cu, Al, Zn gibt das Mn neusilberähnliche Legierungen (Silberbronze).

Die höheren Oxyde geben unter gewissen Umständen bestimmte Mengen Sauerstoff ab und können daher als kräftige Oxydationsmittel verwendet werden, so zur Entfärbung des Glases (daher Pyrolusit = Glasmacherseife), in Firnissen als Trockenmittel, in der Leclanchézelle, zur Darstellung von Sauerstoff im kleinen usw. Der Gehalt an so verwendbarem „aktivem“ O wird oft als Gehalt an MnO_2 ausgedrückt. Im Polianit wäre dieser theoretisch 100%, im Pyrolusit nahezu ebensoviel, im Psilomelan und Hollandit im besten Falle 77%, während die anderen Erze bedeutend weniger enthalten (Manganit 49,43, Braunit 43,11, Hausmannit 37,99). Da die Grenze für die Verwendbarkeit für diese Zwecke bei 70%¹⁾ liegt, so kommen hierbei nur Pyrolusit und Psilomelan in Betracht, da es Polianit in größeren Mengen nicht gibt.

Die Eigenschaft der höher oxydierten Manganerze, mit HCl Chlor zu entwickeln, ist die Grundlage für ihre Verwendung zur Darstellung von Cl, Br und für die Verwendung in der Kunstbleiche. Auch hierzu sind nur Pyrolusit und Psilomelan praktisch verwendbar.

¹⁾ Nach L. L. Fermor, Mem. geol. Surv. India 37, 598 (1909).

Nur der Mn-Gehalt kommt in Betracht bei der Darstellung von Manganaten und Permanganaten, die früher z. T. als Desinfektionsmittel geschätzt waren und bei der Herstellung mancher Mn-Verbindungen, die als Farben (Grün, Violett, Braun, Schwarz) in der Druckerei und Färberei, in der Glas- und Tonwarenindustrie und in der Malerei Verwendung finden.

Über das Vorkommen der Manganerze.¹⁾

Die Manganerze treten, gewöhnlich begleitet von Eisenerzen, entweder in Gängen oder in Lagern auf.

Die Gänge sind zumeist an saure Eruptivgesteine gebunden; es handelt sich dabei in vielen Fällen nicht nur um Spaltenfüllung, sondern gleichzeitig auch um metasomatische Umwandlung des Nebengesteins (z. B. Elgersburg). Die primären Erze sind zumeist kristallinisch (Manganit, Pyrolusit, Braunit, Hausmannit); in den oberen Teufen entstehen aber aus ihnen die amorphen Formen, die gelartige Verbindungen darstellen (Psilomelan, Wad). Als Gangart ist besonders Baryt charakteristisch, auch Calcit häufig. Der Metallgehalt wird teils aus dem Nebengestein hergeleitet, teils wird Füllung von oben angenommen.

Hierher gehören die Vorkommen von Thüringen, so bei Elgersburg in Quarzporphyr, bei Ilmenau (Oehrenstock) in Porphyrituff und Melaphyr, ähnlich bei Friedrichroda; das von Ilefeld im Harz in Porphyrit (Manganit!); die Gänge in Granit bei Wittichen in Baden, Schneeberg, Schwarzenberg, Aue in Sachsen, Romanèche und Gouttes Pommiers in Frankreich, in Norwegen; in Gneis (gepreßter Granit) bei Bölet und Spexeryd in Schweden, in Melaphyr im Gouvernement Tiflis. Auch zahlreiche Vorkommen von Japan gehören hierher.

Die Lager sind teils durch direkten Absatz der Erze, hauptsächlich Psilomelan, Wad und Pyrolusit, entstanden, teils aus der Zersetzung von Silicaten oder Carbonaten.

Direkte Absätze sind vor allem die See- und Wiesenerze, wie sie sich besonders in Skandinavien und Finnland, dann im Bogoslawsker Revier im Ural und im Überschwemmungsgebiet des Amazonenstromes finden, dann die Lager in jüngeren marinen Schichten. Von diesen weitaus die wichtigsten liegen in Transkaukasien, davon das größte bei Tschiatura im Gouvernement Kutaïs, dann bei Nicopol am Dniepr und bei Horodizce. Kleinere Vorkommen sind bei Strullas auf Cypern, auf St. Pietro bei Sardinien, auf Milos, bei Ciudad Real in Spanien, an verschiedenen Orten in Chile, alle in seichtem Wasser gebildet; als Tiefseebildung ähnlich den Pelagiten gilt das Vorkommen von Cevljanović in Bosnien.

Aus Rhodonit entstanden sind die Erze vom Schäbenholz bei Elbingerode, die von Biedenkopf und Hadamar in Nassau, Roffna und Tinzen in Graubünden, von St. Marcel in Piemont (Braunit), von Huelva in Spanien, Hantes Pyrenées in Frankreich, Arschitza bei Jacobeny in der Bukowina, Macskamezö in Siebenbürgen, Jekaterinburg im Ural; aus Mangangranat zum Teil die in Indien (Braunit und Psilomelan), die neben denen von Tschiatura die reichsten der Welt sind.

¹⁾ Nach A. Stelzner u. A. Bergeat, Die Erzlagerstätten, 1904—1906 und F. Benschlag, P. Krusch u. J. H. L. Vogt. Die Lagerstätten nutzbarer Mineralien und Gesteine, 1910—1913.

Aus Mangancarbonat sollen die Erze von Miguel Burnier (Ouro Preto) in Minas Geraes, Brasilien (meist Psilomelan), die von Barmouth und Harlech an der Westküste von Wales und die kleinen Vorkommen am Nordfuße der Karpathen und in Mähren (Nikoltschitz usw.) entstanden sein. Auch bei der Verwitterung von Mn-reichem Spateisenstein haben sich Manganerze gebildet, so zu Hüttenberg in Kärnten, zu Kamsdorf und Schmalkalden in Thüringen, Bieber in Hessen, Siegen und Horhausen in Westfalen usw.

Metasomatische Bildungen aus Stringocephalenkalk sind die Vorkommen von Oberroßbach, Biebrich und Bingerbrück im Taunus und Soonwald, sowie das der Lindermark bei Gießen.

Als Kontaktbildungen werden in neuerer Zeit die Vorkommen von Mittelschweden, Långban, Nordmark, Pajsberg, Jacobsberg, Sjögrufvan betrachtet, wo unter den Manganerzen der Hausmannit die größte Rolle spielt.

Die Lagerstätten oxydischer Manganerze und ihre Entstehung.

Von **H. Leitmeier** (Wien).

Die Manganlagerstätten kann man nach verschiedensten Gesichtspunkten einteilen, oder, besser gesagt, könnte man, wenn die genetischen Verhältnisse aller Lagerstätten bekannt wären. Eine Einteilung nach dem Prinzip der Syngene und Epigene ist unmöglich, da bei vielen Vorkommen diese Frage nicht gelöst ist. Obwohl hier nur die oxydischen Lagerstätten besprochen werden sollen, müssen doch fast alle Manganlagerstätten in den Kreis unserer Behandlung gestellt werden, da oxydische Manganerze keiner einzigen silicatischen oder carbonatischen Manganlagerstätte fehlen. Bei keinem anderen Metall, höchstens vielleicht Gold ausgenommen, kommt der Oxydationszone eine derart große wirtschaftliche Bedeutung gegenüber der primären Zone zu, als dies beim Mangan der Fall ist. Alle im vorstehenden behandelten oxydischen Erze können als Mineralien der Oxydationszone auftreten, alle, außer dem häufigsten aller oxydischer Manganerze, dem Psilomelan (und dem Wad), können aber primärer Entstehung sein. Danach könnte man die Manganlagerstätten anordnen: Zuerst solche, bei denen die oxydischen Erze durch Oxydation aus Carbonat und Silicat entstanden sind und solche, bei denen sie direkte Bildungen sind. Aber auch hier würde die mangelnde Kenntnis der Lagerstätten öfter Schwierigkeiten bereiten, denn, um nur einen sehr naheliegenden Fall herauszugreifen: Die primären Erze können zur Gänze oxydiert worden sein und das Fehlen primärer Erze könnte leicht eine primäre Entstehung der oxydischen Erze vortäuschen. Es ist daher im folgenden eine rein geographische Aneinanderreihung der Lagerstätten vorgenommen worden.

Durch den Reichtum der Oxydationszone, durch das Fehlen aller Anzeichen für das Vorhandensein einer Zementationszone, durch das immer zu beobachtende Auftreten oxydischer Umwandlungsbildungen, durch das Fehlen sulfidischer Erze, durch eine stete sich wiederholende Paragenesis besitzen die Manganerzlagerstätten eine größere Gemeinschaftlichkeit als die Eisenerzlagerstätten. Überblickt man die Literatur, die sehr groß ist, so wird man finden, daß im allgemeinen die größten, produktivsten Vorkommen (etwa Kutais im Kaukasus) genetisch verhältnismäßig am leichtesten erklärbar sind und demgemäß am wenigsten über ihre Entstehung geschrieben worden ist. Das wird auch

in der nachstehenden Darstellung des Stoffes zum Ausdruck kommen. Es werden zuerst einige wichtige allgemeine Fragen behandelt werden, z. B. die Herkunft der Manganlösungen, einige experimentelle Studien. Dann wird eine Auswahl aus der Literatur über die einzelnen Vorkommen gebracht werden. Es sind durchaus nicht alle Lagerstätten behandelt worden und daß die europäischen Lagerstätten meist etwas eingehender besprochen werden, ist bei einem deutschen Werke wohl begreiflich.

Auch zahlreiche Erzanalysen, die an unreinerem Material ausgeführt worden sind, als die im vorstehenden zusammengefaßten Mineralanalysen sollen hier gebracht werden, um ein Bild über die natürlichen Vorkommen gegenüber den ausgewählten sorgfältig gereinigten, möglichst homogenen Mineralien der Analysenmateriale zu geben.

Einige allgemeine Fragen.

Herkunft der Manganlösungen. Nach J. H. L. Vogt sind die meisten, wenn nicht alle Manganerzlager aus Lösungen abgesetzt, die aus dem benachbarten Gestein stammen, also durch eine Art von Lateralsekretion entstanden.

Am häufigsten kommen die Manganlager in Verbindung mit Kalksteinen und Dolomiten oder mit Granit, Quarzporphyr, Gneis und anderen sauren Silicatgesteinen vor.

Die Frage, woher die Lösungen stammen, aus denen die in Kalken lagernden Manganerze entstanden sind (die meist metasomatischer Entstehung sind), läßt sich nach J. H. L. Vogt in den meisten Fällen nicht entscheiden.

Folgende Lagerstätten in sauren Silicatgesteinen zählt J. H. L. Vogt¹⁾ auf: Norwegen: Myrsäteren nördlich von Drammen, Tveid bei Kristianssand im Granit. Tangen bei Hurdalsvand (Kristianiagebiet) im Gneis an der Granitgrenze. Bei Glitrevand auf Quarzporphyr.

Schweden: Bölet in Skaraborgs Län im Örebrogranit (Granitgneis). Spexerud und Hohult in Småland im Granit und Granitgneis.

Deutschland: Wittichen im Schwarzwald im Granit. Schneeberg und Aue im Schwarzwald, teils im Granit, teils in kontaktmetamorphen Schiefeln. Ilfeld am Harz im Porphyrit. Ilmenau, Rumpelsberg, Mittelberg bei Elgersburg und andere Orte in Thüringen teils im Quarzporphyr, teils Glimmerporphyrit und Melaphyr oder Melaphyrkonglomerat.

Frankreich: Romanèche à Saône-et-Loire und Luzy in Nièvre im Granit.

Rußland: Nicopol im Dnjeprgebiet auf Granit, ebenso Horodizce.

Brasilien: Minas Gerães im Eisenglimmerschiefer, Gneis und Granit.

Cypern: In der Umgebung von zersetztem Quarzandesit.

Sardinien: Insel San Pietro zwischen Trachyten und deren Tuffen. Zahlreiche Manganerzvorkommen liegen in Quarziten, Kieselschiefern, Jaspis usw.

Nur verhältnismäßig wenige Manganerzlager stehen in Beziehung zu basischen Silicatgesteinen. Die in sauren Gesteinen liegenden sind zum Teil dadurch entstanden, daß die Lösungen schon in den Klüften des Gesteines selbst ihren Manganerzgehalt abgesetzt haben, oder aber, daß dies erst nach Verlassen des ausgelaugten Gesteines geschehen ist.

Bei der magmatischen Differentiation im Granitmagma konzentrieren sich Fe und Mn in die basischen Eruptivgesteine, Fe stärker als Mn. Die basischen

¹⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 14 217 (1906).

eisenerzreichen Eruptivgesteine (Gabbro, Basalt) zeigen daher ein relativ sehr hohes Fe/Mn-Verhältnis; die magmatischen Titaneisenerzlagerstätten zeigen durchschnittlich 1 Mn:150 Fe. In sauren Eruptivgesteinen liegen die Verhältnisse anders. Die Manganmenge (im Augit, Hornblende usw.) ist verhältnismäßig größer gegenüber Eisen, als dies bei den basischen Eruptivgesteinen der Fall ist. Die Glimmer, Augite und Hornblendens der sauren Eruptivgesteine haben ein Verhältnis von 1 Mn:30 Fe, das größer ist, als das Durchschnittsverhältnis der Gesteine 1:50—60 (vgl. S. 914). Nach J. H. L. Vogts¹⁾ Berechnungen ergaben:

Durchschnitt von MnO in Gesteinen		
in sauren Gesteinen . . .	(232 Analysen)	0,056% MnO
in intermediären Gesteinen	(180 ")	0,107% "
in basischen Gesteinen . . .	(141 ")	0,123% "
Summa (553 Analysen)		0,090% MnO

Zufolge der Untersuchungen H. S. Washingtons²⁾ enthalten Granite meist 0,5 bis 4, also im Durchschnitt 2% Fe₂O₃ + FeO; die Gabbros und Basalte 6 bis 13, also durchschnittlich 9% Fe₂O₃ + FeO. Also führen die sauren Eruptivgesteine ungefähr 1/2 soviel Mn wie die basischen, aber nur den vierten Teil des Eisengehaltes.

Die Lösungen, die durch Auslaugung oder Verwitterung saurer Silicatgesteine (hauptsächlich Granit, Gneis, Quarzporphyr) entstanden sind, führen daher relativ mehr Mangan als die aus basischeren Gesteinen stammenden Lösungen.

Das Verhältnis zwischen Eisen und Mangan in den See- und Wiesenerzen und die Entstehung dieser Erze hat J. H. L. Vogt³⁾ untersucht. Meist ist in ihnen ziemlich viel Eisen und wenig Mangan vorhanden. Dann gibt es aber Zwischenstufen mit abnehmendem Eisengehalt, bis man zu den Endgliedern kommt, die nur mehr ganz wenig Eisen neben reichlich Mangan enthalten. J. H. L. Vogt hat eine Anzahl Analysen, besonders von See-Erzen, zusammengestellt und daraus eine Tabelle mit Berechnung des Mn- und Fe-Gehaltes gegeben, die hier folgt. (Die Analysen-Nummern J. H. L. Vogts sind beibehalten worden):

Nr. 2, 3 und 4 sind die Analysen Nr. 2, 3 und 4 auf S. 890 dieses Bandes. Nr. 28 ist Analyse Nr. 1, S. 889.

2.—4. Vom Borviktale in Norwegen (Manganocker); 2. anal. L. Schmelk bei J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 14, 219 (1906). (Vgl. Anal. 2, S. 890 dieses Bandes.)

3. Geschäftliche Durchschnittprobe nach J. H. L. Vogt, ebenda. (Vgl. Anal. 3, S. 890 dieses Bandes.)

4. Anal. C. Johns bei J. H. L. Vogt, ebenda. (Vgl. Anal. 4, S. 890 dieses Bandes.)

28. See-Erz quartären Alters von Golconda in Nevada; anal. R. A. F. Penrose, Journ. of Geol. 1, (1893). (Vgl. Anal. 1, S. 889 dieses Bandes.)

	5.	6.	9b.
Unaufgelöst	12,2	—	—
Mn	41,7	48,24	6,28
Fe	1,73	5,70	40,37
P	0,05	Spur	—
S	0,1	0,096	—
SiO ₂	—	1,88	13,21

¹⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 1898, 235.
²⁾ H. S. Washington, Chemical Analyses of Igenous Rocks, Bull. geol. Surv. U.S. Nr. 14 (1903).
³⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 14, 221 (1906).

5. Wad aus dem südlichen Teil von Tysvær an der Westküste Norwegens; anal. J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 14, 219 (1906).

6. Von New Brunswick in den Vereinigten Staaten; anal. Derselbe, ebenda.

9b. Wie An. 9a unten.

	7.		Durchschnitt	8.	9a.
	Minimum	Maximum			
MgO	0,02	0,73	0,19	0,53	—
CaO	0,27	3,10	1,37	0,09	—
Al ₂ O ₃	1,23	7,89	3,58	0,43	0,81
Mn ₂ O ₃	0,46	34,27	5,58	19,30	6,25
Fe ₂ O ₃	43,23	75,69	62,57	62,32	38,33
SiO ₂	5,49	41,26	12,64	4,32	13,91
SO ₃	Spur	0,43	0,07	—	0,04
P ₂ O ₅	0,051	1,213	0,476	0,119	3,60
CaCO ₃	—	—	—	—	8,25
MgCO ₃	—	—	—	—	0,98
H ₂ O + organ. Subst. .	7,58	17,81	15,53	12,06	27,85
			100,00	99,17	100,02

7. Durchschnitt aus 30 Analysen von See-Erzen und 2 Wiesenerzen aus Schweden (Småland, Wermland, Dalarne, Helsingland); anal. F. M. Stappf, Z. Dtsch. geol. Ges. 1866.

8. See-Erz von Särna; anal. Derselbe, ebenda.

9a. See-Erz von Madü; anal. W. Weltner, Archiv für Naturgesch. 71, (1905).

	10.	11.	12.	13.	14.	15.
MgO	0,32	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
CaO	0,75	0,62	0,44	1,33	0,99	0,59
Al ₂ O ₃	1,10	0,55	3,16	1,89	0,53	0,45
Fe ₂ O ₃	20,47	39,48	56,95	48,81	29,88	43,00
SiO ₂	12,90	14,18	14,42	11,51	12,10	13,33
MnO ₂	40,30	27,24	7,87	20,01	36,32	28,40
P ₂ O ₅	0,53	0,78	1,43	0,91	0,89	0,95
H ₂ O	21,93	16,01	15,22	15,64	18,68	15,31

10.—27. Aus Finnland.

10. Von Pukktivirta bei Tomperi (Finnland); anal. J. Aschan bei O. Aschan; veröffentlicht durch J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 14, 219 (1906). (Vgl. Anal. 2, S. 889 dieses Bandes.)

11. Von Toumi-saari; anal. wie oben.

12. Von Varpaluoto; anal. wie oben.

13. Von Honkahioto; anal. wie oben.

14. Von Kumpuhioto; anal. wie oben. (Vgl. Anal. 3, S. 889 dieses Bandes.)

15. Von Snottomanniemi; anal. wie oben.

	16.	17.	18.	19.	20.	21.
MgO	nicht	0,37	nicht	nicht	0,19	} nicht best.
CaO	best.	0,52	best.	best.	0,48	
Al ₂ O ₃	0,51	1,90	0,87	—	2,66	} best.
Fe ₂ O ₃	25,83	69,47	26,27	42,05	43,98	
SiO ₂	12,90	8,68	19,63	9,67	13,62	nicht best.
MnO ₂	36,10	3,28	32,87	25,03	25,78	7,53
P ₂ O ₅	0,73	1,25	0,45	—	0,74	nicht best.
H ₂ O	23,18	12,86	17,78	17,98	11,42	14,64

16. u. 17. Von seichtem Wasser, im Norden von Liponsaari und Närkinsaari; anal. wie oben. (Vgl. Anal. 4, S. 889 dieses Bandes.)

18. Von Kirsonsalmi; anal. wie oben. (Vgl. Anal. 5, S. 889 dieses Bandes.)
 19. Von Syvänkimi nördlich von Nerkotvirta in Nerkotjärvi, nördlich von Onkivesi; anal. wie oben.
 20. Von Peltosalmi in Nerkotjärvi, nördlich von Onkivesi; anal. wie oben.
 21. Gegenüber Ryhälä Hof, Paloisjärvi in Paloismäki; anal. wie oben.

	22.	23.	24.	25.	26.	27.
MgO . . .	0,32	Spuren	0,21	0,34	Spuren	Spuren
CaO . . .	0,51	0,47	0,39	0,59	0,42	0,67
Al ₂ O ₃ . . .	2,25	2,0	2,94	2,63	2,01	0,63
Fe ₂ O ₃ . . .	37,43	62,81	61,08	46,90	67,73	27,84
SiO ₂ . . .	13,40	8,78	10,0	10,59	7,07	6,97
MnO ₂ . . .	26,51	12,44	11,45	19,99	9,63	46,24
P ₂ O ₅ . . .	0,90	1,16	1,59	0,74	0,77	1,00
H ₂ O . . .	18,38	11,12	10,61	16,70	12,61	16,73

22. Von einer seichten Stelle in Paloisjärvi in Paloismäki; anal. wie oben.
 23. Von Kilpijärvi, rechts an der See; anal. wie oben.
 24. Von Kilpijärvi, außerhalb einer Felsenpartie; anal. wie oben.
 25. Von einer seichten Stelle(?); anal. wie oben.
 26. Von Paloisjärvi; anal. wie oben.
 27. Von Kirmajärvi; anal. wie oben. (Vgl. Anal. 6, S. 889 dieses Bandes.)

Nr.	Verhältnis auf 100 berechnet		
	Fe	Mn	Fe : Mn
17	48,63	2,07	95,9 4,1
7	43,80	4,32	91,0 9,0
21	46,89	4,76	90,8 9,2
12	39,87	4,96	88,9 11,1
26	47,41	6,09	88,6 11,4
9b	40,37	6,28	86,5 13,5
9a	26,83	4,35	86,0 14,0
24	42,76	7,24	85,4 14,6
23	43,96	7,87	84,8 15,2
8	43,62	14,95	74,5 25,5
13	34,19	12,65	73,0 27,0
25	32,89	12,64	72,2 27,8
20	30,36	16,30	65,1 34,9
19	29,40	15,82	65,0 35,0
15	30,10	18,00	62,6 37,4
11	27,64	17,22	61,6 38,4
22	26,2	16,76	60,9 39,1
14	20,73	22,96	47,4 52,6
18	18,37	20,78	46,9 53,1
16	18,08	22,84	44,2 55,8
19	19,49	29,23	40,0 60,0
10	14,33	25,48	36,0 64,0
4	10,61	37,21	22,2 77,8
3	9,8	41,2	19,2 80,8
6	5,70	48,24	10,6 89,4
28	2,32	50,85	4,4 95,6
5	1,73	41,7	4,0 96,0
2	1,90	50,95	3,6 96,4

An diese Zusammenstellung knüpft J. H. L. Vogt Erörterungen über die Beziehungen zwischen Eisen, Mangan und anderen Schwermetallen einerseits in der Erdkruste und andererseits in den See- und Wiesenerzen. Diese sind

aus Lösungen ausgefällt, die teils aus den festen Gesteinen und teils aus Schottern und losem Material von Sand, Ton und ähnlichem stammen. Das quantitative Verhältnis zwischen Eisen und Mangan in der festen Erdkruste beträgt nach:

	Mangan : Eisen
F. W. Clarke ¹⁾ 1904	1 : 53
Derselbe ²⁾ 1897	1 : 67
J. H. L. Vogt ³⁾ 1898	1 : 64 (oder 52)

also rund 1:50—60.

Nach J. H. L. Vogts Berechnungen dürfte die Mn-Menge der See- und Wiesenerze noch etwas höher im Verhältnis zu der Fe-Menge als durchschnittlich in den Gesteinen sein. Die üblichen Gehalte der manganarmen See- und Wiesenerze ergeben meist das Verhältnis 1 Mn: etwa 25 bis 50 Fe. Es gibt aber weit manganreichere See- und Wiesenerze. J. H. L. Vogt führt dies darauf zurück, daß Mangan in den Gesteinen etwas leichter von den zirkulierenden Wässern aufgenommen wird als Eisen. Das Fe der Gesteine findet sich zum großen Teile in den schwer verwitternden oxydischen Erzen, in Silicaten und nur zu untergeordneten Teilen in Kieseln. Das Mn befindet sich überwiegend in Silicaten im Durchschnittsverhältnis 1 Mn: 30 Fe. Bei der Verwitterung der Silicate nimmt J. H. L. Vogt an, daß die Manganmenge relativ etwas leichter als die Eisenmenge in Lösung geführt werde, deshalb der oft beobachtete relativ hohe Mn-Gehalt in durch Verwitterung entstandenen Lösungen und demgemäß auch in den auf hydrothermale Weg gebildeten Lagerstätten. In den durch magmatische Differentiation⁴⁾ entstandenen Eisenerzlagerstätten sind besonders oxydische Eisenerze mit relativ geringen Mengen von Mn konzentriert worden, so daß in ihnen das durchschnittliche Verhältnis herrscht: Fe: Mn = 150: 1.

Das in den Gesteinen viel mehr als Mangan verbreitete Titan ist schwer löslich, ebenso das meist in Spinellmineralien sitzende Chrom. Die anderen Schwermetalle (Ni, Co, Zn, Sn, Pb, Cu, Va, Mo, Ur usw.) treten in den Gesteinen gegenüber Mangan sehr zurück und sind schwer löslich. Nur das Kobalt wird durch die gleichen oxydischen Ausfällungen, wie das Mangan niedergeschlagen und es kommt zur Bildung von Kobalt-Manganerzen in analoger Form, wie die Wiesenerze (Asbolan). Dadurch erklärt sich das Vorkommen in Mn-Fe-See- und -Wiesenerzen und das Fehlen der übrigen Schwermetalle in ihnen.

J. H. L. Vogt hält folgende Arten der Ausfällung von Manganverbindungen aus den wäßrigen Fe- und Mn-haltigen Lösungen für möglich:

- A. Durch Einwirkung von Tier- und Pflanzentätigkeit.
- B. Durch chemische Prozesse mit Ausschluß der Tätigkeit von Organismen. Diese sind für die Bildung von Carbonaten und Oxyden unter Ausschluß metasomatischer Prozesse:
 1. neutrale bzw. reduzierende Ausfällung durch Verdampfung der Kohlensäure aus carbonatischen Lösungen.

¹⁾ F. W. Clarke, Bull. geol. Surv. U.S. 1904, 228.

²⁾ Derselbe, ebenda 1897, 148.

³⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 1898.

⁴⁾ Derselbe, Z. prakt. Geol. 1900, 380.

2. oxydische Ausfällungen, besonders durch Einwirkung von Sauerstoff auf die eisen- und manganoxydulhaltigen Lösungen.

Die bei A. stattfindenden Prozesse hat J. H. L. Vogt nicht weiter zitiert, sondern auf die ein Jahr später erschienenen Abhandlungen von O. Aschan¹⁾ hingewiesen. Der Verlauf dieser Prozesse muß wohl ähnlich angenommen werden, wie dies für die Limonit-See-Erzbildung von O. Aschan beschrieben wurde (vgl. S. 757).

Bei der neutralen und reduzierenden (1.) Ausfällung werden beide Carbonate annähernd gleichzeitig niedergeschlagen, daher die relativ hohe Mn-Menge in sedimentären und gangförmigen Absätzen von Siderit und dessen Umwandlungsprodukten.

Bei der oxydischen (2.) Ausfällung findet aber nach J. H. L. Vogt eine Trennung statt und es lassen sich dabei mehrere Stufen unterscheiden, die J. H. L. Vogt wie folgt gruppiert:

1. Zuerst scheidet sich das Eisen zum größten Teil als Oxyd und Hydroxyd aus und mit ihm die meiste gelöste Kieselsäure, Phosphorsäure (Arsensäure) und relativ wenig Mangan, Kalk und Magnesia. Gleichzeitig wird damit die suspendierte Schlammmenge abgesetzt. 2. Nun folgt die Hauptmasse des Mangans als Oxyde und Hydrate. Zum Schluß 3. bei Konzentrierung der Kohlensäure, wenn Bicarbonatlösungen vorausgesetzt werden, die Carbonate.

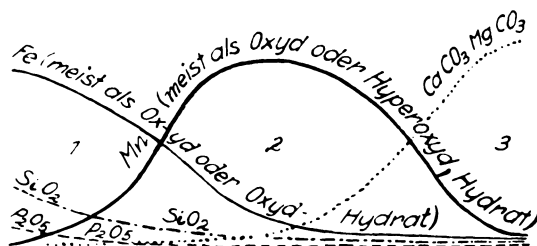


Fig. 76. Schematische Darstellung der oxydischen Ausfällung der Eisen- und Manganverbindungen, nach J. H. L. Vogt.

In vorstehender graphischen Darstellung ist auf der Abszisse von links nach rechts der Beginn und Verlauf der oxydischen Einwirkung am Beginn und Verlauf der Ausfällung, auf der Ordinate die Menge der verschiedenen Niederschläge eingetragen.

Die Mangan-Wiesenerze 2—4 und die manganreichen finnischen See-Erze der Analysen 10, 14, 16, 18, 19 sind oxydische Ausfällungen der Stufe 2 oder zwischen 1 und 2 im vorstehenden Diagramm, aus Lösungen ausgefällt, die anfänglich zwar ziemlich manganreich waren, die aber zuerst viel mehr Eisen und weniger Mangan enthalten haben, als die schließlich entstandenen manganreichen Absätze.

In Übereinstimmung mit seiner Theorie stellt J. H. L. Vogt fest, daß die Mangan-Wiesenerze sich gegenüber den eisenreichen See- und Wiesenerzen durch niedrigere Menge von mechanisch beigemengtem Sand und Ton und von chemisch gebundener Kieselsäure sowie Phosphorsäure kennzeichnen. Analysen 2, 3, 6, 28, die sehr manganreich sind, haben 1—3% SiO₂, fast keinen Sand

¹⁾ O. Aschan, Finska Vetenskaps societetens Öfversikt 1906, 1; Z. prakt. Geol. 15, 46 (1907).

und Ton, dagegen solche mit niedrigem Mangangehalt 6—10 und oft sogar 12—20% SiO_2 . Die Analysen mit wenig Phosphorsäure (nichts, 0,034, 0,050, 0,05, 0,10%) sind Manganerze, die manganarmen haben 0,2—1% P_2O_5 .

Zu den wichtigsten sedimentären Manganlagerstätten, die durch die Bildung ähnlich den Mangan-See- und Wiesenerzen zu erklären sind, gehören die großen Lagerstätten von Kutais in Kaukasien und zu Nicopol bei Dnjepr.

Mangan in Tageswässern und heißen Quellen.

In ihrer Studie über das Grundwasserverhältnis der Stadt Breslau fanden F. Beyschlag und R. Michael¹⁾ als steten Begleiter der mit jedem Hochwasser im Überschwemmungsgebiet abgesetzten Eisenverbindungen Mangan und konnten es in den Schlickgebieten der Ohle-Oderniederung oft in recht bedeutenden Mengen nachweisen. Da das Mangan im Boden als Carbonat auftritt, also in einer im Wasser nur schwer löslichen Form, bedarf es eines besonderen chemischen Prozesses, um das unlösliche Mangan in löslichen Zustand überzuführen. Dieser Prozeß spielt sich nach F. Beyschlag und R. Michael in der Weise ab, daß in den mit organischen Substanzen (vor allem von humoser Beschaffenheit) erfüllten alluvialen Schichten sich durch Reduktion Schwefeleisen bildet, das an der Luft unter Bildung freier Schwefelsäure zu Ferrosulfat oxydiert wird. Durch dieses wird das im Boden enthaltene Mangansuperoxyd in Mangansulfat übergeführt und gelangt in die Wasserleitung, wo es durch die Carbonate ausgefällt wird, zum Teil als Carbonat, zum Teil unter Abspaltung von Kohlensäure als Manganhydroxyd. Durch die Inbetriebsetzung des Wasserwerkes wurden die obersten Schichten des Bodens wasserleer, es bildeten sich Risse im Schlickboden, die den Luftzutritt erleichterten und es begannen die Oxydationsprozesse.

Den Mangangehalt von Mineralquellen der Vogesen bestimmten F. Jadin und A. Astruc.²⁾ Es enthalten in Gramm für den Liter:

Quelle von	g Mn in 1 Liter
Dolaincourt	0,001
Vittel, Source Impériale	0,001
„ Source Salée	0,008
„ Grande Source	0,015
Contrexéville, Source Pavillon	0,010
„ Source Souveraine	0,020
Martigny, Source Lithinée	0,030
Plombières, Source Alliot	0,005
Luxeuil, Source de Cuvettes	0,001
„ Source de Grands Bains	0,060
„ Source du Puits Romain	1,000
Bussong, Source des Demoiselles	0,800
„ Source Salmade	1,000

Die Wässer auch benachbarter Quellen zeigen oft verschiedenen Mn-Gehalt. Der Mn-Gehalt steigt mit dem Fe-Gehalt.

¹⁾ F. Beyschlag u. R. Michael, Z. prakt. Geol. 15, 160 (1917).

²⁾ F. Jadin u. A. Astruc, C. R. 158, 903 (1914).

Höhere Mangengehalte fanden F. Jadin und A. Astruc¹⁾ in den Quellen des Zentralmassivs. Im folgenden sind zuerst der Name der Station, die Anzahl der untersuchten Quellen, der Name der Quelle, die den höchsten Mn-Gehalt aufwies und der Mn-Gehalt in mg angegeben:

Station	Zahl der untersuchten Quellen	Quelle	Mn-Gehalt (mg)
1. Bourbon-Lancy	3	Descures	0,500 "
2. Saint-Galmier	3	Badoit	1,200 "
3. Charbonnières	1	"	0,900 "
4. Sais-sous-Couzon	1	Galtier	0,070 "
5. Bourbon-l'Archambault	3	Jonas	0,860 "
6. Nérís	1	César	0,300 "
7. Évaux	25	L'Escalier	0,600 "
8. Pouques	2	Saint-Léger	0,090 "
9. Vichy	6	Lucas	0,200 "
10. Chateldon	1	Desbrest	0,940 "
11. Châtel-Guyon	1	Gubler	0,200 "
12. Royat	5	César	0,260 "
13. Mont-Dore	3	"	0,320 "
14. La Bourboule	4	Terrestre 1 u. 2	0,620 "
15. Saint-Nectaire	4	Rouge	0,200 "
16. Coudes	1	Champ Robert	0,300 "
17. Vals	5	Saint-Jean	1,000 "
18. Lamalou	3	Capus	0,400 "

Nach W. Lindgren²⁾ hat eine 60° heiße Quelle in Bolivia, die wenig NaCl, H₂S und kein CO₂ enthält, große Lagen von Kalktuff³⁾ mit Opalzwischenlagen abgesetzt, der auch neben Baryt Lagen von Psilomelan enthält. Dieser Psilomelan enthält neben Spuren von Cu und Li etwa 0,5% WO₃. Dieses Wolfram findet sich nicht als eigenes Mineral darin, sondern adsorbiert an das Manganhydrogel. Eine ähnliche Quelle hatte früher in Nevada R. A. F. Penrose beschrieben, die auch Wo-haltigen Pyrolusit abgesetzt hat.

Teufenverhältnis.

Die in manchen Lagerstätten beobachtete Zunahme des Eisengehaltes und Abnahme des Mangengehaltes nach der Tiefe zu — z. B. bei den im Granit auftretenden Lagern in Romaneche im Dep. Saône-et-Loire in Frankreich — erklärt J. H. L. Vogt ebenfalls durch Absatz aus den gleichen Lösungen. Diese Lösungen stammen anscheinend von tieferen Partien, wo die Fe- und Mn-Mengen aus dem Nebengestein ausgelaugt worden sind. Als die Lösungen gegen die Oberfläche drangen, wurden durch die oxydierende Einwirkung der Luft zuerst, also in relativ größerer Tiefe die Eisenerze und später, also näher der Oberfläche, die Manganerze abgesetzt. Bei Manganerzgängen beobachtet man nach J. H. L. Vogt überhaupt häufig das Nachlassen des Mangengehaltes gegen die Tiefe zu, so daß die Manganerzgänge weniger ergiebig sind gegenüber den anderen Manganerzlagerstätten.

¹⁾ F. Jadin u. A. Astruc, C. R. 159, 332 (1914).

²⁾ W. Lindgren, Econ. Geol. 17, 201 (1922). Ref. N. JB. Min. etc. 1925, I, 35.

³⁾ Diese Quelle muß ihre Zusammensetzung sehr geändert haben, wenn sie tatsächlich einmal in stande gewesen sein soll, große Calciumcarbonatmengen abzusetzen.

Experimentaluntersuchungen zur Erklärung der Entstehung von Manganlagerstätten.

Die relative manganfällende Wirkung verschiedener Gesteine der Eisenformation von Deerwood im Gebiete von Cuyuma in Minnesota hat G. A. Thiel¹⁾ untersucht. Die verwendeten Gesteine hatten folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
K ₂ O . . .	—	3,24	—	—	—
MgO . . .	0,08	0,23	2,23	3,03	1,25
CaO . . .	0,04	0,73	1,12	2,28	4,77
MnO . . .	5,01	3,60	0,95	6,98	2,53
Al ₂ O ₃ . . .	2,18	16,62	1,12	3,20	0,40
Fe ₂ O ₃ . . .	31,93	23,93	26,66	22,38	26,61
SiO ₂ . . .	41,60	47,83	43,24	38,28	30,15
CO ₂ . . .	—	—	—	—	24,65
P ₂ O ₅ . . .	0,029	0,176	1,090	1,38	0,665

1. Rotes Hämatit-Quarzgestein.
2. Schwach geschichteter Hämatit-Limonitschiefer.
3. Hornblende-Magnetitschiefer.
4. Graugrünes Carbonatgestein.
5. Klastisches Carbonatgestein, Quarzfragmente, zementiert durch Carbonat und Eisenoxyd.

	6.	7.	8.	9.
K ₂ O	7,37	0,76	2,47	—
MgO	2,97	3,47	1,21	3,60
CaO	0,96	9,80	0,06	0,510
MnO	nicht best.	—	—	—
Al ₂ O ₃	18,63	11,39	17,27	—
Fe ₂ O ₃	6,19	3,23	4,75	0,012
SiO ₂	56,35	53,94	63,65	5,66
CO ₂	—	4,70	—	—

6. Schieferton von Decorah.
7. Dolomitierter Ton von Heron Lake, Minnesota.
8. Grauer schwach geschichteter Ton Springfield, Minnesota.
9. Torf.

Es wurde nun die fällende Wirkung dieser Gesteine und einiger Carbonate, Kaolin usw. in gepulvertem Zustande auf verschiedene Manganlösungen durch 6 Monate bei Zimmertemperatur einwirken gelassen. Nachstehende graphische Darstellung teilt die Ergebnisse in Millionsteln Teilen Mn mit.

- A. Lösung von Mangansulfat; 185 Teile Mn in 1 000 000 Teilen.
- B. Die gleiche Lösung bei Anwesenheit organischer Säure aus Torfmooren.
- C. Eisensulfatlösung; 205 Teile Fe in 1 000 000 Teilen.
- D. Mangansulfatlösung; 32 Teile Mn in 1 000 000 Teilen.
- E. Die gleiche Lösung bei Anwesenheit organischer Säuren aus Torfmooren.

¹⁾ G. A. Thiel, Am. Journ. 7, 457 (1924).

In der Fig. 77 sind außer den Werten unter 1—9, die denen der Analysen entsprechen, noch Ergebnisse an folgenden Substanzen eingetragen:

a) Magnesiumcarbonat; chemisches Präparat. Da die Zusammensetzung nicht angegeben ist, muß geschlossen werden, daß die Verbindung $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ vorlag.

b) Schlamm des Ironspring bei Minneapolis (Minnesota); eine Schlämmlung mit hohem Dolomitgehalt.

c) Siderit (kristallisiert).

d) Kaolinit aus den Blark Hills, Süd-Dakota.

e) Hornblende.

f) Calcit.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß Magnesiumcarbonat am stärksten einwirkt. Das Verhalten des Calcits ist am auffälligsten. Silicate (Hornblende, Hornblende-Magnetitschiefer) wirken am schwächsten. Man könnte einwenden, daß das künstliche Magnesiumcarbonat (das Trihydrat)

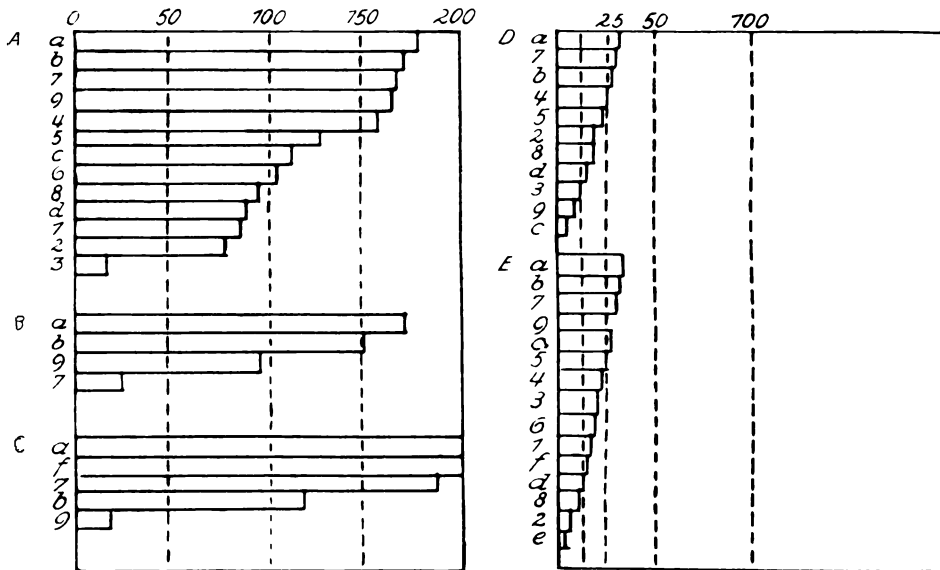


Fig. 77. Ausfällung aus Manganlösungen nach G. A. Thiel.

keinesfalls in seiner Wirksamkeit mit dem natürlichen Magnesiumcarbonat identifiziert werden darf, aber aus der Zusammenstellung geht klar die Wirkung des Dolomittonnes von Heron Lake und der Substanz b) hervor, so daß von den untersuchten Mineralien und Gesteinen dem Dolomit die stärkste ausfällende Wirkung zukommt. Alle in der Fig. 77 nicht enthaltenen, unter 1—9 und a—f angeführten Körper hatten keine Wirkung ausgeübt. Es sind alle diese Stoffe bei den Versuchsreihen A bis D untersucht worden.

G. A. Thiel hat dann die Löslichkeit der verschiedensten Manganmineralien in zahlreichen Lösungsmitteln untersucht, über die die nachfolgende Tabelle Aufschluß gibt. Die Löslichkeit ist wieder in Millionstel Teilen ausgedrückt.

Reagenzlösungen	Tage	Frankinit	Pyrolusit	Psilomelan	Manganit	Rhodonit	Manganspat	Alabandin
NaCl 2 %	75	Spur	nichts	Spur	Spur	nichts	nichts	50
NaCl 2 %/o	120	"	Spur	"	"	Spur	Spur	—
NaCl 1 %/o ig. + H ₂ SO ₄ n/10 ¹⁾	70	1600	1080	1000	780	1300	—	7600
	115	1860	1395	1315	1000	1300	1550	—
	70	780	780	620	530	620	3250	6000
H ₂ SO ₄ n/10	115	1400	815	800	800	950	—	6100
	75	150	310	400	155	370	1200	2000
H ₂ SO ₄ n/50	120	200	500	600	295	525	1300	2400
	72	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	10
Na ₂ CO ₃ 1 %/o ig.	177	"	"	"	"	"	25	28
	62	"	"	"	"	"	Spur	20
CaH ₂ (CO ₃) ₂ 1 %/o ig.	107	"	"	"	"	"	50	70
	70	40	"	"	20	40	40	110
an CO ₂ gesättigt	119	28	"	17	22	25	35	300
	74	10	50	31	40	36	36	50
Humussäure mit Wasser erfüllt	115	70	85	60	70	62	66	150
FeSO ₄ · 7H ₂ O + n/10-H ₂ SO ₄ ¹⁾	48	1550	1860	1775	1400	1200	4950	7400
Fe ₃ (SO ₄) ₃ + H ₂ SO ₄ n/10 ¹⁾	48	800	600	500	380	630	4960	4500

¹⁾ Äquivalente Mengen..

Besonders groß ist die Löslichkeit in Ferrosulfatlösung, die etwas Schwefelsäure enthält, bedeutend größer als die entsprechende Löslichkeit in H_2SO_4 allein. Gering ist die Löslichkeit in Humussäure, die aber durch längere Einwirkungsdauer bedeutend erhöht wird.

Diese Thielschen Untersuchungen, namentlich die ausfällende Wirkung von Gesteinen und Mineralien auf Manganlösungen haben sicher manche Schwächen, die allerdings infolge der in der Materie liegenden Schwierigkeiten nicht leicht zu umgehen waren. Reinere Mineralien hätten genommen werden können; es fehlen Magnesit und Dolomitmineral; die Versuchszeiten hätten vielleicht besser übereinstimmend gewählt werden müssen; aber das Wichtigste ist, daß diese sehr mühsamen, schwierigen, langwierigen Untersuchungen überhaupt gemacht worden sind. Die Lagerstättenforschung hat wenig experimentelle Überprüfungen ihrer zahlreichen Theorien aufzuweisen und wir müssen G. A. Thiel und F. Behrend (siehe unten) danken, daß wir bei der Erklärung der Manganlagerstätten zwei experimentelle Studien besitzen. Ein überaus wertvolles Ergebnis haben G. A. Thiels Versuche zweifellos: Der Beweis der fällenden Wirkung von Dolomit. Und wenn G. A. Thiel eine größere Anzahl von Manganerzvorkommen wie Appalachen, East Ford, Batesville, Philipsburg, Cuyana anführt, so können wir unsere Odenwald-Hunsrück-Erze in gleicher Weise anführen, denn auch in diesen Lagerstätten bestätigte nun das Experiment die geologisch-mineralogische Theorie über ihre Bildung vollkommen.

Experimentelle Untersuchungen über die Bildung von Eisen- und Manganerzen aus deren Hydroxydsolen auf Verwitterungslagerstätten hat F. Behrend¹⁾ ausgeführt. Das Mangan tritt in der Natur dort, wo es unter dem unmittelbaren Einfluß der Atmosphärien gebildet wurde, vorwiegend in vierwertiger Form (Polianit, Pyrolusit, Psilomelan, Wad) auf, daneben findet sich ständig MnO . Das dreiwertige Mangan (in Manganit, Braunit und Hausmannit) tritt dagegen zurück.

Im Gegensatz zum Ferrihydroxyd setzt sich das vierwertige Manganoxyd bald zu $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ um und gibt seinen ursprünglichen Wassergehalt verhältnismäßig schnell und vollständig ab. Der als ehemaliges Gel anzusehende Teil des Pyrolusits besitzt 1—2% H_2O , der Psilomelan enthält 1—6% H_2O , der mit größerer Oberflächenentwicklung ausgestattete Wad, der viele Fremdstoffe adsorbiert enthält, besitzt 10—15% H_2O , von denen der größte Teil nur durch Adsorption gebunden ist. Ähnlich sind die Verhältnisse beim dreiwertigen Mangan. Das $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ist in der Natur als fester Körper nicht mit Sicherheit bekannt, wohl aber $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Manganit), der dem Goethit entspricht. In der Natur ist die Bildung von Manganoxyden und -hydroxyden auf den Teil der Erdrinde beschränkt, in dem der Luftsauerstoff ungehindert Zutritt hat, also die Oxydationszone, der Teil oberhalb des Grundwasserspiegels. In der Natur sind zwei Prozesse denkbar, die zur Bildung von Eisen- und Manganhydroxyd führen, der Weg über die Bicarbonatform und der über die Sulfatform. E. C. Sullivan²⁾ hat Versuche ausgeführt, die zeigten, daß Mangan aus seinen Verbindungen leichter in sulfatische und carbonatische Lösungen übergeht, als das Eisen. E. C. Sullivan behandelte 20 g eines Porphyrs von

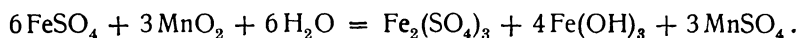
¹⁾ F. Behrend, Z. prakt. Geol. **32**, 81, 102 (1924).

²⁾ E. C. Sullivan in W. H. Emmons, Amer. Inst. Min. Eng. Transact. **42**, 39 (1912).

Leadville, der 0,8% Fe und 0,3% Mn enthielt, in 20 ccm kohlenensäurehaltigem Wasser durch einige Stunden. In einem Fall erhielt er 0,02 mg Mn und kein Eisen, in einem anderen 0,1 mg Mn und 0,02 mg Fe gelöst. Durch 0,1-n. Schwefelsäurelösung wurde aus gleicher Menge Substanz einmal 1,05 mg Ferroeisen und 1 mg Mn im anderen Falle 1,2 mg Ferroeisen und 0,9 mg Mn gelöst.

F. Behrend hat nun Versuche mit Eisen- und Mangansolen¹⁾ gemacht und Mangansol in Eisensol und umgekehrt eingeführt und die Ausflockungen studiert. Dabei zeigte sich, daß die beiden Sole entgegengesetzte elektrische Ladung haben, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ist positiv, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ist negativ. Die Sole entladen und flocken sich daher gegenseitig aus. Zuerst beginnt regelmäßig der Hauptteil des Mangans auszufallen, während das Eisen entweder innerhalb gewisser Grenzen mit einem Teil des Mangans nachfolgt, oder aber nahezu ganz in kolloider Lösung bleibt. Bei völligem gegenseitigen Ausflocken des Gemisches bilden sich im koagulierten Gel immer Schlieren von vorwiegend Mangan und solche mit vorwiegend Eisen. In Gemischen, in denen Mn in kleiner Menge gegenüber dem Fe vorhanden war, schieden Elektrolyte in genügender Konzentration stets zuerst manganreiche Flocken aus, denen erst später die große Menge der eisenreichen, manganarmen Flocken folgte. In den klarbleibenden Solgemischen wird das in der Minderheit vorhandene Sol im Sinne des im Überschuß vorhandenen Sols umgeladen.

Aus Versuchen von F. P. Dunnington²⁾ kann man ebenfalls Schlüsse auf die Bildung von Eisen-Manganerzen ziehen. Er zeigte, daß saure Ferrosulfatlösungen Manganoxyd in größerer Menge auflösen und sich dabei in Ferrisulfat und Ferrihydroxyd umwandeln können nach dem Schema:



Während beide Eisensulfate, zweiwertiges und dreiwertiges mit CaCO_3 reagieren, wirkt Mangansulfat auf CaCO_3 nur in Gegenwart von Luft unter Abscheidung von Manganoxynen ein. Daher spielt der Kalk nach diesen Versuchen bei der Trennung von Eisen- und Manganoxynen eine wichtige Rolle. Durch ihn wird zunächst Ausfällung des Eisens bewirkt, erst bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Kalk kann sich das Mangan ausscheiden. Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, daß, wenn Ferro- oder Ferrisulfat (z. B. durch Pyritzeretzung entstanden) auf typische Eisenmanganerze einwirkt (Gemenge von Eisen- und Manganhydroxyden), Auslaugung und Auswanderung des Mangans und Anreicherung des Erzes an Fe eintritt. Das Mangan kann weiter wandern, bis es durch andere Agenzien ausgefällt wird. Dadurch ist nach F. Behrend die Erklärung mehr oder weniger reiner Manganerzlagertstätten in näherer oder weiterer Entfernung der Eisenerzlagertstätten gegeben. F. Behrend hat zur Prüfung dieser Ansicht Versuche angestellt.

¹⁾ Das Eisensol enthielt 28,816 g/l Fe = 515,7 Millimol im Liter. Das Ferrihydroxyd war das im Handel käufliche Präparat nach P. D. Graham, das von Cl gereinigt worden war. Das Mn-Hydroxyd war nach G. Bredig u. A. Marck (van Bemmelen-Festschrift 1910, 677) dargestellt aus einer neutralen Lösung von Kaliumpermanganat mit höchstens 16 g/l KMnO_4 mit Wasserstoffsperoxyd von höchstens 3% reduziert. Das fertige Sol enthielt 10 Millimol Mangan.

²⁾ F. P. Dunnington, Am. Journ. 36, 175 (1888) nach F. Behrend.

Von Siderit vom Eisenhardter Tiefbau (Siegerland) mit 33,12% Fe und 9,94% Mn und von manganhaltigem Limonit von Klöserweide bei Weilburg mit 46,74% Fe und 7,69% Mn wurden je 1 g feingepulvert mit je 100 ccm Ferrosulfatlösung, die 16,135 g Fe⁺⁺ enthielt, 3 Wochen bei Zimmertemperatur behandelt. Die Auflösung war beträchtlich, im ersten Falle waren 5,77%, im anderen 5,66% Mn als Sulfat zur Lösung gebracht. Im ersten Fall war das Mn vollständig als Carbonat vorhanden, im Erz von Klöserweide vorwiegend als Dioxyd; die ursprüngliche Form hat somit keinen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit, mit der das Mn in die Sulfatform übergeführt wird. Eisensulfatlösungen, die durch Lagerstätten manganhaltiger Eisenerze hindurchdringen, können größere Mengen des Mn fortführen und an anderer Stelle, besonders auf kalkiger Unterlage, zusammen mit noch in Lösung befindlichem Eisen abscheiden. F. Behrend hält es für möglich, daß viele als Verwitterungslagerstätten bezeichnete Eisenmanganlagerstätten, die auf Klüften und auf der zerfressenen Oberfläche von Kalken und Dolomiten liegen, auf diese Weise entstanden sein können. Da die basischen Eruptivgesteine im Durchschnitt beiläufig zweimal so viel Mn und viermal so viel Fe enthalten, als die sauren, so müssen Verwitterungslösungen aus basischen Gesteinen relativ mehr Eisen enthalten, als solche aus sauren Gesteinen. Bei den Umbildungen der Lösungen in Sole wird nach F. Behrend Eisenhydroxyd im allgemeinen stark überwiegen und das Mn-Sol umladen und bei der Ausfällung werden die manganreichen Flocken gegenüber den Eisenflocken an Menge zurücktreten. Dadurch werden sich im koagulierten Gel manganreichere Schichten und Schlieren in manganärmerer Grundmasse bilden.

Es sind Versuche gemacht worden, die Gehalte der Manganerze an Verbindungen anderer Metalle, wie Ba, Li, H, B, Ni, Co, Cu, Zn, Tl, Pb und auch Wo, zu erklären. J. H. L. Vogt¹⁾ nimmt ursprüngliche Lösungen von Bicarbonat an, in denen durch Zerfall in Gegenwart von Sauerstoff zuerst die Hauptmenge Fe abgesetzt wurde, wobei die kleinen Mengen der anderen Metalle zusammen mit dem Mn zuerst in Lösung blieben und später erst gemeinsam ausfielen.

F. Behrend²⁾ denkt eher an Adsorptionswirkungen, da die meisten der hier in Frage kommenden Manganerze aus Gelen entstanden sind. Da die Oxydverbindungen des vierwertigen Mn negative Ladung besitzen,³⁾ so folgt daraus, daß sowohl das Sol wie das Gel vor allem auf die Kationen der Elektrolyte adsorbierend wirken. Dies geht auch aus Versuchen von A. C. Chatterji und N. R. Dhar⁴⁾ hervor, die eine bestimmte Menge Mangandioxydhydrates mit einer bestimmten Menge der Elektrolytlösung schüttelten und nach einer gewissen Zeit den Metallgehalt der Lösung bestimmten. Je größer die Wertigkeit des Kations der betreffenden Elektrolyten war, um so geringer war die Adsorption. Am meisten wurde das einwertige Silber adsorbiert, am wenigsten das dreiwertige Eisen und Aluminium. Die Menge des adsorbierten Kations wächst etwas mit der Verdünnung. Je stärker ein Elektrolyt in der Lösung dissoziiert ist, um so geringer ist die Menge des adsorbierten Kations, so wurde vom Mangandioxydhydrat aus einer Kupfersulfat-

¹⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. **4**, 230 (1906).

²⁾ F. Behrend, ebenda **32**, 106 (1924).

³⁾ G. Quincke, Pogg. Ann. **113**, 513.

⁴⁾ A. C. Chatterij u. N. R. Dahr, Koll.-Z. **33**, 18 (1923); Z. anorg. Chem. **121**, 135 (1922).

lösung mehr Kupfer adsorbiert als aus einer Kupferchloridlösung. Danach kann man namentlich den Psilomelan als eine Adsorptionsverbindung auffassen (vgl. d. Bd. S. 870) und Gehalte, z. B. von Li nur in Spuren im Wasser vorhanden, können zurückgehalten werden.

Ältere Erzanalysen.

W. Venator¹⁾ gab eine Zusammenstellung von Erzanalysen an Manganerzen der verschiedenen Staaten und Länder, die ich hier zum Abdruck bringe.

	Rußland.				
	1.	2.	3.	4.	5.
MgO . . .	—	—	0,34	—	—
CaO . . .	—	0,08	1,28	—	—
MnO . . .	—	3,25	0,66	—	—
BaO . . .	—	—	1,61	1,56	—
Mn . . .	34,6	58,2	54,19	49,89	57,02
Fe . . .	—	—	—	1,35	—
Al ₂ O ₃ . . .	—	0,89	1,85	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	0,58	0,86	—	—
CO ₂ . . .	—	1,22	0,38	—	—
SiO ₂ . . .	27,00	5,22	5,25	9,69	0,89
MnO ₂ . . .	—	88,10	84,90	—	—
P . . .	0,28	0,13	0,15	—	0,48
SO ₃ . . .	—	—	0,72	—	—
S . . .	—	0,09	—	0,15	—
H ₂ O . . .	—	—	1,95	8,31	0,61
Gangart . . .	—	—	—	—	0,47

1. Nicopol, anal. E. Göttig.
2. Kaukasus, anal. Derselbe.
3. Kaukasus, anal. Derselbe.
4. Poti, anal. Derselbe.
5. Kaukasus, nach St. u. Eisen 521 (1891).

	6.	7.	8.	9.
MgO	—	1,08	0,85	—
CaO	—	1,37	1,95	—
Mn	45,5	(53,7)	(51,2)	51,01
Fe ₂ O ₃	—	1,23	1,90	—
Fe	—	—	—	1,05
MnO ₂	—	85,07	81,03	—
SiO ₂	7,38	8,10	9,33	9,86
P	0,48	Spur	0,36	0,166
S	—	0,08	0,07	—
H ₂ O	5,78	—	—	—
Gangart	8,47	—	—	—

6. Kaukasus, St. u. Eisen 521 (1891).
7. u. 8. Ekaterinenburg, ebenda.
9. Poti, Durchschnittz nach E. Göttig.

¹⁾ W. Venator, St. u. Eisen 1906, I, 146.

Spanien.

	10.	11.	12.	13.	14.	15.
MgO . . .	—	—	—	—	—	0,51
CaO . . .	—	—	—	—	—	2,87
Mn	28,26	32,69	41,15	23,07	38,87	38,33
Fe	6,58	7,99	0,77	0,74	1,37	—
Al ₂ O ₃ . . .	2,11	2,10	1,41	10,95	1,81	0,35
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	—	—	3,30
SiO ₂ . . .	4,95	4,80	14,10	27,40	22,50	10,85
CO ₂ . . .	—	—	—	—	—	29,88
P ₂ O ₅ . . .	—	—	—	—	—	0,22
H ₂ O . . .	—	—	—	—	—	1,54

10.—12. Carbonaterz von Huelva; anal. J. H. Vogel, Jahrb. f. Eisenhüttenwesen 227 (1902).

13. u. 14. Von Huelva, Santa Domingo; wie oben.

15. Mangancarbonat, Durchschnitt aus einer Schiffsladung; wie oben.

	16.	17.	18.	19.	20.
MgO . . .	0,50	—	—	0,59	—
CaO . . .	2,38	0,36	—	0,95	2,5
MnO . . .	5,3	10,90	—	8,74	—
BaO . . .	—	2,37	—	—	—
Mn	(43,70)	(48,76)	49,15	(6,33)	—
Fe	—	—	—	(42,7)	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,90	2,04	—	4,00	1,16
Fe ₂ O ₃ . . .	3,58	6,07	—	61,00	69,21
CO ₂ . . .	15,40	—	—	0,53	—
SiO ₂ . . .	17,10	11,61	13,0	9,53	4,10
MnO ₂ . . .	52,2	63,74	—	1,05	11,70
P	0,22	0,08	0,102	0,035	0,023
S	—	0,07	—	0,20	—
H ₂ O . . .	2,19	2,66	—	9,30	5,72

16.—18. Von Huelva; anal. E. Göttig.

19. Von Catargena; wie oben.

20. Von Las Rozas; wie oben.

Brasilien.

	21.	22.	23.	24.	25.	26.
Na ₂ +K ₂ O . .	—	—	1,21	—	—	—
MgO	—	—	0,50	—	—	—
CaO	—	—	0,54	—	—	—
MnO	—	—	5,27	—	—	—
BaO	—	—	2,24	—	—	—
Mn	54,08	55,00	—	53,18	53,35	51,87
Fe	0,90	—	(2,99)	3,58	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	2,26	—	—	—
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	5,11	—	—	—
SiO ₂ . . .	1,05	1,50	0,94	1,13	1,02	1,36
MnO ₂ . . .	—	—	77,67	—	—	—
P	0,03	0,025	0,034	—	0,028	0,031
H ₂ O	—	—	4,01	—	15,81	18,21

21. Durchschnittserz; ohne nähere Angabe.
 22. Von Miguel Burnier; anal. Demaret-Freson.
 23. Carlos Wigg; anal. James W. Westmoreland.
 24. Getrocknetes Erz; anal. Derselbe, Gewichtsverlust beim Trocknen 16,45%.
 25. u. 26. Erze 1900 nach England geliefert; anal. E. Riley, London. E. Göttig

Chile.

	27.	28.	29.
CaO	1,13	2,33	5,36
MnO	11,92	23,05	10,39
MnO ₂	69,23	55,06	66,03
Mn	(53,00)	(52,66)	(49,79)
P	0,05	0,06	0,02
S	0,02	0,05	0,63

27. Von Santiago; anal. J. D. Weeks, The production of manganese ores 1894, S. 442.
 28. u. 29. Von Coquimbo; anal. Derselbe, ebenda.

Panama.

	30.	31.	32.	33.	34.
CaO	1,32	—	—	—	1,60
MnO	78,25	—	—	—	—
CuO	0,67	—	—	—	—
Mn	(60,60)	57,5	53,74	47,00	46,97
Fe	—	—	—	—	1,24
Al ₂ O ₃	0,21	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0,40	—	—	—	—
SiO ₂	4,67	4,18	8,68	18—30,00	8,89
P ₂ O ₅	0,03	—	—	—	—
P	—	—	—	—	0,08
H ₂ O	1,70	2,73	—	—	—

30. Von der Soledadgrube, reines Erz; anal. J. Birkinbie, The production of manganese ores 1902, S. 25 u. 28.
 31. Durchschnitt von 1500 t, reines Erz; anal. Derselbe, ebenda.
 32. Durchschnitt von 23000 t, reines Erz; anal. Derselbe, ebenda.
 33. Armes kieselsäurereiches Erz; anal. Derselbe, ebenda.
 34. Von Concepcion; anal. Derselbe, ebenda S. 30.

	35.	36.	37.	38.	39.
CaO	1,28	1,43	1,67	—	—
Mn	54,82	52,58	50,70	52,30	55,69
Fe	1,45	—	—	—	2,59
SiO ₂	8,55	0,80	6,44	0,64	0,82
P	0,09	0,07	0,045	0,03	0,045

- 35.—39. Von Concepcion; anal. J. Birkinbie, wie oben.

Vereinigte Staaten.

	40.	41.	42.	43.	44.	45.
Mn	41,98	36,00	25,09	15,26	60,61	2,30
Fe	16,22	16,88	29,17	39,25	1,45	52,02
P	0,23	0,14	0,155	0,19	0,05	0,24

- 40.—45. Von Cartersville in Georgia; anal. J. Birkinbie, wie oben, S. 15.

	46.	47.	48.	49.	50.	51.
CaO	—	—	0,08	—	—	—
BaO	—	—	8,62	—	—	—
Mn	54,94	56,40	53,44	55,95	50,43	56,92
Fe	3,62	1,29	—	—	3,36	—
Al ₂ O ₃	—	—	1,52	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	2,83	—	—	—
SiO ₂	—	—	7,97	1,27	—	2,10
P	0,03	0,16	—	0,17	0,16	0,10
P ₂ O ₅	—	—	0,15	—	—	—
H ₂ O	—	—	1,56	—	2,28	—

46. u. 47. Von Cartersville in Georgia; wie oben.
 48. Von Cave Spring in Georgia; wie oben, reines Erz.
 49. Von Batesville; anal. J. D. Weeks, The production of manganese ores 1895,
 S. 403.
 50. Von Arkansas; wie oben.
 51. Von Arkansas, Schacht 1; wie oben.

	52.	53.	54.	55.	56.	57.
Mn	54,33	56,88	39,66	29,67	40,50	35,78
Fe	—	—	6,00	6,15	8,00	8,09
SiO ₂	1,34	0,72	1,4	1,45	1,50	—
P	0,29	0,18	0,055	0,07	0,05	—
H ₂ O	—	—	4,05	4,75	3,70	5,00

52. Von Arkansas, Schacht 2; wie oben.
 53. Von Arkansas, Schacht 1; wie oben.
 54.—57. Von Indian Territory Lehigh; wie oben.

	58.	59.	60.	61.	62.	63.
Mn	8,0	5,0	12,02	9,99	5,0	4,89
Fe	44,47	50,0	47,93	52,62	57,0	56,35
SiO ₂	9,42	7,50	—	—	—	—
P	0,1	0,12	0,05	0,06	0,06	0,05

- 58.—63. Vom Gebiet des Lake Superior; anal. J. Weeks, wie oben.

	64.	65.	66.	67.	68.
Mn	57,29	48,53	50,54	46,16	48,25
Fe	0,37	1,98	1,95	4,56	2,70
SiO ₂	—	10,20	10,12	10,30	10,50
P	0,075	0,10	—	0,095	—
H ₂ O	—	—	—	—	4,00

64. Von Virginia Crimora; wie oben.
 65. Durchschnitt des Erzes, Januar 1888; wie oben.
 66. Durchschnitt des Erzes, März 1888; wie oben.
 67. Durchschnitt des Erzes, April 1888; wie oben.
 68. Von der Kendall- und Flicksgrube; wie oben.

	69.	70.	71.	72.	73.
Mn	57,30	60,50	52,72	48,83	30,32
Fe	1,57	1,61	4,49	5,40	23,90
SiO ₂	2,31	1,0	4,30	5,05	6,37
P	0,12	0,17	0,19	—	0,1
S	—	0,03	—	—	—
H ₂ O	—	10,45	—	—	—

69. Von der Keystonegrube (Batesville); wie oben.
 70. Von der Martingrube; wie oben.
 71. u. 72. Von der Dobbinsgrube (Georgia); wie oben.
 73. Von der Daddegrube; wie oben.

	74.	75.	76.	77.
Mn	43,45	42,93	—	—
Fe	4,26	8,53	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	3,26	5,32
MnO ₂	75,26	44,21	—	—
SiO ₂	16,45	12,30	1,98	35,32
P	0,10	0,11	—	0,61

74. u. 75. Von der Daddegrube; wie oben.
 76. Von Corral Hollow (California); wie oben.
 77. Von Red Rock; wie oben.

Griechenland.

	78.	79.	80.	81.
MgO	0,52	0,9	—	—
CaO	4,08	5,42	8,67	2,15
MnO	—	1,36	—	73,00
Mn	(32,16)	(17,37)	—	34,73
Fe	—	(31,10)	—	3,00
Al ₂ O ₃	11,01	1,61	9,32	—
Fe ₂ O ₃	4,75	44,42	—	—
CO ₂	3,22	4,00	—	—
SiO ₂	19,76	7,1	15,68	22,92
MnO ₂	50,20	25,46	40,75	—
P ₂ O ₅	—	0,09	—	—
P	0,04	—	0,03	0,06
H ₂ O	—	5,9	—	—

78. Von Milos; nach E. Göttig.
 79. Mangan-Eisenerz ohne nähere Angabe; wie oben.
 80. Von Milos; wie oben.
 81. Von Milos; Durchschnitt; wie oben.

Frankreich.

	82.	83.	84.	85.	86.
CaO	—	6,00	—	—	—
Mn	46,0	40,42	45,68	56,48	5,89
Fe	—	1,5—2	—	—	45,16
SiO ₂	37,0	6—7	5,94	6,48	12,29
P	—	0,04	0,43	0,47	0,09

82. Von Vieille Aure, Dép. Hautes Pyrénées; anal. J. H. Vogel, Jahrb. f. d. Eisenhüttenwesen 1902, 176.
 83. Roherz von La Cabesse; wie oben.
 84. u. 85. Von Saint-Grion Riverenert; anal. J. D. Weeks, wie oben 1894, 445.
 86. Von Ral el Maden (Algier); nach E. Göttig.

Italien, Bosnien, Ungarn.

	87.	88.	89.	90.
CaO	—	—	—	0,85
BaO	—	—	—	1,63
MnO	—	—	—	17,97
Mn	42,52	46,01	50,42	—
Fe	—	5,30	3,53	—
Al ₂ O ₃	—	2,76	0,90	1,39
Fe ₂ O ₃	—	—	—	4,43
SiO ₂	19,89	12,38	11,48	3,10
MnO ₂	—	—	—	67,37
P ₂ O ₅	—	—	—	0,14
P	—	0,07	0,07	—
S	—	0,94	—	—

87. Vom Monte Zenone (Italien); anal. J. H. Vogel, Jahrb. f. d. Eisenhüttenwesen 1902, 224.

88. u. 89. Von Cevljanovič (Bosnien); wie oben 1900, 177.

90. Kolozvar (Ungarn); wie oben 1902, 226.

Japan.

	91.	92.	93.	94.	95.	96.	97.
Mn	—	—	51,19	50,28	48,29	50,48	44,0
Fe ₂ O ₃	4,00	—	—	—	—	—	—
MnO ₂	71,7	87,3	—	—	—	—	—
SiO ₂	1,4	15,25	7,3	8,3	10,1	10,2	16,1
P ₂ O ₅	0,29	—	—	—	—	—	—
P	—	—	0,06	0,09	0,09	0,10	0,06

91.—97. Von Japan; anal. E. Göttig.

Indien.

	98.	99.
MnO	2,84	—
BaO	2,94	—
Mn	(54,29)	51,43
Fe	—	5,6
Al ₂ O ₃	3,19	—
Fe ₂ O ₃	2,01	—
MnO ₂	82,4	—
SiO ₂	3,27	9,52
P ₂ O ₅	0,36	—
P	0,16	0,09
H ₂ O	2,81	—

98. Von Gosalpur; anal. J. D. Weeks, wie oben 1895, 40.

99. Durchschnittserz; anal. E. Göttig.

Brasilianische Erze der Erzfirma Baker u. Startin nach W. Venator.¹⁾

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Mn	51,96	52,58	53,46	52,92	53,35	52,81
SiO ₂	1,65	1,50	1,11	1,28	1,02	1,46
P	0,03	0,028	0,03	0,02	0,03	0,025
Feuchtigkeit .	16,67	15,74	13,01	13,65	15,81	14,78
	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Mn	52,25	52,17	51,65	51,61	51,87	51,85
SiO ₂	1,25	1,25	1,42	1,21	1,36	1,77
P	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
Feuchtigkeit .	17,22	15,70	17,26	15,80	18,21	17,71
	13.	14.	15.	16.	17.	18.
Mn	53,15	52,30	53,07	52,53	51,64	53,12
SiO ₂	1,18	0,98	1,17	1,15	1,41	1,03
P	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
Feuchtigkeit .	14,74	15,00	14,69	15,84	18,20	16,53
	19.	20.	21.	22.		
Mn	52,93	50,34	53,29	53,04		
SiO ₂	1,19	1,82	—	—		
P	0,03	0,03	—	—		
Feuchtigkeit .	14,92	19,32	15,72	18,80		

Lagerstätten.

Die Manganerze des *Odenwaldes* sind an den Zechstein gebunden. Unter ihnen lagert Zechsteindolomit, Rotliegendes oder Granit, das Hangende sind rote und bunte Schieferletten oder Tone des unteren Buntsandsteines. C. Chelius²⁾ hat diese Vorkommen beschrieben. Die Lettenschichten sind an der Auflagerungsstelle auf dem schwarzen Manganerz öfters schwarz oder schwarz gebändert durch Aufnahme von Manganteilchen bei ihrer Ablagerung. C. Chelius ist der Ansicht, daß das Manganerz vor dem Absatz des Buntsandsteinletten durch Konzentration aus dem Zechsteindolomit entstanden ist. Dieses Gestein verlor seinen Ca- und Mg-Gehalt durch Zersetzung von der Oberfläche aus. Mangan, Eisen und Barium, an denen der Zechstein reich ist, blieben zurück. Im Odenwald haben wir nach C. Chelius nur einen kleinen Rest der gegen N oder O weit mächtigeren Zechsteinformation erhalten. Das Manganerz, das auf den Dolomitkuppen spärlich vorhanden ist, schwillt an den Rändern an und ist in den Oberflächenvertiefungen des Zechsteins am mächtigsten. An manchen Punkten ist der Zechstein gänzlich verschwunden und nur das Erz übrig geblieben. Der Zechstein des Odenwaldes enthält auch Schichten von Mangan- und Eisencarbonat. An der Oberfläche besitzen diese eine äußere rötliche und schwarze Oxydationsschicht.

¹⁾ W. Venator, St. u. Eisen 1906, I, 149.

²⁾ C. Chelius, Z. prakt. Geol. 12, 356 (1904).

Die bei der Umsetzung im Zechstein abgesetzte SiO_2 tritt uns in Form von Quarziten über dem Erz oder an Stelle des Erzes entgegen, ist von Mangan und Eisen gefärbt und stellt teilweise Pseudomorphosen von Quarz nach Dolomit dar, in denen die einzelnen durch Quarz verdrängten Dolomitmörnchen deutlich sichtbar sind. Die Manganerze selbst sind teils ein schwarzer, mulmiger Limonit mit 10—22% Mn und 10—20% Fe, teils bilden in ihnen kristallinische Pyrolusite und bariumreiche Psilomelane einzelne Knollen, nester- oder trauben-nierenförmige und stalaktitische Anhäufungen mit 59—69% MnO. Begleiter sind: Wad, Gelbeisenerz, Graphit, Manganspat, Hämatit, Calcit, Dolomit, Quarz, dieser oft als Eisenkiesel, Baryt. Bergorte sind: Bockenrod, Rohrbach, Mittelkinzig, Oberkanisbach, Langenbrombach, Waldmichelbach u. a.

C. Chelius¹⁾ hat auch die Manganvorkommen in *Oberhessen* beschrieben. Ein großer Betrieb besteht bei Gießen in der Lindener Mark und einer bei Oberrosbach nahe Friedberg. Daneben solche bei Griedel und bei Bad Nauheim, dann westlich Langöngs. Diese Erze sind vor allem an den devonischen Stringocephalenkalk gebunden. Die Kalke zeigen wellige Oberfläche. Über dem Erze liegen Tone mannigfacher Art und verschiedener Entstehung. Bei Gießen stoßen die Kalke an rötliche Schiefer, bei Oberroßbach an Quarzite des Taunus. Die Erze sind kristallinische Pyrolusite, Psilomelane, mulmige Erze und manganhaltige Limonite; auch Manganspat ist gefunden worden. Ihrer Entstehung nach sondert C. Chelius zwei Gruppen ab. 1. Erze an der Oberfläche des Kalkes, die aus Kalk entstanden sind, da man schaliges Erz findet, das noch einen Kalk- oder Dolomitmern enthält. 2. Edleres Erz (als kristallinischer Pyrolusit), das nicht in engem Verbands mit Kalk steht und aus Lösungen abgeschieden, die an den Randverwerfungen zwischen Kalk- und Schiefergebirge emporgedrungen waren. Vielleicht haben durch Lateralsekretion Wasser die älteren Erze aus den Kalken gelöst und in den Verwerfungszonen wieder zum Absatz und zur Kristallisation gebracht. Bei Oberroßbach setzen auf den Kalkklüften sprudelnde Wasser schwarzes Mangan zusammen mit Eisen in mulmigen Massen auf dem weißen Kalkstein ab.

R. Delkeskamp²⁾ brachte die Manganerze der *Lindener Mark* in Zusammenhang mit der Dolomitierung des Stringocephalenkalkes, von der manche Partien des Kalkes ergriffen wurden, die poröse Struktur zeigen. R. Delkeskamp erklärt diese Dolomitbildung dadurch, daß Kohlensäure enthaltende Wässer aus Magnesia enthaltenden Kalken den Kalkgehalt ausgelaugt hätten, der als Kalksinter später eventuell wieder abgesetzt werden konnte. Dieser Vorgang geht so lange vor sich, bis echter Dolomit entsteht. Wenn nun die neu ankommenden Wässer keinen Kalk mehr vorfinden, dann erst wird der Dolomit selbst und mit ihm Mangan- und Eisencarbonat angegriffen. Da sich diese Vorgänge in der Richtung von oben nach unten abspielen, so sinkt die Oberfläche des Dolomites immer tiefer und tiefer. FeCO_3 wird auf dem Wege der Wässer leichter oxydiert werden wie MnCO_3 , das als Bicarbonat weitergeführt werden kann und später als Mangancarbonat im Dolomit wieder abgesetzt werden kann. Dieser angereicherte Mangancarbonatgehalt wird dann später unter Luftwirkung oxydiert. R. Delkeskamp teilt dann einige Analysen von Hahn mit:

¹⁾ C. Chelius, Z. prakt. Geol. 12, 359 (1904).

²⁾ R. Delkeskamp, Z. prakt. Geol. 9, 159 (1901).

	1.	2.	3.	4.	5.
MgCO ₃ . . .	0,256	0,352	40,213	36,934	25,657
CaCO ₃ . . .	98,233	98,050	56,382	50,004	38,769
FeO . . .	—	—	0,794	—	—
FeCO ₃ . . .	0,096	0,201	—	—	—
MnCO ₃ . . .	0,093	0,168	1,386	2,056	Spuren
Mn ₂ O ₃ . . .	—	—	—	0,805	2,914
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	—	2,439	5,579
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	0,101	1,203	1,782
MnO ₂ . . .	—	—	—	2,692	10,656
P ₂ O ₅ . . .	0,007	Spuren	—	—	—
Ton . . .	0,150	0,436	0,087	4,218	12,637
Bitumen . . .	0,006	—	—	—	—
	98,841	99,207	98,963	100,351	97,994

1. Dunkler, sehr dichter Stringocephalenkalk.
2. Heller, weniger dichter Stringocephalenkalk, als es der unter Anal. 1 war.
3. Fester, gelbgrauer Dolomit.
4. Dunkelbrauner stark zerfressener Dolomit.
5. Schwarzer, fast ganz zerfallener Dolomit.

Das Mangan, das im unzersetzten Kalk, wie man aus den Analysen sieht, gegenüber dem Eisen in geringeren Mengen vorhanden war, ist stark angereichert worden. Auffallend ist, daß niemals Pseudomorphosen von Braunstein noch Manganspat gefunden worden sind. R. Delkeskamp führt dies darauf zurück, daß dem Mangancarbonat stets wechselnde Mengen CaO, MgO und FeO als Carbonate beigemischt sind, die bei der Oxydation weggeführt wurden und dadurch die Form zerstörten.

Von der Wirkung metasomatischer Prozesse zeugen die in Manganerz verwandelten Versteinerungen des Stringocephalenkalkes und die häufigen Pseudomorphosen von Pyrolusit nach Kalkspat und Dolomit.¹⁾

In ähnlicher Weise erklärte J. Bellinger²⁾ ein interessantes Mangan-Eisenerzvorkommen bei Niedertiefenbach im Lahntal, das durch die Verwitterung eines eisen- und manganhaltigen, aus einem Gemenge von Diabastuff, Kalk- und Tonschlamm (?) bestehenden Schalsteines und des ihn häufig unterlagernden Stringocephalenkalkstein entstanden ist.

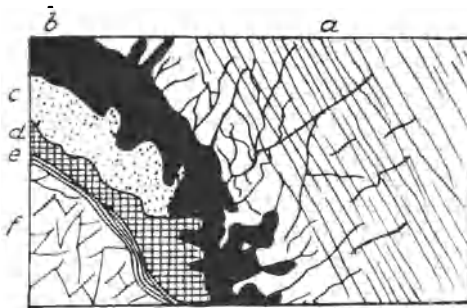


Fig. 78. *a* Halbverwitterter Schalstein, kalk- und feldspathaltig. *b* Manganit- und Pyrolusitlager, 30–40 cm mächtig. *c* Gelber toniger Eisenerz mit Ton- und Quarzeinlagerungen. *d* Stückreicher Braunstein mit schwarzem Mulm. *e* Dolomitsand mit Tonbesteg. *f* Dolomit. Aus Grube Kröberfeld bei Niedertiefenbach.

Nach J. Bellinger.

Manganerze sind Manganit und Pyrolusit, oft auch Psilomelan. Der Eisenoxydulgehalt des Schal- und Kalksteines ist in Brauneisen umgewandelt.

¹⁾ O. Volger, Verhandl. d. deutsch. Hochstifts 1860, 3646. — F. Grandjean, Jahrb. d. Ver. f. Naturkunde d. Herzogtums Nassau 1851, 212. — R. Ludwig, Notizblatt d. Ver. f. Erdkunde etc. Darmstadt 1857, 20.

²⁾ J. Bellinger, Z. prakt. Geol. 11, 68, 237 (1903).

Häufig sind beide Metalle, wie in so vielen derartigen Mangan-Eisenlagerstätten gemengt als manganreiche Limonite. Die Verwitterung ist aber meist nur so weit vorgeschritten, daß die Lagerung und Klüftung des Schalsteines in der verwitterten Gesteinsmasse noch vollständig erkennbar ist. Ein gutes Beispiel der Lagerung ergibt nebenstehender Durchschnitt (Fig. 78). Es ist das Bild des mittleren Teiles eines senkrechten Abbaustoßes, der sich 35 m unter Tag befand. Der Schalstein (*a*) ist halb verwittert, zeigt aber noch die Schichtungs- und Klüftflächen,

die mit Braunsteinschnüren ausgefüllt sind, die sich zum Lager *b* vereinigen, das 30—40 cm mächtig ist und wie die Kluftausfüllungen aus zum Teil mulmigem Manganit und Pyrolusit mit geringem Fe-Gehalt besteht. Auch das Lager *d* und der Tonsandbesteg sind nach J. Bellinger aus dem Fe und Mn-haltigen Dolomit durch Verwitterung entstanden, während *b* und die Einlagerung *c* der Zersetzung des Schalsteins ihr Dasein verdanken. Interessant war auch das Bild des Vorkommens von Grube Sonnenblume, das Fig. 79 darstellt. Es ist in einem seigeren Abbaustollen aufgenommen, in dem das Hangende nicht ersichtlich ist. Man sieht nicht nur Schalsteinfragmente, die zum Teil von Braunsteinmulm eingefaßt werden, sondern die



Fig. 79. *a* Manganhaltiges Braunsteinlager. *b* Schalstein, vom Lager umschlossen. *c* Eisenstein und Braunsteinschalen am Liegenden des Lagers und an den Rändern des Schalsteins. *d* Roter Ton. *e* Mulmig sandiges Salband. *f* Dolomit. Grube Sonnenblume bei Niedertiefenbach; nach J. Bellinger.

Fragmente enthalten selbst wieder Braunsteinstücke. Der eisenschüssige rote Ton ist offenbar Rückstand aus dem Zersetzungsprozesse des Dolomites, der erfolgt war, bevor der Dolomit von Schalstein überdeckt wurde.

A. Vierschilling¹⁾ hat neben anderen Autoren die Entstehung der devonischen Eisenmanganlagerstätten von Bingerbrück-Waldalgesheim sowie der ähnlich am Stringocephalenkalk auftretenden Mulmerze im Taunus bei Oberroßbach, Köppern usw. bis zur Lindener Mark bei Gießen in seiner großen Arbeit über die Eisen- und Manganerzlagerstätten im Hunsrück untersucht. Er hält sie entweder für rein eluvial, analog wie die Eisenlagerstätten der fränkischen Alb,²⁾ oder sie sind metasomatisch. In letzterem Falle haben entweder die Grenzspalten die Erzlösungen aus der Tiefe heraufgeführt oder die Erzlösung stammt aus dem Eluvium des benachbarten Devons. A. Vierschilling nimmt nachträgliche größere Ab-

¹⁾ A. Vierschilling, Z. prakt. Geol. 18, 393 (1910).

²⁾ F. Klockmann, St. u. Eisen 53 (1908).

schwemmungen und mechanische Umlagerungen des Erzes an; dabei kamen taube Einlagerungen in die Erze. A. Vierschilling neigt sich mehr der Bildung durch Metasomatose zu. Über diese Vorkommen haben vor A. Vierschilling u. a. gearbeitet: C. Zerrenner,¹⁾ W. Riemann²⁾, F. Beyschlag,³⁾ R. Delkeskamp,⁴⁾ F. Jüngst.⁵⁾

Im Tertiär liegt die Grube Concordia auf einem Höhenrücken etwa 100 m über dem Guldenbachtal bei Stromberg. Die Bildung dieses Erzes ist nach A. Vierschilling ebenfalls mit Hilfe von Kalk vor sich gegangen. Manganerze des Soomwaldes haben nach A. Vierschilling die gleiche Entstehung wie die dort auftretenden Eisenerze (vgl. d. Band S. 741).

Das Eisenmanganerzvorkommen von Waldalgesheim im Kreise Kreuznach hat auch H. Pohl⁶⁾ beschrieben. Die Erze sind an Kalk gebunden. In einzelnen Gruben (Waldalgesheim, Amalienhöhe) ist der Kalk devonisch, in anderen (Concordia) tertiär. Die Lagerstätten haben sich nur dort gebildet, wo Kalk im Tertiär oder unter Tertiär vorkommt und die Vererzung ist nach H. Pohl durch metasomatische Lösungen entstanden. Möglicherweise sind obermiocäne Mineralquellen die Erzbringer, denn kurz vorher hatten sich die Eruptivgesteine des Vogelsberges gebildet (in der Mittelmiozänzeit). Die Erzausscheidung denkt sich H. Pohl zuerst als schlammige Erzmasse; die gelartigen Erze haben sich später durch CO₂-Aufnahme in ein Gemenge von Manganspat und Siderit verwandelt. Dann ist durch Verwitterung das spätige Erz wieder in die heute in Erscheinung getretene oxydische Form verändert worden. Während der Erzbildung muß nach H. Pohl im Kalk der Grundwasserspiegel bis auf das Rheinniveau gesunken gewesen sein, da unter dem Rheinwasserspiegel die Vererzung aufhört.⁷⁾ Eng mit der Erzbildung hängt nach H. Pohl die Dolomitisierung des Kalkes zusammen, da die Erze nur im dolomitierten Kalke auftreten.

Folgende Analysen der Erze werden angegeben.

	1.	2.	3.
Mn . . .	18—20	30,75	15,83—25,98
Fe . . .	24—27	25,53	3,73— 9,07
SiO ₂ . . .	10—14	1,57	47,34—55,36 (Rückstand)

1. Haufwerk der Grube Elisenhöhe; die gleiche Zusammensetzung hat die Grube Amalienhöhe.

2. Erzanalyse vom Erz der Grube Waldalgesheim.

3. Von der Grube Concordia; sandiger Manganmulm.

Das Manganerzlager von Hohenkirchen bei Kassel liegt nach den Untersuchungen von F. Beyschlag⁸⁾ an der Grenze von Buntsandstein und Tertiär. Das Erzlager ist fest mit dem Buntsandstein verwachsen. Der untere Teil des Lagers ist am ärmsten an Mn, der mittlere ist am reichsten, der oberste, mächtigste ist gleich dem untersten stark kieselig (45% SiO₂). Das

¹⁾ C. Zerrenner, Revierbeschreibung des Bergreviers Koblenz-Wiesbaden 1893, 285.

²⁾ W. Riemann, Z. prakt. Geol. **2**, 50 (1894).

³⁾ F. Beyschlag, ebenda **6**, 94 (1898).

⁴⁾ R. Delkeskamp, ebenda **9**, 356 (1901); **11**, 265 (1903); **12**, 289 (1904).

⁵⁾ F. Jüngst, Glück auf 993 (1907).

⁶⁾ H. Pohl, Z. prakt. Geol. **30**, 133 (1922).

⁷⁾ Die Redaktion der Z. prakt. Geol. bemerkt sehr richtig, daß diese Beobachtung mehr für Absatz des Erzes aus absteigenden Lösungen spricht.

⁸⁾ F. Beyschlag, Z. prakt. Geol. **27**, 87 (1919).

Ganze ist ein Manganeisenerz, in dem derbe Mangankonkretionen und sekundäre Braunsteinausscheidungen vorkommen.

Oben	0,60—0,80 m	kieseliges Erz mit	5—10%	Mn.
Mitte	0,15—0,20 m	besseres " "	15%	"
Unten	0,30—0,40 m	kieseliges " "	2%	"

Das unmittelbar Hangende bildet ein tonig-kalkiger Glaukonitsand von mariner Bildung und oberoligocänem Alter.

Die Schichten, die das Erz heute beherbergen, werden von miocänem Basalt durchbrochen; es ist aber nicht sichergestellt, ob das Lager syngenetisch, also vor der Oligocänzeit, oder epigenetisch nach dem Basaltdurchbruch entstanden ist. Man hat versucht, den Mangangehalt aus dem Basalt durch Auslaugung abzuleiten. Dem widersprechen nach F. Beyschlag die Massenverhältnisse, so daß es unmöglich erscheint, die verbreiteten Mn-Fe-Erze (obwohl sie nicht bauwürdig sind) von der kleinen sehr frischen Basaltkuppe abzuleiten. Vielfach verbreitet ist die Ansicht, daß das Lager einen erhalten gebliebenen Teil der tertiären Landoberfläche darstellt und durch Verwitterung im Buntsandstein konzentriert wurde, in dem er ursprünglich in kleinen Mengen vorhanden war. Den Ursprung im Glaukonitsand zu suchen, geht wegen dessen frischem unzersetzten Zustand nicht an. F. Beyschlag spricht sich auch gegen die Möglichkeit hydrothermalen Entstehung aus dem basaltischen Herd aus, weil es an kalkigen Bildungen mangelt, in die durch Anstausch der Metallgehalt eingetreten und konzentriert worden sein könnte. F. Beyschlag gibt der Vorstellung einer unteroligocänen Verwitterungsrinde des Buntsandsteines, die neben dem Basaltschutt erhalten geblieben ist, den Vorzug. Die tertiären Manganerz- und Manganeisenerzlagerstätten im südlichen Rheinischen Schiefergebirge sind meistens gebunden an die in der Hauptsache dem Oberen Mitteldevon bzw. Oberdevon angehörenden Massenkalkzüge, die die Lahnmulde in mehreren Zügen durchziehen. Nach J. Ahlburg¹⁾ sind sie der Hauptsache nach Oberflächenbildungen, wenn auch die Erzausscheidung selbst nicht unmittelbar an der Oberfläche stattgefunden hat. Sie sind die Folge metasomatischer Verdrängung von Kalk. Die Ablagerung des Erzes erfolgte nach J. Ahlburg gleichzeitig mit oder nach dem Untermiocän. Das Manganerzvorkommen am Steinbühl bei Heckholzhausen, nordöstlich von Limburg, ruht nicht auf Kalk, sondern konkordant in einer fast horizontalen Schichtenfolge von Tonen, Sanden, kalkigen Tonen und phosphorhaltigen, tertiären Kalken. Da in dem das Liegende bildenden Ton Braunkohlenschichten auftreten, muß die ganze Schichtenfolge sedimentär gebildet sein. Der Absatz der Manganerze kann hier erst zur oder nach der Zeit der altmiocänen Braunkohlenstufe erfolgt sein. J. Ahlburg hat festgestellt, daß die Eisenmanganerze nach der Tiefe an vielen Stellen ganz unvermittelt in die entsprechenden Carbonate übergehen. J. Ahlburg hält daher für richtig, daß das primäre Erz dieser tertiären Limonit-Manganerzlagerstätten in Begleitung des Massenkalkes ein Carbonat mit wechselndem CaCO₃- und MnCO₃-Gehalte war, das er als Absatz der postbasaltischen Mineralquellen deutet. Der Erzabsatz fand dabei nicht nur an der Oberfläche des Kalkes statt, sondern er erstreckte sich auf manchen Gruben an der Grenze des Kalkes gegen Hangendes oder Liegendes bis in unbekannte Tiefen fort. Die Umwandlung in die oxydischen Erze, die uns heute nahezu allein entgegentreten, ist während der Oligocänzeit ge-

¹⁾ J. Ahlburg, Z. prakt. Geol. 25, 49 (1917).

schehen, in der im Rheinischen Gebirge ein subtropisches Trockenklima bei stark versenktem Grundwasserspiegel geherrscht haben muß. Die Carbonate wurden dabei durch die in die Tiefe dringenden sauerstoffreichen Tageswässer teilweise weit unter dem heutigen Grundwasserspiegel in Oxyde umgewandelt. Damit verbunden ist eine starke Auflösung und Zerschlungung des Massenkalkes, in dessen Rissen sich das Erz ansammelte (vgl. bei Limonit, S. 742).

Die Manganerze im Kulm des Kellerwaldes zwischen Bergfreiheit und Odershausen beschrieb K. Hummel.¹⁾ Im Hangenden des Deckdiabases befindet sich eine Lage blutroten, grünlichen oder schwarzgrauen, von Quarzadern durchzogenen Eisenkiesels, auf dem die Erzlager liegen. Das Hangende bildet der normale, dünnbankige Kieselschiefer des Kulms. Das Erz bildet linsenförmige Einlagerungen zwischen Kieselschiefer und Eisenkiesel und besteht in der tieferen, nach K. Hummel primären Zone aus einem Gestein von äußerlich feiner, parallel der Schichtung verlaufenden Lagenstruktur, das sich durch die rötliche oder braune Farbe und geringere Härte vom Kieselschiefer unterscheidet. Das Erz ist meist Mangancarbonat wechsellagernd mit Kieselmangan. Nach K. Hummels orientierenden Proben (siehe unten) ist der größte Teil des als Rest angegebenen Anteiles CO_2 . Im Hangenden geht das Erz ohne deutliche Grenze in den gut gebankten Kieselschiefer über. Die liegenden Teile des Kieselschiefers sind noch ziemlich manganhaltig. Durch den Einfluß der Tageswässer sind die Carbonate und Silicate in Mn-Oxyde verwandelt worden, die den zersetzten Kieselschiefer durchziehen und stellenweise zu größeren Stückerzen angereichert wurden. Doch ist im allgemeinen diese Lagerstätte durch die Verwitterung nur oberflächlich verändert worden; viele Reicherzstücke, die äußerlich dem Pyrolusit gleichen, zeigen beim Zerschlagen im Inneren einen gegenüber der Rinde mächtigeren Kern von primärem Erz. Die primäre Zone reicht an manchen Stellen bis fast an die Tagesoberfläche, dürfte also noch nicht lange dem Einfluß der Verwitterung ausgesetzt gewesen sein.

Die Analysen S. 937, die an Oberflächenerzen ausgeführt worden sind, zeigen das Überwiegen des unzersetzten Anteils. Nach Proben K. Hummels ist der größte Teil des als Rest angegebenen Betrages CO_2 . Der geringe Kalkgehalt spricht gegen eine metasomatische Entstehung der Erze durch Verdrängung von Kalkstein. Bei den durch Verwitterungslösungen metasomatisch umgewandelten Kalken pflegt der Eisengehalt höher zu sein. K. Hummel spricht sich gegen eine Deutung dieses Vorkommens als Verwitterungslagerstätte aus und glaubt in Hinsicht auf die Horizontbeständigkeit des Lagers syngenetische Entstehung annehmen zu dürfen.

Nach K. Hummel ist sehr vielen Manganlagerstätten (Huelva, in der Bukowina, in Krain, Bosnien, Oberhalbstein usw.) eigen, daß sie sich in Geosynklinalmeeren gebildet haben. Es kann sich nach K. Hummel bei diesen Lagerstätten entweder um Erscheinungen der Meeressedimentation handeln oder der Manganreichtum wird durch vulkanische Vorgänge erzeugt. Er denkt an eine Wechselwirkung zwischen Fernwirkung des Vulkanismus und Halmyrolyse.²⁾

Als Halmyrolyse bezeichnet K. Hummel die der Verwitterung entsprechenden Vorgänge, welche sich an der Grenze von Lithosphäre und mariner Hydrosphäre abspielen; also submarine Gesteinszersetzung.

¹⁾ K. Hummel, Z. prakt. Geol. 31, 90 (1923).

²⁾ Derselbe, Geol. Rundschau 13, 80, 115 (1922).

Bei K. Hummel findet sich auch ein Hinweis auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges des Manganreichtums des Kulms im Lahn- und Dillgebiet und im Kellerwald mit dem Manganreichtum der tertiären Eisen-Manganerz-lagerstätten, die auf dem Stringocephalen- und Zechsteinkalke derselben Gebiete vorkommen. Nach Mitteilungen D. Weigelts zeichnen sich die Gewässer, die in den Kieselschiefern des Kulms ihren Ursprung haben, heute noch durch besonders hohen Mangangehalt aus.

Manganerze im Kulm des Kellerwaldes.

	1.	2.	3.	4.	5.
Mn . . .	43,16	36,32	38,58	41,05	28,76
Fe . . .	1,23	2,19	2,24	1,07	4,29
SiO ₂ . . .	8,68	19,21	13,81	9,58	28,54
H ₂ O . . .	2,59	4,84	2,28	2,55	10,08
Rest . . .	44,36	37,44	43,09	45,80	28,33
	100,00 ¹⁾	100,00	100,00	100,00 ¹⁾	100,00

1. Derbes Erz, verwachsen, rötlich angelauten, Grube Zuversicht; anal. K. Hummel, Z. prakt. Geol. **31**, 99 (1923).
2. Derbes Erz von der gleichen Grube; anal. wie oben.
3. Derbes Erz, braun und hell gebändert, von der gleichen Grube; anal. wie oben.
4. Derbes Erz, leicht verwachsen mit Resten von Kieselschiefern, von der gleichen Grube; anal. wie oben.
5. Verunreinigt durch Splitter von Kieselschiefer, von der gleichen Grube; anal. wie oben.

	6.	7.	8.	9.	10.
CaO . . .	0,47	0,07	0,06	0,06	0,06
Mn . . .	30,92	17,87	21,86	23,40	27,08
Fe . . .	8,60	6,34	7,38	8,77	8,26
Al ₂ O ₃ . . .	0,89	6,53	6,35	5,43	—
SiO ₂ . . .	21,55	51,55	42,53	39,55	31,55
P . . .	0,05	0,04	0,06	0,06	0,05
H ₂ O . . .	auf wasserfreie Substanz berechnet				—
Rest . . .	28,33	17,60	21,76	22,73	33,00
	100,00 ¹⁾	100,00	100,00	100,00	100,00

6. Manganerz von der alten Halde, Grube Zuversicht; anal. wie oben.
7. Stückiges Erz mit Kieselschiefer verwachsen, Grube Beharrlichkeit; anal. wie oben.
8. Hehres Erz, im Aussehen wie das vorige, von der gleichen Grube; anal. wie oben.
9. Gewaschenes, hehres Erz, von der gleichen Grube; anal. wie oben.
10. Probe von der gleichen Grube, östliche Strecke; anal. wie oben.

	11.	12.	13.	14.	15.
CaO . . .	—	—	—	1,43	1,36
Mn . . .	36,82	31,83	36,95	41,00	39,05
Fe . . .	5,03	4,65	3,60	1,53	1,46
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	—	2,59	2,44
SiO ₂ . . .	20,17	24,93	21,88	19,30	18,38
TiO ₂ . . .	—	—	—	—	0,03
P . . .	—	—	—	0,06	0,06
H ₂ O . . .	6,47	6,31	6,82	4,77	—
Rest . . .	31,51	32,28	31,65	29,32	37,19
	100,00	100,00	100,00 ¹⁾	100,00	100,00 ¹⁾

¹⁾ Die Analysenangaben enthalten Druckfehler, die Summe ist nicht 100,00.

11. Durchschnittsprobe der Förderung aus einer Strecke Schacht I von Grube Zuversicht; anal. wie oben.

12. Gemeinschaftliche Probe einer Probeerzlieferung, Mai 1922; anal. wie oben.

13. Durchschnittsprobe der Juniförderung 1922; anal. wie oben.

14. Haufwerk von Schacht I der Grube Zuversicht; anal. wie oben.

15. Dieselbe Probe wie vorher, auf getrocknete Substanz berechnet.

Die Manganerzlager *Thüringens* sind an den Quarzporphyr (Mittelberg, Rumpelsberg) und Porphyrittuff (Oehrenstock bei Ilmenau) gebunden, in denen sie Gänge bilden und von dort aus in das Nebengestein dringen. Im Mittelberger Revier ist das Haupterz Psilomelan, der mit strahligem Pyrolusit und Schwerspat die Gänge füllt. Bei Rumpelsberg treten Pyrolusit und Psilomelan in breccienartiger Füllung auf. Im Gebiet von Oehrenstock bei Ilmenau kommt neben dem Pyrolusit auch Hausmannit und Braunit vor, die zusammen mit Limonit auftreten. C. Zerenner¹⁾ erklärte die Entstehung durch Lateralsekretion. J. H. L. Vogt, P. Krusch und F. Beyschlag²⁾ treten für eine Füllung der Gänge von oben ein und machen darauf aufmerksam, daß das Verbreitungsgebiet der Thüringer und der Harzer Manganerzgänge genetisch abhängig ist von einer durch die nachtertiäre Denudation zerstörten Zechsteindecke.

H. Jahn³⁾ hat durch mikroskopische Untersuchungen festgestellt, daß an den Spalten, die mit den Manganerzen erfüllt sind, schon vor dem Absatz der Erze der Porphyr zu verwittern begonnen hat, was namentlich an den Feldspäten zu beobachten war. Daraus muß geschlossen werden, daß die Erzzufuhr sehr jung ist und die Lösungen deszendierend waren. Die Verdrängung des Nebengesteines durch die Manganerze beruht im wesentlichen nur auf einer Imprägnation und in den Erzen sind oft nur mehr vereinzelte Quarzdihexaeder zu finden. Diese Erze, die vollkommen schwarz sind, enthalten aber selten mehr als 26% Mn. Als Entstehungsursache der Erze lehnt H. Jahn die Lateralsekretion aus dem Nebengestein ab wegen des geringen Mangangehaltes der Porphyre und dem großen Erzreichtum. Nach H. Jahn hat auch die Decke von Zechsteinkalk, die über den Erzen gelegen hat, und durch deren Verwitterung man den Erzgehalt entstanden denken kann, nicht zur Entstehung der Gangfüllungen ausgereicht. H. Jahn glaubt, daß dort, wo jetzt sich Manganerzgänge im Porphyr finden, früher im überliegenden Zechstein metasomatische ascendente Eisenmanganerzlagerstätten vorhanden gewesen seien. Dies würde auch das Zusammenvorkommen der Thüringer deszendenten Manganerzgänge mit zweifellos ascendenten Fluoritgängen als den ehemaligen Erzbringerspalten erklären können.

Im Gebiet von *Ilfeld am Harz* treten gangförmig Manganit, Pyrolusit (Varvicit) Braunit, Hausmannit, Psilomelan und Wad mit Baryt als wichtigste Gangart in Vergesellschaftung mit Eisenerzgängen in Konglomeraten, sandigen, tonigen Sedimenten des Rotliegenden auf. Dazwischen liegen Decken von Melaphyr und Porphyrit. J. H. L. Vogt, P. Krusch und F. Beyschlag⁴⁾ denken an eine Entstehung durch Deszensionswässer, die ihren Metallgehalt den eisenreichen Gesteinen des Zechsteines und Rotliegenden verdanken.

¹⁾ C. Zerenner, Die Braunstein- oder Manganerzbaue in Deutschland, Frankreich und Spanien. Freiberg 1861.

²⁾ J. H. L. Vogt, P. Krusch, F. Beyschlag, Die Lagerstätten d. nutzbr. Min. u. Gest. II, 349 (1913).

³⁾ H. Jahn, J. preuß. geol. L.A. 1924, 98. Ref. Z. prakt. Geol. 33, 135 (1925).

⁴⁾ l. c. 351.

Die kristallinen Schiefer der *Saualpe* in Kärnten müssen Manganerze als Carbonate und Silicate führen, denn K. A. Redlich¹⁾ fand bei Waitschach bis $\frac{1}{2}$ cbm große Gerölle von Manganerzen, an denen man als rotes Muttergestein Rhodonit erkennen kann, der von einem schwarzen Umwandlungsprodukt durchsetzt wird, Erze, die Ähnlichkeit mit den Vorkommen von Macskamezö in Siebenbürgen und Arschitza in der Bukowina haben (vgl. S. 942).

Die Manganerze des Oberhalbstein in *Graubünden* (Schweiz) gehören nach F. P. Müller²⁾ dem Horizont der jurassischen Grünschiefer an. Das Erz ist in dieser Zone gebunden an rote Kieselgesteine, die mit grünen Kieselschiefern, roten Tonschiefern und grauen Kalkschiefern wechsellagern. Die ganze Masse ist stark gequetscht und gefaltet. Das Erz ist ausschließlich oxydischer Natur, silicatisches und carbonatisches Erz kommt als Begleiter vor, ist aber technisch wertlos. Das oxydische Erz tritt in den Kieselgesteinen als dünne Häutchen in den Schicht- und Kluffflächen auf, durchsetzt aber stellenweise die Schiefer weitgehend. Bei stärkerer Vererzung tritt die normale, rotgefärbte Masse des Kieselschiefers zurück, bis sie gänzlich verschwindet. Dort liegt das Erz, reichlich von Quarz durchzogen, in kubischen oder dreikantigen Paketen zwischen den größeren Quarzadern. Das Erz ist in den Kieselgesteinen sekundär zur Ausscheidung gelangt, zusammen mit Neubildungen von Quarz. Die stärkste Anreicherung hat zur Bildung derber Erzmassen geführt, von deren Zusammensetzung die Analysen S. 940 ein Bild geben. Es ist in ihnen Polianit und Psilomelan enthalten. Als Begleitminerale³⁾ treten auf: Zoisit, Epidot, Piemontit (Mangan-Epidot), Rhodochrosit, Rhodonit und ein wasserhaltiges Mangansilicat. Die wichtigsten Vorkommen im Oberhalbsteingebiet, dessen Hauptort Rossea ist, sind: Falotta bei Alp digl Plaz, Alp Err, Burvagne, Piz d'Aela, Piz Salteras, Val Bercla. Die Art des Auftretens spricht für sekundäre Zufuhr des Mangans und man kann dabei an die im Gebiet verbreiteten Serpentine denken, obwohl ein Zusammenhang nicht erwiesen ist; trotzdem ist das Einsetzen der Erzlager in der nächsten Nähe von bedeutenden Serpentinmassen stets zu beobachten. Auch die petrographische Untersuchung deutet auf sekundäre Zufuhr, die auf Eruptivwirkung zurückgeführt werden kann. Auch die Ausbildungsform der erzführenden roten Kieselschiefer läßt die Ansicht zu, daß auch diese ihren Habitus eruptiver Beeinflussung verdanken.

Früher haben sich mit diesem Vorkommen beschäftigt: A. Escher von der Linth,⁴⁾ G. Theobald,⁵⁾ Ch. Tarnuzzer,⁶⁾ A. Heim,⁷⁾ Wencelius,⁸⁾ H. Büeler,⁹⁾ C. Schmidt¹⁰⁾ und W. Hotz.¹¹⁾

¹⁾ K. A. Redlich, Z. prakt. Geol. **31**, 180 (1923).

²⁾ F. P. Müller, ebenda **24**, 219 (1916).

³⁾ Derselbe, ZB. Min. etc. 1916, 19.

⁴⁾ A. Escher von der Linth, Neue Denkschr. d. Schweiz. Nat.-Ces. III, 147 (1839).

⁵⁾ G. Theobald, Jber. Nat. Ges. Graubünden **7**, 16 (1862). Naturbilder aus den rhätischen Alpen, Chur 1893, 136. Geol. Beschreib. von Graubünden, Blatt XX, Beitr. zur geol. Karte d. Schweiz **3**, 47 (1866).

⁶⁾ Ch. Tarnuzzer, Z. prakt. Geol. **1**, 234 (1893); Eclogae geol. Helvet. **4**, 414 (1896). — Derselbe, G. Nußberger, P. Lorenz, Jber. Nat. Ges. Graubünden **43**, 38 u. 46 (1899—1900).

⁷⁾ A. Heim, Eclogae geol. Helvet. **6**, 491 (1898).

⁸⁾ Wencelius, Bg.- u. hütt. Z. 1904, 15.

⁹⁾ H. Büeler, Schweizer Erzbergbau in „Der Erzbergbau“, Frankfurt a. M. 1906.

¹⁰⁾ C. Schmidt, Handwörterbuch d. schweiz. Volkswirtschaft; Sozialpolitik u. Verwaltung **3**, 130 u. 150 (1907).

¹¹⁾ W. Hotz, Z. prakt. Geol. **17**, 34 (1909).

Zusammensetzung der Erze von Oberhalbstein.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
δ	—	—	3,88	—	4,11	
Na ₂ O	—	—	1,16 ¹⁾	2,40 ²⁾	—	—
MgO	0,65	1,60	—	—	—	—
CaO	0,30	0,30	—	—	—	—
MnO	3,73	37,65	—	67,80 ³⁾	84,50 ³⁾	84,15 ³⁾
Al ₂ O ₃	0,18	5,81	} 6,05	15,25	8,88	8,86
Fe ₂ O ₃	2,83	1,29				
MnO ₂	50,30	36,08	74,09	—	—	—
SiO ₂	39,70	13,80	18,20	13,95	7,15	7,05
H ₂ O	2,30	2,70	0,50	0,60	—	—
	99,99	99,23	100,00	100,00	100,53	100,06
Mn-Gehalt	34,68	51,98	46,84	47,20	58,82	58,58

1. Von Burvagne bei Oberhalbstein in Graubünden; anal. D. Hinden bei F. P. Müller, Z. prakt. Geol. **24**, 224 (1916). Aus dem Jahre 1904.
2. Von der Alp Err bei Oberhalbstein; anal. wie oben. Aus dem Jahre 1904.
3. Vom gleichen Vorkommen; anal. wie oben. Aus dem Jahre 1916.
4. Von Alp digl Plaz bei Oberhalbstein; anal. wie oben. Aus dem Jahre 1915.
5. u. 6. Von ebenda; anal. wie oben. Aus dem Jahre 1916.

Die Manganerze der Eisen-Manganerzlagerstätte von Starlera im unteren Arversertal (val Ferrera) in Graubünden hat O. Wilhelm⁴⁾ beschrieben. Es tritt dort ein Lagerstättenzug über dem südwärts geschlossenen Gneiskern des Piz Grisch-Lappens auf einer Überschiebungsfläche innerhalb des Triasmantels des Gneises auf. Auf dieser Überschiebungsfläche liegen stark verknüpfte Tone und Kalkschiefer (Bündnerschiefer), Marmor und Mylonite, dann Erz, das an Marmor gebunden ist, und an einer Stelle im Erzlager von Starlera (in 2400 m Seehöhe) zu größerer Mächtigkeit anschwillt. Die Begrenzung des Erzes links und rechts ist keine scharfe und die Erzführung hört auf der Überschiebung nicht auf, denn es finden sich weiter nach Norden eisenschüssiger Quarzit und Kalk, die mit Schiefen verknüpfet sind. Über minderwertigem Erzgestein — ein Hämatit-Quarzit mit 20 % Fe — folgt am Ausbiss ein 3 bis 4 m mächtiges Roteisenerz mit 60 % Fe, das durch eine 1/2 m mächtige Schicht von schieferigem, eisenschüssigem Marmor mit Asbest und rosenrotem bis 5 % Mn enthaltendem Calcit das Erz in eine (1 m) untere und eine (2 m) obere Bank teilt. In dieser letzteren tritt in Nestern von verschiedenster Größe Hausmannit (Anal. 6) auf. Das Erz erscheint im Dünnschliff im reflektierten Lichte mattschwarz mit lichtgrauen Hämatittupfen. Der Hausmannit enthält auch etwas Rhodonit. Das Hangende des Erzes bilden eisenschüssige, schieferige Marmore, dann Talkschiefer und Gneismylonite, darauf folgt der Marmor des hangenden Triaszuges.

Nach O. Wilhelm ist das Erzlager epigenetischer Natur, entstanden durch metasomatische Verdrängung des Kalkes bzw. Quarzites, verbunden mit einer

¹⁾ Aus der Differenz bestimmt.

²⁾ Na₂O + BaO; aus der Differenz bestimmt.

³⁾ MnO + MnO₂.

⁴⁾ O. Wilhelm, Z. prakt. Geol. **30**, 158 (1922).

skarnartigen Mineralisation. Die Lösungen werden hydrothormaler Natur gewesen sein und O. Wilhelm reiht diese Lagerstätte in der von P. Niggli¹⁾ gegebenen Einteilung und Systematik der Minerallagerstätten unter die hydrothermal-magmatischen Erzlagerstätten als Siderit-Hämatit- und Hämatit-Hausmannitlager ein.

Die Bildung der Lager ist nach O. Wilhelm jünger als Lias, wahrscheinlich erst im vorgerückten Stadium der Alpenfaltung entstanden, obwohl sie ohne Zweifel die letzten Phasen der alpinen Dislokationen mitgemacht haben.

Die Zusammensetzung der Manganerze von Starlera veranschaulichen nachfolgende Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
MgO	—	—	1,52	—	1,08	2,49
CaO	—	0,58	6,24	—	3,85	8,42
Al ₂ O ₃	—	—	0,16	—	—	—
Fe ₂ O ₃	85,13	39,78	38,31	29,17	10,47	2,06
Mn ₂ O ₄	2,67	25,02	29,52	47,59	56,29	77,84
SiO ₂	3,41	18,12	11,94	6,86	17,78	0,88
CO ₂	—	—	—	—	—	9,82
Fe	59,54	30,84	29,74	20,40	8,12	1,44
Mn.	1,92	18,02	21,24	34,27	40,50	55,81
Hämatit	85	40	38	29	10	2
Hausmannit	3	25	30	48	56	77
(Ca, Mg)CO ₃	—	—	—	—	—	20
Quarz u. Silicate	3	18	12	7	18	1

1. Hämatiterz; anal. O. Wilhelm, Z. prakt. Geol. **30**, 160 (1922).
2. Fe-Mn-Erz; anal. Glauser bei O. Wilhelm, ebenda.
3. Fe-Mn-Erz; anal. Derselbe bei Demselben, ebenda.
4. Fe-Mn-Erz; anal. F. Fehlmann bei Demselben, ebenda.
5. Fe-Mn-Erz; anal. Glauser bei Demselben, ebenda.
6. Mn-Erz; anal. O. Wilhelm, ebenda.

Über die Entstehung der Manganerze *Belgiens* hat sich P. Krusch²⁾ geäußert. Es handelt sich um ein Zusammenwirken der Schieferumwandlungen mit der Bildung mächtiger Verwitterungsrinden. Sie stimmen genetisch und petrographisch mit den Eisenerzen vom Hunsrücktypus überein (vgl. d. Band S. 741) und P. Krusch bezeichnet sie daher als Manganerze des Hunsrücktypus. Diese Lagerstätten verdanken rosagefärbten Schiefen ihre Entstehung, die der oberen Salmstufe (die auf der Venn- oder Revinstufe liegt), die zum Silur gehört, zugerechnet werden. Bei der Verwitterung wurde der Mangangehalt umgelagert und an einigen Stellen konzentriert. In bezug auf den Metallgehalt unterscheidet P. Krusch vier Erzarten: 1. Derbe, recht reine, oxydische Manganerze, Polianit oder Psilomelan. 2. Eisen-Manganerz. Dieses enthält mittleren Mangangehalt und mittleren Eisengehalt (auf dem deutschen Markte wird dieses Erz als Fernieerz bezeichnet). 3. Mangan-Schiefererz. Dieses bildet eine mehr oder weniger vollkommene Ersetzung der Schiefer. Dem Erz 1 gegenüber kann es nur als Erz zweiter Güte bezeichnet werden. Während das Manganschiefererz lagenförmige Bänke bildet, kommt

¹⁾ P. Niggli, Schweizer min. petrograph. Mitteil. **1**, 392 (1921).
²⁾ P. Krusch, Z. Dtsch. geol. Ges. 1915. Monatsberichte, S. 204.

der Polianit in Koncretionen, Nestern oder Trümmern vor; das Mangan-Eisenerz bildet vereinzelt größere Nester, die durch Umwandlung von eisen- und manganreichen Kalkkoncretionen entstanden sind. 4. Das fast nur lagenförmig auftretende Mangan-Bändererz, das oft in Wechsellagerung mit Schiefer vorkommt und einen größeren Eisengehalt besitzen kann. Es entstand durch Oxydation von carbonatischen Schichten.

Alle diese Lagerstättentypen bilden sich durch den Einfluß der Atmosphärien. Interessant ist das Auftreten größerer Entfärbungszonen in der Manganerz führenden Zersetzungsschicht, in deren innersten Kern eine reinere Manganerzkonzentration vorhanden ist. Diese Entmanganisierung ist um so auffallender, als man allgemein annimmt, daß die oxydischen Manganerze sehr widerstandsfähig sind und nicht leicht auflösbar sind. Enteisenung ist bekannt — gebleichte Schieferpartien usw. —, obwohl auch sie häufig nicht leicht zu erklären ist. An energischere Lösungsmittel, als die Atmosphärien kann bei der Entmanganisierung nicht leicht gedacht werden.

Als typische Verwitterungslagerstätten dieser Gruppe gibt P. Krusch 2 Gruppen an, solche, in denen die drei erstgenannten Arten der Erze allein auftreten und solche, welche sich durch das Vorkommen der 4. Art der Erze auszeichnen. Zur 1. Gruppe gehören 1. Bihain im Kreise Bastogne der Provinz Luxemburg. In der Schieferzersetzungszone finden sich mächtige Rinden, dünne Lagen und Nester von stückigem Erz mit erdigem Bruch. Relativ mächtige Erzanreicherungen sind dort entstanden, wo Oberflächenwässer auf einer zertrümmerten Quarzlage leichter eindringen konnten. Sie treten gangförmig im Hangenden der Quarzlage auf. 2. Malempré im Kreise Marche der Provinz Luxemburg. Es liegt ein typischer Fall eines eisen- und manganreichen eisernen Hutes von Schiefergesteinen vor. Im stark verlehnten Schiefer liegen Nester und Trümmer oft sehr reinen, schwarzen Erzes mit erdigem Bruche, das öfter Glaskopfstruktur zeigt. Die frühere Schiefernatur des Gesteines ist nur selten zu erkennen und die Umlagerung des ursprünglichen Mangangehaltes ist eine völlig gesetzlose. Zur 2. Gruppe der Mangan-Bändererze gehört 1. Lierneux. Das Erz bildet im zersetzten Schiefer dünne Lagen von einigen Zentimetern Mächtigkeit und unregelmäßige Trümmer. Die Wechsellagerung von Schiefer und Erz ist teilweise eine sehr unregelmäßige. Das Erz enthält 7,10—16,93% Fe, 24,14—29,49% Mn, 21,55% SiO₂ und 0,44% P. 2. Arbretofaime im Kreise Bastogne der Provinz Luxemburg, ostnordöstlich von Malempré. 3. Lagerstätten im Liennetal, z. B. Staumont westlich von Rahier. Dort fand sich ein $\frac{3}{4}$ m mächtiges Erzlager, das von mehreren schwachen Bänken begleitet war und mit Schiefer und Quarzphyllit wechsellagert. In der Tiefe ging das Lager in Mangancarbonat über.

Das Mangan-Eisenerzlager von *Macskamező in Siebenbürgen* wurde nach anderen eingehend von F. Kossmat und C. v. John¹⁾ und dann in neuester Zeit von H. Quiring²⁾ beschrieben, dessen Ausführungen, im wesentlichen auf F. Kossmat fußend, eine sehr eingehende Darstellung auch des Genetischen der Lagerstätte gegeben haben. Dieses Erzlager setzt in kristallinen Schiefern des Prelukagebirges auf.

F. Kossmat, von dem der geologische Teil der eben erwähnten Arbeit stammt, während C. v. John den chemisch-mineralogischen Teil bearbeitet hat,

¹⁾ F. Kossmat u. C. v. John, Z. prakt. Geol. 13, 305 (1905).

²⁾ H. Quiring, ebenda 27, 133 (1919).

fand keinen Anhaltspunkt für eine epigenetische Entstehung. Der begleitende Kalkzug zeigt keine Spur einer umwandelnden Einwirkung. F. Kossmat spricht sich daher für die Annahme aus, daß ein Sedimentärgebilde vorliegt, das gleichzeitig mit der Metamorphose der einschließenden Schichten die Beschaffenheit kristallinischer Lagermassen erhielt und später unter dem Einfluß der Atmosphärien und Tageswässer oxydierende Umwandlung durchmachte, die zur Bildung der Braunstein-Limoniterzstöcke führte; also Ablagerung, Regionalmetamorphose, sekundäre Umwandlung.

H. Quiring schließt sich dieser Vorstellung an und gibt die folgende Geschichte der Lagerstätte:

1. Ablagerung mangan- und eisenhaltiger Sedimente gleichzeitig mit wahrscheinlich paläozoischen Gesteinen.

2. Faltung: regionalmetamorphe Umwandlung des Nebengesteines zu Glimmerschiefer und Hornblendeschiefer und des Erzsedimentes zum kristallinen Erzlager. Dabei entstanden Kieselmanganerze, Manganspat und Magnetit.

3. Ablagerung mesozoischer Schichten.

4. Hebung des Gebirges über den Meeresspiegel; Abtragung der mesozoischen Sedimente und Entstehung der Rumpfoberfläche.

5. Hydrometamorphe Umwandlung des am Tage liegenden Erzkörpers durch subaerische hydrolytische Verwitterung. In dieser Phase bildeten sich die hydratischen und oxydischen Erze der Oxydationszone.

6. Nun erfolgt Senkung unter den Meeresspiegel. Überlagerung der Schichtköpfe des Glimmerschiefers und des Ausgehenden des Erzlagers durch eocäne, oligocäne und neogene Sedimente.

7. Hebung über den Meeresspiegel, Schollenbildung und Schollenverschiebung; dadurch wird der Kern des Prelukagebirges relativ am höchsten gehoben.

8. Abtragung der tertiären Decke. Langsame Weiteroxydation des Erzkörpers. Einschneiden der jungen Täler in die primäre Zone, rascher voranschreitend als der Oxydationsvorgang.

Hauptvorkommen sind das von Kisbánya, Istvanbánya und Bortabánya. Sie gehören aber einem Manganeisenerzlager an, das dem steilstehenden Glimmerschiefer konkordant eingelagert ist, die Trennung ist wahrscheinlich durch tektonische Ursachen zu erklären. Die Zusammensetzung des primären Erzes ist nicht einheitlich. Die kristalline Lagermasse enthält neben kompakten Stöcken, Linsen, Lagern von Manganspat und Magnetit auch mit dem Lagergesteine eng verwachsen Rhodonit, Knebelit, Dannemorit und Spessartin, die C. v. John mineralogisch und chemisch untersucht hat. Apatit kommt in dem Gemenge primärer, manganhaltiger Mineralien, auf das sich Anal. 1, S. 944, bezieht, in wechselnden Mengen in mikroskopisch feinen Lagen vor, woraus sich der verhältnismäßig hohe Phosphorgehalt des primären und des oxydierten Erzes erklärt und die Unmöglichkeit, durch Aufbereitung den Phosphorgehalt des Roherzes herabzusetzen. Aber auch in der primären Zone sind Klüfte und Hohlräume vielfach mit oxydischen Erzen ausgefüllt. Auch die Oberfläche in der Lagermasse schwimmender Carbonat- oder Silicatblöcke ist von tiefblauschwarzem Psilomelan überzogen. Der Oxydationsprozeß greift also in die tieferen Zonen über und diese Oxyde sind wohl durch Deszension von der Oxydationszone in die primäre Zone überführt und dort zum Absatz gebracht worden.

Die Oxydationszone umfaßt die über 440—450 m Meereshöhe liegenden Teile der Lagerstätte und enthält fast nur umgewandelte Erze: dichter Psilomelan und Manganit, dichter und kristallisierter Pyrolusit, dichter und mulmiger Limonit. Diese Erze sind aus Verwitterung des Manganspates und Kieselmanganerzes entstanden, die silicatischen Lagergesteine, gemeine Hornblende, Glimmerschiefer sind in der Oxydationszone im ganzen unverändert geblieben. Über die chemische Zusammensetzung der Erze dieser Zone unterrichten die folgenden Analysen.

Erze von Macskamezö.

a) Aus der primären Zone.

	1.	2.	3.	4.	5.
Na ₂ O . . .	0,16	0,04	0,20	—	—
K ₂ O . . .	0,12	0,03	0,15	—	—
MgO . . .	1,03	1,43	2,46	0,62	0,62
CaO . . .	7,06	0,44	7,50	5,86	6,12
MnO . . .	18,04	1,61	19,65	—	—
FeO . . .	32,64	3,79	36,43	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,24	0,08	0,32	0,36	0,20
Fe ₂ O ₃ . . .	—	0,16	0,16	—	—
Mn ₃ O ₄ . . .	—	—	—	28,54	36,08
Fe ₃ O ₄ . . .	—	—	—	47,57	39,10
SiO ₂ . . .	21,05 ²⁾	7,36	28,41	12,07	13,26
Cl . . .	0,12	—	0,12	—	—
S . . .	0,12	—	0,12	—	—
P ₂ O ₅ . . .	5,16	—	5,16	3,98	3,76
Unlöslich ¹⁾	14,85	—	—	—	—
	100,59	14,94	100,68	99,00	99,14

1. Probe der silicatischen Lagermassen vom Kopatakagraben, granatfrei, bestehend aus Knebelit, Dannemorit, Apatit, Magnetit Pyrit; anal. C. v. John, Z. prakt. Geol. 13, 319 (1905).

2. Der unlösliche Anteil dieser Probe.

3. Gesamtzusammensetzung dieser Probe.

4. u. 5. Magnetitreiche Lagermassen vom Frinturatagbau; anal. wie oben.

	6.	7.	8.
MgO . . .	2,63	—	—
CaO . . .	4,45	—	—
BaO . . .	Spur	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	0,49	—	—
Mn . . .	32,87	25,85	23,53
Fe . . .	9,60	17,33	34,06
SiO ₂ . . .	6,90	14,35	—
P . . .	0,30	0,64	1,28
S . . .	Spur	—	—
H ₂ O . . .	—	2,40	—

¹⁾ In HCl nach Behandlung mit Na₂CO₃ unlöslicher Teil. Alle Werte, außer dem Unlöslichen, ergaben den in HCl löslichen Anteil.

²⁾ Lösliche SiO₂.

6. Durchschnittsanalyse aus dem Jahre 1917; anal. H. Quiring, Z. prakt. Geol. 27, 138 (1919).

7. Durchschnittsanalyse aus dem Jahre 1918; anal. wie oben.

8. Durchschnittsanalyse aus dem gleichen Jahre, vom Borta Förderstollen; anal. wie oben.

b) Aus der Oxydationszone.

	9.	10.	11.	12.
MgO	1,53	0,14	1,67	0,36
CaO	5,87	1,20	1,14	1,40
CuO	0,047	—	—	—
Al ₂ O ₃	4,78	—	—	—
Mn ₂ O ₃	5,00	—	—	—
Fe ₂ O ₃	16,14	17,80	12,08	12,90
Mn ₃ O ₄	—	6,59	9,51	6,54
MnO ₂	40,90	72,29	70,23	76,66
SiO ₂	13,66	—	—	—
P ₂ O ₅	2,22	0,62	0,078	—
SO ₂	0,12	—	—	—
S	—	0,016	0,02	—
H ₂ O	} 9,43	0,42	nicht best.	1,20
CO ₂		—	—	—
Unlöslich. . . .	—	0,46	1,26	1,54
Mn.	(29,34)	(50,39)	(50,98)	(52,95)
	99,697	99,536	95,988	100,60

9. Zum Vergleich angeführt, Erz vom Nicolausstollen am Wanzovc bei Eisnern in Krain; anal. Generalprobieramt, Wien 1872 nach F. Kossmat, Z. prakt. Geol. 13, 315 (1905).

10.—12. Braunstein zusammen mit Limonit; anal. C. v. John, wie Anal. 6. Vgl. auch die beiden an reinem Pyrolusit ausgeführten Analysen 52 und 53 auf S. 860.

	13.	14.	15.
MgO	—	0,64	—
CaO	—	1,98	—
BaO	—	0,32	—
Al ₂ O ₃	1,53	1,23	—
Mn	24,40	24,46	24,0
Fe	23,65	21,79	22,64
SiO ₂	15,3	13,92	—
P	0,81	0,74	0,83
S	0,082	Spur	—
H ₂ O	—	—	9,4
Rückstand	—	—	18,98

13. Erz des Jahres 1916; anal. H. Quiring, wie Anal. 6.

14. Durchschnittswert aus 3 Analysen, aus dem Jahre 1917; anal. wie oben.

15. Probeladung aus dem Jahre 1918; anal. wie oben.

Ähnliche Verhältnisse zeigt das Vorkommen von Mangan bei *Arschitsa (Jahnberg)* in der Bukowina.

Das tertiäre Manganerzlager von *Kissóc* am Nordrande der niederen Tatra im alttertiären Flyschgebiet ist nach H. Quiring¹⁾ als syngenetisches Lager

¹⁾ H. Quiring, Z. prakt. Geol. 28, 117 (1920).

anzusehen und ist nach dem Absatz des Liegenden und vor dem des hangenden tertiären Nebengesteines abgelagert worden. Das Erz ist als ein Manganschiefer zu bezeichnen mit hohem Gehalt an Kieselsäure und an Cu- und Mg-Carbonat; das Mangan ist als Oxyd im Schiefer enthalten.

Eine Analyse des unverwitterten Roherzes ergab folgende Zusammensetzung:

MgO	2,76	
CaO	6,71	
Al ₂ O ₃	3,27	
Fe ₂ O ₃	4,10	
MnO ₂	31,96	(Mn = 20,20%)
Cu	Spur	
SiO ₂	16,64	
P	0,13	
S	0,36	
CO ₂ + hydrat. H ₂ O . .	20,63	
Hygroskop. H ₂ O . . .	10,00	

Das Erz ist gebankt und geschichtet. Der Mangangehalt zeigt große Schwankungen. Bestimmungen, die von Bank zu Bank durchgeführt wurden, ergaben 9,7 bis 30,9% Mn. Nur in der Nähe des Ausgehenden ist der Manganschiefer in Psilomelan umgewandelt. Nach H. Quiring entstammen die Manganoxyle älteren erodierten Manganerzvorkommen der südlich anstoßenden niederen Tatra. Er betrachtet die Erzlager von Kissóc als alttertiäre Manganseifen. Spätere sekundäre Umwandlung, Anreicherung unter Bildung von Gelerzen ist nur dort erfolgt, wo das Erz längere Zeit nahe der Oberfläche lag, aber auch dort schritt die Umwandlung nur sehr langsam vor.

Die Eisen-Manganvorkommen im *Offenbánya-Szolcsvaer Gebirge* in Siebenbürgen (heutiges Rumänien) sind nach W. Schöppe¹⁾ konkordant kristallinen Schiefeln eingeschaltet. Das Nebengestein bilden teils Glimmerschiefer, teils Quarzite. Unter den Lagerstätten von Szolcsva gibt es Roteisen- und Magnetit-Manganerzlager. In den letzteren überwiegen die Manganerze; sie sind in der Hauptmenge Pyrolusit, der aus Braunit und Hausmannit hervorgegangen ist; als Kluftausfüllungen gesellt sich Wad hinzu. Der Eisengehalt ist durch Magnetit bedingt, der oberflächlich zu Limonit oxydiert ist. Das Durchschnittsverhältnis für die Erzvorkommen ergibt 59 Fe : 100 Mn; die Erze sind reich an Phosphorsäure (0,35—1,7% P), bedingt durch Apatitgehalt der Erze. Auch der S-Gehalt ist nicht gering (0,03—0,78% S). Bei Ovizestie besteht die Lagermasse aus Granat (Melanit und Spessartin) in einem Zement von Magnetit. Manganerze kommen auch in der Nähe der Offenbányer Goldbergbaue vor. Ein Teil von ihnen stellt nach Grimm²⁾ Hohlräume in umgewandelten Eisen-Mangan-Carbonatgesteinen dar. Die Erzstöcke enthalten Manganoxyle, Kieselmangan, Quarz, Carbonate und Sulfide (Blende, Pyrit, Galenit, etwas Antimonit und Fahlerz). Die Entstehungsgeschichte dieser Lagerstätten, bis sie die Form erhielten, in denen sie uns heute entgegentreten, hat W. Schöppe eingehend erörtert. Eisen-Manganabsätze unbekannter Herkunft entstanden wechsellagernd mit wahrscheinlich altpaläozoischen Sedimenten. Vielleicht sind sie ähnlich wie rezente Konkretionen am Meeresboden ent-

¹⁾ W. Schöppe, Z. prakt. Geol. **18**, 307 (1910).

²⁾ Grimm, Bg.- u. hütt. Jb. d. k. k. Bergakad. Wien 1867 (zit. nach W. Schöppe).

standen. Das Auftreten von Rhodonit in den tieferen Partien dieser Lagerstätten spricht dafür, daß die ursprüngliche Ausbildung der Erze silicatischer Natur war. Sie wurden dann von jüngeren Sedimenten überlagert. Das gesamte kristalline Gebirge wurde dann in drei aufeinanderfolgenden Perioden dynamisch beeinflußt. Zuerst im Carbon im Zusammenhang mit der Intrusion von Graniten (Szamosgranit), bei der die Erzlager der Regionalmetamorphose unterlagen; damit wurde die Ausbildung der kristallinen Schiefer beendet. In der Lagerstätte trat Schieferung und Bankung ein. Nun drangen Massen vom dazitisch-andesitischen Magma, wahrscheinlich in der Miocänzeit empor und es erfolgte kontaktmetamorphe Einwirkung auf die Erze, die in höhere Oxyde übergeführt wurden, ferner die Entstehung der Kontaktmineralien, die in großer Zahl in diesen Lagerstätten auftreten, die Bildung der Skarnberge aus unreinen Kalk-Dolomitgesteinen. Also nur Umlagerung vorherbestandener Erzmassen, keinerlei Erzzufuhr. Zum Schlusse erfolgt dann die Umwandlung durch Einwirkung der Atmosphärien.

Bei *Nagyvázsony* und *Urkut*, 25 km nördl. des Plattensees in Ungarn wurden Manganerze, die nach V. Meinhardt¹⁾ in zweierlei Ablagerungen auftreten, bekannt. Auf den das Grundgebirge bildenden Liaskalk folgen untere und obere Kreideablagerungen, letztere mit Kohlenflözen, die von Eozän bedeckt sind. Die eine Art der Ablagerung ist primär, liegt auf rotem Liaskalk, während Mergelschichten das Hangende bilden. Mächtiger ist die sekundäre Ablagerung, die Taschen mit lehmigem Nebengestein vermischt, im Liaskalk bildet. Die Erze sind nierenförmiger Psilomelan, meist mit Pyrolusitkristallen im Inneren. Von den gewonnenen Erzsorten besteht

	die 1. Sorte aus:	die 2. Sorte aus:
Mn	45—52%	35—37,5%
Fe	2—4	11—20
SiO ₂	2—7	5—8
MgO	1,7—1,8	1,8—1,9
P	0,21	0,18
As, S, Cu, Zn	Spuren	—
Glühverlust	10,5	12,30

W. Meinhardt glaubt, daß die primären Erze durch metasomatische Verdrängung im Liaskalk entstanden sind.

Die *schwedischen* Manganerzlagerstätten sind berühmt geworden durch ihren Mineralreichtum, der in dieser Art nicht mehr seines gleichen hat. Als Lagerstätten haben sie große Ähnlichkeit mit den Magnetitlagerstätten von Nordmarken, die auch im Zusammenvorkommen mit oxydischen Eisenerzen zum Ausdruck kommt. Es sind die Vorkommen von Pajsberg, Långban, Harstigen, Jakobsberg, Kittelen (Nordmark im Wermland) und Sjögrufvan in Örebro. Diese Erze liegen in Kalksteinen und vor allem Dolomiten, die Zonen in Granuliten bilden. Die Erze von Pajsberg stehen im innigen Zusammenhang mit einem Lager von Magnetit-Hämatit. Die Manganerze sind in erster Linie Hausmannit neben Manganspat. Ebenso herrscht auf Sjögrufvan am Halftronsee Hausmannit und Braunit vor. Die reichsten Gruben sind die von Långban im Wermlande. Auch hier liegen die Erze im Dolomit und sind vorwiegend Hausmannit, daneben Braunit. Stets beobachtet man in allen

¹⁾ W. Meinhardt, Stahl u. Eisen 41, 1117 (1921).

diesen Vorkommen Skarnbildung. An Mineralien fand man folgende: Adelit, Allaktit, Aphrodit, Antophyllit, Aragonit, Asbest, Astochit, Atopyt, Barylit, Barysilit, Barytocalcit, Berzeliit, gediegen Blei, Braunit, Bustamit, Celsian, Diopsid, Ekdemit, Ganomalit, Gillingit, Hausmannit, Hedyphan, Hisingerit, Hyalotekit, Hydrocerusit, Hydrotephroit, Jacobsit, Jaspis, Karyinit, Kataspilit, Kentrolith, Lamprophan, Långbanit, Manganepidot, Manganit, Manganophyll, Manganosit, Mangan-spat, Manganvesuvian, Melanotekit, Mimetesit, Monimolit, Neotokit, Orthit, Pekto-lith, Periklas, Pinakolith, Pyroaurit, Pyrochroit, Pyrophanit, Rhodonit, Richterit, Rosenquarz, Scheelit, Schefferit, Tephroit, Trimerit u. a. m.

Die Genesis¹⁾ dieser Vorkommen ist noch ziemlich unklar. Man hat sie zuerst als Sedimente angesehen. Das gemeinsame Vorkommen mit den Eisenerzen legt eine gemeinsame Entstehung nahe. Später hat man sich eher²⁾ für die epigenetische Natur dieser Vorkommen ausgesprochen, ohne zu ganz klaren Vorstellungen zu kommen. Daß sie in enger Beziehung mit den Eisenkontakt-lagerstätten Mittelschwedens stehen, scheint keinem Zweifel zu unterliegen. In Parallele mit den Eisenerzvorkommen von Vaskö im Banat³⁾ und Pitkärenta bzw. Tannemora hat man sie als kontaktmetamorphe Bildungen (kontaktmeta-somatisch) erklärt.⁴⁾

Nach J. H. L. Vogt⁵⁾ kann man zu Långban, Pajsberg, Jakobsberg, Kittelen und Sjögrufvan in Schweden eine sehr deutliche Trennung zwischen Eisen und Mangan feststellen. J. H. L. Vogt tritt in dieser Arbeit und in einer früheren⁶⁾ für die metasomatische Natur dieser Lagerstätten ein. Die im Dolomit auftretenden Erze sind Eisenglanz (mit Eisenkiesel), Magnetit und Braunit, Hausmannit neben Mangansilicaten (Schefferit, Tephroit, Richterit, Rhodonit). Einige Analysen⁷⁾ mögen die chemische Natur der Erze erläutern.

1. Eisenerze (Anal. 1—4).

	1.	2.	3.	4.
MgO	0,76	3,07	5,43	4,65
CaO	1,09	7,09	8,40	8,39
MnO	0,80	1,98	1,08	1,01
Al ₂ O ₃	0,35	1,06	1,33	1,74
Fe ₂ O ₃	79,18	12,29	12,40	46,81
Fe ₃ O ₄	9,60	62,16	22,33	15,99
SiO ₂	7,44	12,65	15,60	17,88
P ₂ O ₅	0,028	0,025	0,029	0,029
S	0,009	0,015	0,026	Spuren
Glühverlust . .	0,34	—	3,32	4,40
	99,60	100,34	99,95	100,90
Fe	62,38	53,6	45,85	44,35

¹⁾ Ältere Literatur siehe bei A. W. Stelzner-A. Bergeat: Die Erzlagenstätten I, 240 (1904—06). Hauptsächlich die Arbeiten von L. Igelström und A. Sjögren.

²⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 1900, 371.

³⁾ A. E. Törnebohm, Geol. För. Förh. 13 (1891). — H. Sjögren, ebenda 7 (1885); JB. geol. R.A. 36 (1886).

⁴⁾ F. Beyschlag, P. Krusch, J. H. L. Vogt, l. c. 1, 426.

⁵⁾ J. H. L. Vogt, Z. prakt. Geol. 14, 228 (1906).

⁶⁾ Derselbe, ebenda 8, 371 (1900).

⁷⁾ H. V. Tiberg im Katalog zu Mellersta Sveriges Grufutställning auf der Ausstellung zu Stockholm 1897 nach J. H. L. Vogt, Zitat 5.

2. Manganerze (Anal. 5—10).

	5.	6.	7.	8.	9.	10.
MgO	5,56	4,50	6,78	2,32	3,14	—
CaO	9,18	10,90	18,61	3,80	4,24	—
MnO	—	17,04 ¹⁾	—	0,36	—	—
FeO	—	—	—	0,22	—	—
BaO	2,81	2,36	—	1,18	—	—
PbO	0,06	1,47	—	0,87	—	—
Al ₂ O ₃	—	Spuren	0,55	0,43	0,50	—
Fe ₂ O ₃	1,44	1,54	2,26	—	4,75	—
Fe ₃ O ₄	—	—	—	3,71	—	—
Mn ₃ O ₄	65,62	—	44,81	76,25	75,80	56,07
SiO ₂	1,68	12,84	8,51	6,19	7,70	4,20
P ₂ O ₅	—	0,087	0,026	—	—	—
As ₂ O ₅	—	—	—	0,55	—	—
SO ₃	—	—	—	0,23	—	—
S	—	—	0,007	—	—	—
Glühverlust . . .	14,30	7,60	19,10	3,65	4,00	—
FeCO ₃	—	—	—	—	—	4,19
CaCO ₃	—	—	—	—	—	11,10
MgCO ₃	—	—	—	—	—	23,80
	100,65	99,70	100,65	99,76	100,13	99,36
Mn	47,28	41,36	32,29	54,94	54,6	40,4

5. Hausmanniterz, sog. Stofferz.
 6. Prima Manganerz.
 7. Sekunda Manganerz.
 8. u. 9. Aufbereitetes (gewaschenes) Braunsteinerz.
 10. Prima Hausmanniterz.

Das Vorkommen eines manganreichen *See-Erzes* beschrieb J. H. L. Vogt²⁾ von Storsjöen im südlichen Norwegen 70 km nordöstl. von Kristiania. Die Erze treten in Tiefen zwischen $\frac{1}{2}$ und 7 m, sehr selten nur tiefer, auf. Die Erze, die ein Gesamtareal von etwa 46 qkm bedecken, wobei allerdings die Mächtigkeit gering ist, sind in dem kurzen Zeitraum nach der Eiszeit gebildet worden. Die Erze, die aus kleinen Kügelchen bestehen (Erbsenerz) enthalten bei 38—40% Fe nur 0,75 bis 2% Mn. Daneben erscheint aber auch eine lockere Art des Erzes, die mehr Mn als Fe enthält, bis zum Verhältnis 4 Mn : 1 Fe neben viel gelatinöser SiO₂. J. H. L. Vogt beschreibt Konglomerate, in denen die Mn-armen Erze durch Mn-reiches zusammengekittet werden, so daß auf getrennte Abscheidung der Mn-reichen und Mn-armen See-Erze geschlossen werden muß. Im Durchschnitt enthalten die Ablagerungen in Storsjöen 1 Mn : 10 Fe. Da die Gesteine nur 1 Mn : 60 Fe enthalten, muß eine Anreicherung von Mn in den See-Erzen stattgefunden haben. Darin er-

¹⁾ 17,04 O + 41,36 Mn.

²⁾ J. H. L. Vogt, Norges Geol. Unders. Aarbok for 1915; N. JB. Min. etc. 1923, II, 36.

blickt J. H. L. Vogt eine Stütze für seine Ansicht, daß bei der Verwitterung Mn relativ leichter als Fe in Lösung geht.

Im Gebiet von Las Cabesses im Département *de l'Ariège* liegen Carbonate im Kalk, die am Ausgehenden oxydiert sind. Nach F. Klockmann¹⁾ handelt es sich um keine metasomatische Verdrängung des Kalkes durch Manganlösungen, sondern der Mangangehalt war im Kalk primär vorhanden, bei der Sedimentation sonderte sich der durch die ganze Masse in geringer Menge vorhandene Mangangehalt von vornherein aus und lokalisierte sich zu den jetzt vorliegenden Massen in Linsenform.

Recht fraglicher Entstehung, nach Hoyer,²⁾ sind die Manganerzlager im *Huelva*-Gebiet in Spanien. Es sind mehrere hundert Vorkommen³⁻⁷⁾ bekannt geworden, die auf dem Südabhange der Sierra Morena in demselben Gebiet, wie die Kieslager des Rio Tinto-Typus auftreten, mit denen sie in Form und Auftreten große Ähnlichkeit zeigen. Die Erze bilden konkordante Einlagerungen in Linsenform in Tonschiefern und Porphyroiden. Die Linsen erreichen meist keine bedeutenden Ausdehnungen. Die Erze sind teils gebänderte dichte, teils massig struierte carbonatisch-silicatische Manganerze mit Eisenkiesel und Hornstein. An der Oberfläche sind sie oxydiert und es treten Psilomelan und Pyrolusit auf. Die Erzmassen finden sich in Schichten, die zum Kulm gehören. Sie sind nämlich eng an das Verbreitungsgebiet der Eruptivgesteine gebunden. Es gibt dort basische und saure, effusive und intrusive Gesteine. Hoyer nimmt Beziehungen zu den effusiven Diabasen an. Namentlich das Vorkommen von feinkörnigem Granat und die Lagerungsverhältnisse läßt tektonische Einwirkung erkennen.

Der Mineralbestand ist innerhalb desselben Lagers oft starken Schwankungen unterworfen. Die Hauptminerale sind Manganspat und Rhodonit, neben dem Granat vorkommt, und der SiO₂-Gehalt ist meist hoch. Meist sind die Erze gebändert durch den Wechsel in der mineralischen Zusammensetzung der einzelnen Schichten; sie sind dann stets sehr feinkörnig. Die grobspätig struierten Massen, die erhebliche Größe erreichen können und wegen der Reinheit Bedeutung besitzen, sind auf Grund von Einzelbeobachtungen nach Hoyer durch Umkristallisation (Sammelkristallisation) aus den Bändererzen entstanden. Der Pyrolusit, in strahliger und dichter Abart, große Massen von Psilomelan waren die Erze der Oxydationszone, die oft recht große Hohlräume auskleideten. Selten waren Manganit und Wad. Der Übergang der schon 1910 fast abgebauten Oxydationszone in die primäre ist nicht scharf. In der Übergangszone finden sich amorphe, wasserhaltige Mangansilicate in geringer Menge (Stratopeit, Penwithit, Wittingit, Neotokit) auch Manganblende ist gefunden worden. Nachstehend eine Zusammenstellung technischer Analysen.

¹⁾ F. Klockmann, Z. prakt. Geol. 8, 265 (1900).

²⁾ Hoyer, ebenda 19, 407 (1911).

³⁾ J. Bellinger, Das Berg- u. Hüttenwesen in Nassau I, 290 (1865).

⁴⁾ F. Römer, N. JB. Min. etc. 1873, 256.

⁵⁾ Gonzalo y Tarín, Memoria de la Comision del Mape Geologico de España 1886/88, Mangan Bd. II, 221 und 524.

⁶⁾ K. Doetsch, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen 1902.

⁷⁾ J. Hereza, Rivista Mineraria 1902.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
MgO	1,20	2,45	0,51	4,69	—	—
CaO	4,80	3,40	2,87	2,35	—	—
BaO	—	Spur	—	—	—	—
FeO	1,42	3,12	1,35	—	—	—
Al ₂ O ₃	1,91	1,37	0,35	2,23	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	1,95	4,10	—	—
Mn ₂ O ₃	53,14	55,72	49,48	38,35	—	—
Mn	(40,93)	(44,83)	(38,33)	(31,3)	39,65	44,40
MnO ₂	—	2,63	—	—	—	—
SiO ₂	10,69	13,85	10,85	27,25	21,68	20,80
CO ₂	25,61	15,67	29,88	19,18	—	—
P ₂ O ₅	—	—	0,22	—	—	—
P	—	0,075	—	0,08	0,09	0,15
As ₂ O ₅	—	0,02	0,03	—	—	—
SO ₃	0,39	—	—	—	—	—
S	—	—	0,60	0,13	—	—
H ₂ O	1,32	—	1,54	1,03	—	—
Glühverlust	—	—	—	—	16,00	8,80
Zn	—	—	Spur	—	—	—
Cu	—	—	0,02	—	—	—
	100,83	98,305	99,65	99,39	—	—

1. Schiffsladung Carbonaterz I. Klasse von Ysabel; anal. K. Doetsch, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen 1902.
2. Schiffsladung carbonatisch oxydischer Erze von Ysabel; anal. wie oben.
3. Schiffsladung Carbonaterz II. Klasse von Resucitade; anal. wie oben.
4. Armes Erz von St. Domingo; anal. wie oben.
5. u. 6. Silicaterz; nach Mining Journal, April—Juni 1910.

	7.	8.	9.	10.	11.
MgO	Spur	—	—	—	—
CaO	1,17	—	—	—	—
BaO	—	—	—	8,6	3,0
Al ₂ O ₃	2,30	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	3,52	0,5	1,0	4,0	1,5
Mn	51,10	(61,9)	(61,26)	—	—
MnO ₂	—	97,9	96,9	72,9	29,0
SiO ₂	20,25	—	1,0	9,0	63,0
CO ₂	1,50	—	—	—	—
P	0,036	—	—	—	—
As ₂ O ₅	0,028	—	—	—	—
H ₂ O	—	1,0	0,5	3,0	2,1
Glühverl.	—	0,6	0,6	2,5	1,4
Cu	Spur	—	—	—	—
	99,724	—	—	—	—

7. Erz von Sta. Agueda; anal. K. Doetsch, l. c.
8. u. 9. Pyrolusit; anal. J. Gonzalo y Tarin, l. c., Bd. II, S. 561, 562.
10. Psilomelan; wie oben, S. 563.
11. Psilomelan mit Quarz; wie oben, S. 563.

	12.	13.	14.	15.
BaO	—	—	—	10,40
Fe ₂ O ₃	—	—	1,70	3,50
Fe	32,00	6,21	—	—
Mn	17,3	50,33	(53,23)	—
MnO ₂	—	—	84,20	77,40
SiO ₂	—	—	Spur	3,00
P	0,06	} 0,269	—	—
S	0,103			
H ₂ O	—	—	13,40	4,00
Glühverlust	—	—	0,70	1,30
Unlöslich	17,45	4,8	—	—

12. u. 13. Eisenmanganerze; anal. J. Gonzalo y Tarin, l. c. S. 564.
14. u. 15. Psilomelan; wie oben, S. 566.

Die Entstehung dieser Lagerstätten ist nach Hoyer zweifelhaft. Man hat (Bellinger und K. Doetsch) an Lateralsekretion aus den schwach manganhaltigen Tonschiefern durch Schwefelsäure gedacht, die durch die Zersetzung des Pyrites entsteht. So soll sich Rhodonit gebildet haben; der Manganspat sei entstanden durch Einwirkung auf etwa vorhanden gewesene Kalklinen. J. Gonzalo y Tarin und Hereza bringen den Manganerzgehalt mit dem Eruptivgestein in Zusammenhang. Ersterer führt die Huelva-Erzlagerstätten auf thermomineralische Nachwirkungen der von ihm für mesozoisch gehaltenen ophitischen Diabase zurück. Hoyer hält Bildung durch Sedimentation für möglich. Er hält es für wahrscheinlich, daß Erz und Kieselsäure nahe bei der Austrittsstelle der Lösungen sich in beckenartigen Vertiefungen des Meeresbodens abgesetzt haben, oder um Zentren, bei denen die Ausscheidung begonnen hatte. Zuerst habe sich Eisenkiesel als gallertige Masse, die später durch Gebirgsdruck feinkristallin geworden sei, abgesetzt. Mn-Carbonat und Rhodonit haben sich als solche abgesetzt. Gelegentliche Verkieselung des Schiefers am Kontakt mit dem Eisenkiesel, Übergänge zwischen Schiefer und Erz, parallel eingelagerte Glimmerblättchen im Erz könnten nach Hoyer darauf hindeuten, daß klastisches Material und Erz gleichzeitig abgesetzt wurde. Für sicher epigenetisch dagegen wird von Hoyer der Granat als unter dem Einfluß des Gebirgsdruckes wahrscheinlich zur Zeit der Schichtenfaltung nach dem Volumgesetz entstanden, gehalten. Doch hält Hoyer auf Grund seiner Untersuchungen die syngenetische Natur dieser Lagerstätten keineswegs für sicher.

J. H. L. Vogt und P. Krusch¹⁾ haben, gelegentlich eines Besuches einiger dieser Lagerstätten, eher den Eindruck einer epigenetischen Entstehung erhalten.

Die Manganerze — hauptsächlich Psilomelan — von *Ciudad Real* (173 km südlich von Madrid) wurden zuerst von L. de Launay²⁾ und dann von

¹⁾ J. H. L. Vogt u. P. Krusch, Die Lagerstätten d. nutzbaren Mineralien und Gesteine II, 1913, 600.

²⁾ Fuchs et L. de Launay; *Traité des gites minéraux et métallifères*, Paris II, 23 (1893); *Z. prakt. Geol.* 15, 201 (1907).

R. Michael¹⁾ beschrieben. Nach letzterem hängen sie mit Basalt zusammen, dessen unzersetzte Stücke mit dem Manganerz vergesellschaftet auftreten. Näher zum Basalt überwiegen Eisenerze, weiter entfernt liegen unter rötlichem Lehm die Manganerze wechsellagernd mit von Manganerzschüden und Tuffstücken durchsetztem Lehm in horizontaler Lagerung. Nach R. Michael¹⁾ ist das Erz durch Zersetzung aus dem Basalt und Tuff entstanden und eine fluviatile Ablagerung. R. Michael vergleicht diese Vorkommen mit den Limonitlagerstätten des Vogelsberges (vgl. S. 751). R. Krusch, J. H. L. Vogt und F. Beyschlag²⁾ sprechen sich für eine primäre Ablagerung aus, bei denen, wie es J. H. L. Vogt für andere Mn-Lagerstätten (siehe im vorstehenden) angenommen hat, zuerst Eisen und dann erst in größeren Mengen Manganverbindungen ausgefällt worden sind.

Nach den Analysen, die R. Michael in Maximal- und Minimalwerten angibt, enthält das Erz 36—54% Mn, 3—4% Fe, 2—6% SiO₂ und 0,09 bis 0,27% P und stets einen Kobaltgehalt von 0,14—37%.

Über Manganerzvorkommen am *Balkan* hat E. Kepler³⁾ berichtet. Vorkommen in Macedonien. In kretazischen Kalken kommen beim Dorfe Karaš, 12 km nordnordöstlich vom Bahnhofe Vucitra bei Mitrovitza schwammige, poröskavernöse Mangan-Eisenoxyde vor, die sedimentären Ursprungs sein dürften. Eisenhaltiger Manganit findet sich bei Maglisch im Kopaonikgebirge nördlich von Raschka an den Westabhängen des Ibargebirges. Nördlich der Stadt Kavalla am Ägäischen Meere kommt poröses Manganerz als Nester und beinahe wurzelartig auslaufende Stöcke in Marmor vor, der mit Tonschiefer wechsellagernd über Granit aufliegt. Das Erz hat eine Dichte von 2,5—3 und enthält 30% Mn und 22—30% Fe. Bei Graborica an der Donau im großen Donaubogen flußabwärts des Eisernen Tores kommen 30—40% ige oxydische Erze im Kalk vor. In Bulgarien, nordwestlich des Dorfes Pascharevo, 18 km nordwestlich Sofia, findet sich oxydisches Manganerz mit 32—45% Mn in flözartiger Ablagerung von sedimentärem Ursprung. Die sedimentäre Ablagerung der Erze auf den Kreidekalken erfolgte später als die Sedimentation der Kalke, aber vor dem Durchbruch junger Eruptivgesteine, die das Lager schwach auferichtet haben. Minderwertiges Erz mit 25—28% Mn tertiären Alters in ziemlicher Ausdehnung kommt 12 km nordwestlich der Hafenstadt Varna am Schwarzen Meer vor.

Ein lokales Polianitvorkommen ohne wirtschaftliche Bedeutung ist bei Enuiva-Mogilla bei Jamboli in *Bulgarien* durch G. Schmid⁴⁾ bekannt geworden. In einem jungen Eruptivgestein, das der bulgarische Geologe Bontscheff für Quarzporphyr hält, ist eine Schichtenfolge von Sedimenten (der Kreide?), die aus mergeligen Kalken mit dazwischenliegenden Tuffschichten bestehen, eingelagert. Am Kontakt zwischen Eruptivgestein und Sedimenten wurde Polianit in guter Beschaffenheit von nachstehender Zusammensetzung (nach Analysen der deutschen Kriegsrohstoffabteilung) gefunden:

¹⁾ R. Michael, Z. prakt. Geol. 16, 129 (1908).

²⁾ F. Beyschlag, R. Krusch u. J. H. L. Vogt, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine, Bd. II, 593 (1913).

³⁾ E. Kepler, Metall u. Erz 342 (1919).

⁴⁾ G. Schmid, Z. prakt. Geol. 29, 43 (1921).

	1.	2.	3.	4.
MgO	0,39	1,00	1,09	0,88
CaO	2,84	10,47	8,92	16,48
BaO	2,06	1,71	2,79	2,35
Al ₂ O ₃	2,06	7,06	2,29	2,63
Mn	45,42	28,51	33,69	29,17
Fe	2,17	7,33	7,96	1,94
Zn	—	—	0,11	0,04
SiO ₂	15,42	20,45	15,40	21,17
P	0,03	0,025	0,01	0,01
As	0,065	0,075	0,14	0,05
S	0,39	0,35	0,63	0,24
Cl ¹⁾	—	—	0,025	0,030
Glühverlust . .	10,26	8,40	7,85	12,30

Nach G. Schmid ist dieses lokale Vorkommen metasomatischer Entstehung.

Die Manganerzlagerstätten von Čevljanovič, nordöstlich von Sarajevo in *Bosnien*, sind nach den eingehenden Untersuchungen von F. Katzer²⁾ ein syngenetisches Glied der sie einschließenden marinen Jurasedimente und mit diesen nur durch Störungen in die Triasunterlage mehr oder weniger tief eingesenkt. Die Erze sind hier Begleiter der an Kieselmassen (Jaspis usw.) reichen Radiolarite (Kieselgesteine mit Kieselgerüsten von Radiolarien) im Sinne G. Steinmanns.³⁾ Die isoliert im Begleitgestein eingebetteten Manganerzknollen sind meist von mehr oder weniger kugelig Gestalt. F. Katzer deutet die primären Erzknollen als einen Tiefseeschlamm, vergleichbar den Manganknollen in den heutigen Meeren (Pelagit). Nur ist der Unterschied zu beobachten, daß die Pelagite meist schaligkonzentrische Struktur zeigen, die den Čevljanovič'er Hartmanganerzmergeln fehlt. Häufig sind bänderartige Manganerzzwischenlagerungen in den Radiolaritschichten, wodurch ein sehr kieselsäurereiches Erz entsteht. Reiner sind die Erze dort, wo sie volle Schichten zwischen den Radiolarienbänken oder ganze Schichtenreihen bilden.

Aber nicht alles Manganerz von Čevljanovič ist mit den Radiolariten syngenetisch, es kann auch epigenetischen Ursprunges sein, ist aber dann nur sehr wenig mächtig. Während das syngenetische Erz Psilomelan ist, charakterisiert durch seinen Bariumgehalt (Barium-Psilomelan), stellt das epigenetische Erz nach F. Katzer ein Zwischenglied zwischen Polianit und Pyrolusit dar, ist viel weicher als der Psilomelan. Es kommt dieses Erz aber auf den epigenetischen Lagerstätten häufiger zusammen mit Psilomelan vor und bildet dann die Ausfüllung kleiner Klüfte im Psilomelan. Im zerklüfteten und zerstreuten Radiolarit füllt das pyrolusitische Erz oft ein Ganggewirre aus, so daß eine Radiolarit-Breccie mit Manganerzbindemittel entsteht.

Die nachstehende Tabelle⁴⁾ orientiert über die Zusammensetzung des Erzes, während sich die Anal. 44 u. 45, S. 867, auf ausgesuchte reine Erzproben beziehen:

¹⁾ Im Original steht Ch; es kann sich somit um Cl oder Cd handeln.
²⁾ F. Katzer, Berg- u. hüttenmänn. Jahrb. d. montan. Hochschule Leoben **54**, 203 (1906).
³⁾ G. Steinmann, Ber. d. naturforsch. Ges. Freiburg i. Br. **16**, 18 (1905).
⁴⁾ Nach Mitteilungen von J. Csisko an F. Katzer.

Herkunftsort des Erzes	Gehalt in Gewichtsprozenten an:			Anmerkung
	Mn	Unlöslicher Rück- stand SiO ₂ u. Ton	P	
Grk	45,19	17,57	0,076	{ Mittelprobe von Schwarzerz
"	46,43	26,29	0,052	
Klade	58,86	4,40	0,033	{ Mittelprobe von Blauerz
"	41,63	24,00	0,032	
Vrgalj	44,60	—	—	Reines Erz
Sabanci	47,00	—	0,028	Mittelprobe
Velika šuma	48,03	—	—	"
Draževići	45,76	6,80	0,043	"
Ozren	45,30	20,12	—	"
Nanići	54,60	6,56	0,070	Reines Erz
Borak	28,70	37,50	0,197	Klaubstück

Die Manganerze vom Kreise Gajsin in *Podolien* sind nach der Beschreibung von J. Ginsburg¹⁾ und nach Angaben des ukrainischen Geologen A. Krasowsky manchmal dichter Pyrolusit, manchmal Psilomelan, kommen in großen Anhäufungen vor und bilden oft verschiedene Übergänge von 60% igem Manganerz zu reinem Hämatit. Sie sind teils an die anstehenden kristallinen Gesteine, teils an eluviale Tone gebunden. Die ersteren sind Granitarten (Granitit, Amphibol-Biotitgranit), Gneis, Amphibolit und Pegmatit. Durch die Granitinjektion sind Kalksteine metamorphisiert worden. Die Manganerze sind nach A. Krasowsky metasomatische Verdrängungen des Kalksteines durch azendierende Manganlösungen, obwohl er selbst diese Erze früher als eluviale Bildungen angesehen hatte, die Nester in den durch Verwitterung entstandenen Tonen bilden.

Die Manganlager von Nicopol in der Ukraine. Dieses Manganerzgebiet eines der großartigsten der Erde, befindet sich im südlichen Grenzgebiet des Gouvernements Jekaterinoslaw. Es besteht aus zwei Hauptvorkommen, einem nordwestlich und einem ostnordöstlich von Nicopol am Dnjeper gelegenen. K. Ch. Chlebnikow²⁾ hat es in neuerer Zeit eingehend beschrieben. K. Ch. Chlebnikow unterscheidet ein Westnicopoler Erzfeld und ein Ostnicopoler Erzfeld.

Im Westnicopoler Erzfeld liegt zunächst das Vorkommen von Pokrowskoje. Das Erz bildet unregelmäßige Konkretionen von Pyrolusit, mit knolliger Oberfläche und konzentrisch-schaliger, teilweise kaverner Struktur. Sie liegen unregelmäßig in schwarzem oder schwarzbraunem tonigen Gestein und liegen oft so dicht beisammen, daß sie ein zusammenhängendes Lager bilden; besonders häufig am unteren Horizont der erzführenden Schichten. Das Liegende der manganerzführenden Schicht ist ein apfelgrüner Kieselton von oligocänem Alter. Das Hangende bildet manchmal ein brauner, sandiger Ton. Oft fehlt diese Schicht und das Erz wird von grüngrauem, plastischem, fossilieerem Ton gebildet, der aber in engerem Zusammenhang mit den daraufliegenden sarmatischen Tonen steht. Die manganerzführende Schicht hat im

¹⁾ J. Ginsburg, Z. prakt. Geol. 31, 44 (1923).

²⁾ K. Ch. Chlebnikow, Z. prakt. Geol. 26, 89 u. 100 (1918).

Pokrowskoje-Vorkommen eine durchschnittliche Mächtigkeit von $1\frac{1}{2}$ m. Die Zusammensetzung des Erzes ergibt Anal. 1—4 auf S. 957. Das zweite Vorkommen des Westnicopoler Erzfeldes ist Sulitzkoje-Limanskoje, das unmittelbar an das vorige heranreicht. Die Erstreckung beträgt 100 qkm. Die Lagerung ist vollkommen gleich der des Pokrowskoje-Vorkommens, auch die Mächtigkeit der erzführenden Schicht ist dieselbe.

Im Ostnicopoler Erzfelde befinden sich nahe beisammen, und genetisch im Zusammenhang stehend, drei Vorkommen. Das erste ist das von Gorodische. Das Erz sind Pyrolusitknollen und treten in Zwischenschichten in demselben sandig-tonigen Gestein oligocänen Alters auf. Die Mächtigkeit der manganführenden Schichten ist größer, sie beträgt reichlich 2 m. Als Besonderheit findet man in den Ostnicopoler Grubenfeldern am Grunde des erzführenden Tones eine Schicht von 0,2—0,7 m, Drobka genannt, die sich aus abgerundeten, haselnußförmigen Pyrolusitkonkretionen von 1—2 cm Durchmesser zusammensetzt und chemisch sehr rein ist (vgl. Anal. 5 auf S. 957). Der Durchschnitt der Erze enthält nach N. Sokolow¹⁾ Sorte I 51—53% Mn, Sorte II 37—39% Mn, Sorte III 35—37% Mn. Das Manganverhältnis der Sorten zueinander ist I:II:III = 41:39:20. Der manganerzführende Ton ruht im ganzen Gebiete unmittelbar auf Granit und Gneis oder deren grobkörnigen Verwitterungsprodukten und ist nur an wenigen Stellen von ihnen durch eine Sandschicht abgetrennt. Durch die Unebenheit dieser Unterlage ist die starke Schwankung in der Mächtigkeit der erzführenden Tone bedingt. Das Hangende bildet nach N. Sokolow grüngrauer, plastischer Ton von sarmatischem Alter. Ganz ähnlich ist das Vorkommen Krasnogrivoriewka, dessen erzführende Schicht $2-2\frac{1}{4}$ m mächtig ist. Die Drobka enthält hier auch 54—56% Mn, 0,017% P und kein S. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Erze beträgt nach N. Sokolow:

Mn	54—56 %
P	0,0175
S	keinen

Das dritte Vorkommen des Ostnicopoler Gebietes ist das von Tomakowka. Das Erz nimmt hier nach dem Granitmassiv hin an SiO_2 zu, da in dem Erzkörper Quarzkörner einzementiert sind.

K. Ch. Chlebnikow weist auf Ähnlichkeit der transkaukasischen (Tschia-turi-Kutais) Lagerstätten mit denen von Nicopol hin. Die manganerzführenden Gesteine von Nicopol gehören nach ihrer Lagerung und dem petrographischen Charakter der Uferzone des oligocänen (oder paläogenen) Meeres an. Obgleich K. Ch. Chlebnikow die Ansicht J. H. L. Vogts über den Zusammenhang zwischen Manganerzen und der Verbreitung saurer Eruptivgesteine teilt, glaubt er doch, daß dadurch das Auftreten der ukrainischen Manganerze in derselben Zone nicht erklärt werden kann. Er legt sich die Frage vor, warum in den, stellenweise ebenfalls unmittelbar auf Granit aufliegenden, sarmatischen, pontischen und anderen Schichten keine Manganerze sich finden. Es fehlt jeder Hinweis auf Entstehung durch metasomatische Verdrängung. Die Moluskeneinschlüsse in den erzführenden Schichten zeigen nicht die Spur einer Verdrängung ihres Kalkgehaltes durch Mn. Sehen kann man nur die spätere Umlagerung des Erzes (die Drobka z. B.) und die Wirkung der Wässer, die den Kalk der

¹⁾ N. Sokolow, Mém. du Comité Geolog. St. Petersburg II, 113 (1901 u. 1903).

Muschelschalen weggeführt haben, so daß sich in den Manganerzen meist nur mehr die Hohlräume der Moluskenschalen finden. K. Ch. Chlebnikow schließt sich der Ansicht von N. Sokolow an, daß diese Vorkommen Ablagerungen der litoralen Zone des oligocänen Meeres sind, „wobei die benachbarten Eruptivgesteine, die primär Mangan enthielten, zur Bildung dieses Vorkommens beigetragen haben“. N. Sokolow will als begünstigenden Faktor für die Konzentration des manganhaltigen Meerwassers Organismen, die an Mangansubstanzen reich waren, annehmen, die das Meer in der Nähe der Küste enthalten haben soll. Tatsache ist nach K. Ch. Chlebnikow, der nicht weiter auf die Vorstellungen von N. Sokolow eingeht, daß die Ablagerungen auf die Untiefen des oligocänen Meeres beschränkt sind. Es ist außerdem der Nachweis erbracht worden, daß es Pflanzen gibt, die geneigt sind, Manganverbindungen aus dem Boden aufzunehmen. Manganablagerungen werden im Schwarzen Meer ja heute noch in 60—200 m Tiefe beobachtet.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß wir über den Mechanismus und Chemismus der Entstehung der Manganlager in Nicopol noch recht im unklaren sind.

Es seien einige Literaturhinweise, die K. Ch. Chlebnikow gibt, angeschlossen: Arbeiten von Feodossiew,¹⁾ S. Kontkiewicz,²⁾ W. Domger,³⁾ N. Sokolow, l. c., N. Kozowsky,⁴⁾ J. Time,⁵⁾ M. Glasenapp,⁶⁾ P. Pjatnitsky,⁷⁾ P. Pokrowsky,⁸⁾ A. Faas.⁹⁾

Erze der Ukraine.

	1.	2.	3.	4.	5.
MgO	—	—	1,08	0,85	0,16
CaO	—	—	1,37	1,95	0,74
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	1,40
Fe ₂ O ₃	3,20	3,21	1,22	1,90	0,43
MnO ₂	67,72	64,57	85,07	81,03	90,59
Mn	44,19	43,50	53,72	51,23	—
SiO ₂	—	—	8,10	9,33	2,80
P	0,34	0,20	Spur	0,36	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0,46
S	—	—	0,086	0,07	—
SO ₃	—	—	—	—	0,06
H ₂ O hygrosk. . . .	—	—	—	—	0,65
H ₂ O als Glühverlust	—	—	—	—	2,10
Rückstand	10,34	13,16	—	—	—

¹⁾ Feodossiew, Verhandl. d. russ.-techn. Ges. 1874.
²⁾ S. Kontkiewicz, Russ. Bergwerksjournal 1880; Verhandl. d. St. Petersburger min. Ges. 1882; ebendort 1887.
³⁾ W. Domger, Bull. de Com. Géol. St. Petersbourg 1884, 193.
⁴⁾ N. Kozowsky, Verhandl. d. St. Petersburger min. Ges. 22, (1886); Russ. Z. f. Bg.- u. Hüttenwesen 1888, 271.
⁵⁾ J. Time, Russ. Bergwerksjournal 1889.
⁶⁾ M. Glasenapp, Rigaische Indust.-Ztg. 1896.
⁷⁾ P. Pjatnitsky, Verh. d. naturw. Ges. a. d. Univ. Charkow 1898.
⁸⁾ P. Pokrowsky, Russ. Bergwerksjournal 1903.
⁹⁾ A. Faas, Mém. de Com. Géol. St. Petersbourg 1904.

1. u. 2. Von Pokrowskoje, durchschnittliche Zusammensetzung der Erze; anal. N. Kozowsky, Russ. Z. f. Bg.- u. Hüttenwesen 1888, 271. — K. Ch. Chlebnikow, Z. prakt. Geol. **26**, 92 (1918).

3. u. 4. Ausgesuchtes Erz vom gleichen Vorkommen; anal. wie oben.

5. Durchschnittsprobe aus dem Ostnicopoler Erzfelde in der Nähe des Dorfes Gorodistsche („Drobka“-Schicht); anal. K. Ch. Chlebnikow, Z. prakt. Geol. **26**, 103 (1918).

Die sehr ausgedehnten Lagerstätten von *Kutais* im Kaukasus liegen im Flußbecken des Kwisil, der ein Nebenfluß des Rion ist. Nach dem Hauptort des Vorkommens werden sie häufig die Manganerzlagerstätten von Tschiatura (Tschiaturi, Tschiatury, alle diese Schreibweisen kommen vor) genannt. Sie sind sehr eingehend von L. de Launay¹⁾ beschrieben worden. Das Erz ist konkretionär, teilweise oolithisch struiert; es ist Psilomelan, der stets, auch wenn er noch so dicht und hart ist, nach seiner Zusammensetzung aus einer Grundmasse mit darin eingeschlossenen kleinen knolligen Massen besteht. Das Erz ist oft sehr rein. Das feste Erz besitzt einen durchschnittlichen Mangangehalt von 56 % Mn. Die Handelsware hat meist 50—52 % Mn, 6—8 % SiO₂, wenig Eisen und 0,05—0,17 % P. Die Basis der Lagerstätte bilden kretacische Kalke und senone Schiefer, darüber liegen eocäne Sandsteine und oligocäne und miocäne Sandsteine, Kalke und Schiefer. Das Erz gehört zum unteren Eocän und liegt meist nicht weit entfernt über der Grenze gegen die Kreide zu. Haifischzähne, die im Erze selbst gefunden worden sind, charakterisieren es als eine typische Flachseebildung. An der sedimentären Natur dieser tertiären Manganerzlagerstätte, der größten Mangananhäufung der Erde, kann nicht gezweifelt werden.²⁾

S. S. Sakhelaschwili³⁾ hat den Zusammenhang der Struktur der Erze mit dem Basalt von Perewisi dargetan. Er nimmt an, daß dieser Basalt im Untergrund als Gang die Erzschiefer durchbrochen und kontakt-metamorph verändert hat. Das auf diese Weise umgewandelte Erz ist von schwarzer Farbe und sehr großer Härte, aber man kann eine ehemalige oolithische Struktur noch erkennen.

Die *ostindischen Lagerstätten* haben Th. H. Holland u. L. L. Fermor⁴⁾ beschrieben. Die eine Gruppe von Vorkommen umfaßt die Gebiete von Madras; als wichtigste Lagerstätte gilt die von Ganjan, im Visagapatam-Distrikt. Sie liegen in der sog. Korndit-Serie, die manganhaltige Intrusionen von Eruptiva darstellen, deren wichtigstes Gestein der Korndit ist, der aus Albit und einem zwischen Spessartin und Andradit liegenden Granaten mit wenig Apatit besteht. Diese Gesteine führen Rhodonit und manganreiche Augite. Darin liegen große Linsen von Psilomelan, Pyrolusit, Mangan-Magnetit und Braunit. Die andere Art der Lagerstätte liegt in Bengalen, Bombay, Zentralindien. Als wichtigste Vorkommen wurden genannt: Gangpur, Panch Makals, Ihabua, Balaghat, Nagpur. Dort sind Tone und Sande zu Quarziten, Phylliten und

¹⁾ L. de Launay, Les richesses minérales de l'Asie. Paris 1911, 265. Vgl. auch Gîtes minéraux II, 17. — A. Marro, Z. prakt. Geol. 1898, 203. — L. Demaret, Ann. d. mines de Belgique 1905.

²⁾ Das kaukasische Manganerz, herausgegeben vom Ausschuß der Vereinigung der Mangangrubenbesitzer. Kutais 1901 (russisch).

³⁾ S. S. Sakhelaschwili, Zur Geol. u. Petrogr. d. Mn-Erzlagerstätte v. Tschiatury; Ingenieur d. Südens. Ekaterinoslaw 1917. Ref. N. JB. Min. etc. 1925, I, 560.

⁴⁾ Th. H. Holland u. L. L. Fermor, Geol. Surv. of India Rec. **39** (1910). — L. L. Fermor, Geol. Surv. of India Mem. **37**, 100 (1909). — P. Krusch, J. H. L. Vogt, F. Beyschlag, l. c. 597. Ref. Z. Kryst. **50**, 270 (1912).

Glimmerschiefer sedimentiert worden, neben welchen Sedimente, auch sedimentäre Manganoxyde vorhanden waren, die heute uns als Mangansilicate — als wichtigstes wird ein Quarz-Spessartin-Gestein, der Gordit, bezeichnet — entgegentreten. Als weitere Gruppe kommen auch lateritische Manganerze vor, als Verwitterungsprodukte der Oxydationszone verschiedener manganreicher Gesteine in Bengalen, Bombay u. a.

Von Um-Bogma im *Sinaigebirge* beschrieb J. Barthoux¹⁾ Lager von Hausmannit und Pyrolusit zusammen mit Hämatit und Limonit, die sedimentären Ursprunges sind und ähnlich den kaukasischen Manganlagerstätten sein sollen. Es scheint sich um eine litorale Bildung zu handeln, da sie am Beginne einer Meerestransgression entstanden ist. J. Barthoux erklärt diese Erze als Bildung durch Umwandlung von Eruptivgesteinen, die Manganaugit enthielten.

Auch für die Bildung von Mangan-Eisenerzlagern am Djebel Masher südlich von Udjda in Marokko wird die gleiche Quelle für das Mangan angenommen. Hier ist vollkommene Trennung der Manganerze von den Eisenerzen zu beobachten. — Das Manganlager von Bu-Arfa zwischen Udjda und Finging in Marokko hat die gleiche Entstehung (nach J. Barthoux).

Sehr große Dimensionen besitzen nach Angaben von A. Dieseldorff²⁾ die Erzvorkommen in *Britisch Nord-Borneo*, besonders in der Gegend der Maruda-Bai. Die Erze liegen in einem jaspisartigen Nebengestein, das metamorphe Diabase, Hornblende-Chlorit und andere Schiefer überlagert. Die Erze werden begleitet von jaspis- oder flintartigen Kieselschiefern. Haupterz ist harter Psilomelan, der auch während der Regenperiode nur bis 6% H₂O aufnimmt.

Britisch Nord-Borneo.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
MgO	0,73	0,12	—	2,50	0,42	0,86
CaO	1,57	2,17	2,30	5,37	5,22	1,68
MnO	5,41	49,10	46,27	39,24	32,27	22,75
BaO	8,27	—	—	—	1,12	3,56
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,80	1,92	2,25	1,77	2,92	1,12
MnO ₂	78,41	29,09	20,86	24,83	43,09	62,01
SiO ₂	0,3	12,31	20,70	22,0	14,50	4,70
P ₂ O ₅	0,015	0,08	0,07	0,07	0,06	0,05 ₆
SO ₃	0,02	0,05	0,06	0,12	0,13	0,05
Freies u. gebun- denes H ₂ O, CO ₂ , organ. Substanz }	4,72	5,21	5,52	3,90	0,85	2,45
	100,24 ₅	100,05	98,03	99,80	100,58	99,24
Mn	53,75	55,41	49,03	46,09	52,41	56,83
P	0,007	0,033	0,03	0,032	0,027	0,024
S	0,008	0,019	0,024	0,048	0,052	0,030

1. Pyrolusit von Kakukuja, nach Angaben von C. J. Head (London) bei A. Dieseldorff, Z. prakt. Geol. **14**, 11 (1906).

2. Durchschnittsmuster von Hantuitam; anal. wie oben.

¹⁾ J. Barthoux, C. R. **176**, 1818 (1923); JB. Min. etc. II, 369 (1924).

²⁾ A. Dieseldorff, Z. prakt. Geol. **14**, 10 (1906).

3. Durchschnitt von 5 Mustern 2. Sorte Erz von Balaiajong und Hantuitam; anal. wie oben.

4. Durchschnittsmuster 2. Sorte von der Schiffsladung Balaiajong; anal. wie oben.

5. Muster vom Tingkulanan-Distrikt; anal. wie oben.

6. Gemischte Muster vom Kakukuja- und Hantuitam-Distrikt; anal. wie oben.

Die Manganerzlager *Brasiliens* im Gebiete von Minas Gerães kann man nach O. A. Derby¹⁾ und E. Hussak²⁾ in zwei, der Art des Vorkommens nach, etwas verschiedene Gruppen teilen.

1. Der Mangandistrikt von Miguel Burnier.

Das Erz kommt zusammen mit weißem Kalkstein und Itabirit in einer glimmerreichen, quarzarmen, phylitartigen Schieferserie vor, die auf Granitgneis liegt. Der Ursprung des mulmigen Erzes, das 50% Mn im Mittel enthält, sehr arm an P_2O_5 ist, 14—20% Wasser enthält, wird auf Mangancarbonat-lager zurückgeführt.

2. Das Gebiet von Lafayette (Queluz).

Hier fehlen die Itabirite gänzlich und das Erz liegt in direktem Kontakt mit dem stark zersetzten Granitgneis. Bei Morro de Mina sind die Manganlager fast senkrecht aufgerichtet und scheinbar mehrfach von Granitgneis durchbrochen. O. A. Derby wies als erster nach, daß das Muttergestein ein Granatgestein ist, das wesentlich aus fast farblosem Spessartin mit deutlicher Zersetzung in Manganoxyde besteht. Alle Übergänge des festen Granatfelsens zu Manganerz sind vorhanden und O. A. Derby, der das Gestein Queluzit nennt, ist der Ansicht, daß das Erz größtenteils primär und als magmatische Ausscheidung eines Eruptivgesteines aufzufassen ist. Nahe dem Kontakt mit dem eruptiven Gneis wurde das feste Granatgestein in abwechselnden Lagen mit vorherrschendem Rhodonit und deutlicher Schieferstruktur gefunden. Die Erze von Queluz sind reicher an Säuren Unlöslichem und P_2O_5 -Anteil, als die von Miguel Burnier. Letztere besitzen einen typischen Bariumgehalt, der denen von Queluz fehlt, die dafür einen Graphitgehalt aufweisen.

Nach E. Hussak stehen beide Lagerstätten einander genetisch sehr nahe. Beide sind auf Mangancarbonate zurückzuführen, die von Miguel Burnier sind direkt in Oxyde umgewandelt, während die von Queluz zuerst kontakt-metamorph in Granat (und Rhodonit) verwandelt und dann erst oxydiert wurden. Beide sind sedimentären Ursprunges. E. Hussak verglich die Queluzvorkommen genetisch mit Långban und deutete das Spessartin-Rhodonitgestein ähnlich dem Skarn der skandinavischen Lagerstätte.

Auf die Mannigfaltigkeit der Manganlagerstätten Brasiliens hat B. Simmersbach³⁾ hingewiesen. Vgl. auch J. W. Evans⁴⁾ und H. K. Scott.⁵⁾ Erzanalysen finden sich bei S. D. Oliveira usw.⁶⁾

Ein Manganerzvorkommen aus dem *Amazonas*-Gebiet hat F. Katzer⁷⁾ beschrieben. Es findet sich südlich des Amazonenstromes in der Gegend von Santarem, in der Umgebung von Itaituba am Tapajós und nördlich des

¹⁾ O. A. Derby, Am. Journ. 5, 12 (1901).

²⁾ E. Hussak, ZB. Min etc. 1905, 240; Z. prakt. Geol. 14, 237 (1906). Eine Arbeit von W. Fritz [Z. prakt. Geol. 12, 414 (1904)] ist nach E. Hussak fehlerhaft.

³⁾ B. Simmersbach, Z. prakt. Geol. 26, 122 (1918).

⁴⁾ J. W. Evans, Quatterly Journ. of the Geolog. Soc. London 50, 85 (1894).

⁵⁾ H. K. Scott, Journ. Iron and Steel Institute, London 57, 170 (1900)

⁶⁾ S. D. Oliveira etc., Analyses feitas no Laboratorio de Docimasia du Escola de Minas de Ouro Preto, annuario Escola Minas, Oura Preto 8, 221 (1906).

⁷⁾ F. Katzer, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen 46, 41 (1898).

Stromes an zahlreichen Stellen, vor allem am Mittellauf des Jamundá, in den Niederungen des Mündungsbereiches dieses Flusses in der Umgebung von Faro, am Fuße der Serra do Copo, bei Trombetas, beim Campo nördlich von Alemquer, am Campo am Fuße der Serra Ereré, bei Monte Alegre und bei Macapá. Es liegt überall offen zutage. Sein Hauptbestandteil ist Psilomelan in den bekannten derben plattigen Massen, auf der einen Seite nierenförmig, auf der anderen Seite mit ebener Oberfläche, mit wellig-schaligem Gefüge. Derbe, traubenförmige Massen mit teilweise schaligem Gefüge haben stets rauhkörnige Oberfläche und bei großer Sprödigkeit fast muscheligen Bruch. Die platten nierigen Massen dagegen besitzen bei geringerer Sprödigkeit und ebenem Bruch eine glatte Oberfläche. In der inneren Struktur sind die Erze mit glatter Oberfläche feinkörnig bis dicht mit allen Eigenschaften des normalen Psilomelans: schwarzgraue Farbe, am frischen Bruch metallischen Schimmer, Härte 6,5, fast schwarzem Strich usw. Das Erz mit körniger Oberfläche ist härter (Quarzhärte), hat sandsteinartige, beinahe porphyrische Struktur, in der eisenschwarzen Grundmasse liegen kleinere Mineralkörnchen von Glas- und Fettglanz, die durch ihre Pellucidität die schwarze Farbe der sie einschließenden Grundmasse durchscheinen lassen und daher selbst schwarz erscheinen. Es sind Quarz- und andere Mineralkörnchen, die durch ihr Hervorragen die körnige Oberfläche erzeugen.

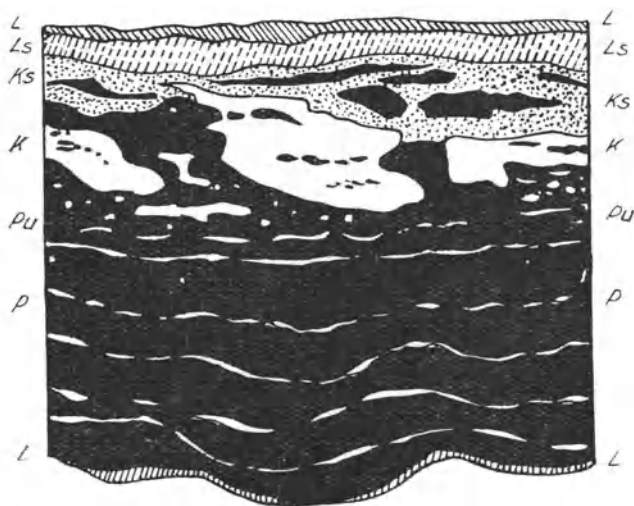


Fig. 80. Plattiges Manganerz vom Amazonasgebiet. Nach F. Katzer.

Vorstehendes Bild gibt die Verhältnisse des Baues des plattigen Erzes wieder. *L* ist eine oberflächliche, aber stets vorhandene Limonitschicht. *Ss* ist sandiger Limonit. *Ks* ist eine sandige, kaolinreiche Schicht. *K* ist ziemlich reiner Kaolin. *Pu* ist unreiner, sandiger Psilomelan. *P* ist reiner Psilomelan, dessen Lagen durch Kaolinhäutchen getrennt werden. Die Erklärung für diese sich bis auf die Dimensionen immer gleichbleibende Lagenfolge sucht F. Katzer darin, daß der Absatz der Substanz aus Lösungen entweder unter abnehmendem oder zunehmendem gleichzeitigen Sandabsatz stattfand. Es handelt sich entweder um eine Anreicherung des Psilomelans von oben nach

unten, oder umgekehrt um eine Abnahme an Psilomelan und eine Zunahme des Sandes von unten nach oben. Im ersteren Falle sind die reinsten Psilomelanlagen die jüngsten, im letzteren aber die ältesten, die zuerst entstandenen. Die mikroskopische Untersuchung (nicht mit dem Metallmikroskop) ergab, daß das opake Manganerz nicht gleichartig ist und daß die beim Anschleifen glänzenden Partien Psilomelan, die selteneren matten Partien Pyrolusit sind, wodurch C. F. Rammelsbergs¹⁾ Ansicht, daß alle natürlichen Psilomelane Gemenge von Psilomelan mit Mangansuperoxyd (Pyrolusit) seien, eine Stütze findet. Das reinste und hochprozentigste Erzmuster, das mit bloßem Auge als homogener Psilomelan erschien, zeigt, daß dieses Erz spärliche kleine Quarz- und Feldspatkörnchen mit oft anhaftenden Biotitschüppchen enthielt, so daß kein wesentlicher Unterschied vom sandsteinartigen Manganerz besteht. Das sandsteinartige Erz ließ als Gemengteile erkennen: Quarz als häufigster Gemengteil, dann Orthoklas, Albit, Biotit, Granitkörnchen und Cordierit. Diese werden durch die Psilomelansubstanz verkittet, es umhüllt aber nicht bloß, sondern dringt in die Spalten und Risse der Körner hinein.

Die Teilanalysen ergaben, daß es sich um einen Bariumpsilomelan handelt, der infolge seiner Verunreinigung durch Sand an manchen Stellen zu einem Mangansandstein wird.

	1.	2.	3.
δ	3,83	3,28	3,21
MnO	65,73	32,05	29,14
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	—	—	5,77
BaO	15,58	6,32	4,70
SiO ₂	—	—	53,16
Unlöslich in HCl	6,25	55,13	—
	<hr/> 87,56	<hr/> 93,50	<hr/> 92,77
Unbestimmt	12,44	6,50	7,23
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die Analyse Nr. 1 bezieht sich auf einen für das freie Auge vollkommen homogenen Psilomelan vom Campa am Nordfuß der Serra Ereré. Probe 2 wurde an einem traubenförmigen Erzblock mit porphyrischer Textur und scheinbar vorherrschender Erzmasse ausgeführt und stammt vom mittleren Jamundá. Die Analyse zeigt, daß die Erzmasse gegenüber dem Inhalt an Kieselsäuremineralien zurücktritt. 3 war an einer sandartigen Erzprobe von Fáro ausgeführt worden.

Es kann nach F. Katzer keinem Zweifel unterliegen, daß es sich um ein Umwandlungsprodukt handelt, indem Mangan-Bicarbonatlösungen durch Oxydation zersetzt wurden. Wenn die Möglichkeit für Einsickerung der Lösungen in Hohlräume vorhanden war, entstand der mehr oder minder reine Psilomelan; wurden Sandsteinanhäufungen durchtränkt, so entstand der Mangansandstein. F. Katzer denkt an Auslaugung von basischen Gesteinen des Amazonasgebietes durch Tageswässer und warme Quellen, um die Erzlösungen zu erklären. Die Mangansandsteine sind an ehemalige oder gegenwärtige Überschwemmungsgebiete gebunden.

¹⁾ C. F. Rammelsberg, Mineralchemie I, 191 (1875); 2. Erg.-Heft, 78 (1895).

D. J. Hewett¹⁾ beschrieb Manganerzvorkommen carbonatischer und oxydischer Natur von *Oklahoma* in U.S.A., die in Kalken liegen und sich teils als Thermalabsätze, teils als Verwitterungslagerstätten deuten lassen.

Nach J. T. Pardee²⁾ stehen die Manganerze von *Montana* im Zusammenhang mit Tiefengesteinen. Sie bilden Stöcke und Gänge in Sedimentgesteinen. Die Manganerze, Carbonate und Silicate, die oberflächlich oxydiert sind, kommen häufig zusammen mit Blei-, Silber- und Zinkerzen vor.

Th. L. Watson³⁾ beschrieb die Mangan-Eisenlagerstätten von *Georgia*. Sie sind eingelagert in Tonen, die als Verwitterungsprodukte des Weisnerquarzites, des Beaverkalksteines und des Knoxdolomites aufzufassen sind. Die Manganerze sind vor allem Pyrolusit, Psilomelan und Wad, daneben auch Manganit und Braunit. Die Manganerze kommen zusammen mit oxydischen Eisenerzen, vor allem Limonit, vor und es existieren alle Übergänge zwischen den Mangan- und Eisenerzen, die Th. L. Watson durch folgende Zusammenstellung von Teilanalysen veranschaulicht, die vom Cartersvilledistrikt stammen:

Mn . . .	60,610	56,400	54,940	47,19	46,510
Fe . . .	1,450	1,290	3,620	10,22	3,300
P . . .	0,052	0,158	0,034	0,28	0,055
Mn . . .	36,00	35,320	25,090	15,260	2,30
Fe . . .	16,88	3,110	29,170	39,250	52,02
P . . .	0,14	0,063	0,155	0,193	0,24
Mn	2,254	1,870	1,520	0,382	
Fe	51,170	56,680	52,190	54,570	
P	1,045	0,864	1,036	0,722	

Die Erze sind durch Verwitterung der oben angegebenen Gesteine und noch älterer konzentriert worden, es handelt sich also nach Th. L. Watson um reine Verwitterungslagerstätten.

Die Manganlager des Batesvilledistrikt in *Arkansas* hat H. D. Miser⁴⁾ untersucht. Es stehen flach gelagerte Kalke und sedimentäre Schiefer an, welche letztere einen verhältnismäßig hohen Mangan Gehalt besitzen. Die meisten Lagerstätten dieses Gebietes gehören zu den Verwitterungslagerstätten. Die beobachteten Manganerze: Psilomelan, Hausmannit, Braunit, Manganit, Pyrolusit und Wad treten in Knollen, in mulmigen Ausfüllungen in Taschen von Rückstandton auf, die an der Oberfläche in den Kalk eingesenkt und von sehr wechselnden Dimensionen sind. Die Erze sind nach H. D. Miser durch Auslaugung der umgebenden Kalke und Schiefer entstanden. Neben den Manganerzen treten Eisenoxydhydrat und seltener Baryt, Calcit, Quarz und Chaledon auf. In den Kalken und Konkretionen der Schiefer findet sich Manganocalcit. Die uns heute entgegretende Konzentration der Erze führt H. D. Miser auf verschiedene subaerische Verwitterungszyklen zurück. Von den Manganocalcitkonkretionen, in den Schiefen aus sollen die Kalke z. T. metasomatisch vererzt worden sein, z. T. sollen sich schon verhältnismäßig früh kleinere Taschenlager gebildet haben. H. D. Miser glaubt, daß die

¹⁾ D. J. Hewett, Bull. geol. Surv. U.S. 725 E. (1921).

²⁾ J. T. Pardee, ebenda 725 C. (1921). (Metall u. Erz 1923, 190.)

³⁾ Th. L. Watson, Economic Geology 4, 46 (1909).

⁴⁾ H. D. Miser, Bull. geol. Surv. U.S. 715 G., 93 (1921) und 734 (1922). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, II, 44.

Hauptkonzentration, die zu den größeren, abbauwürdigen Lagern geführt hat, in der Kreide und im Tertiär während der Bildung der großen, subaerischen Peneplain stattgefunden hat.

Die reichen geförderten Erze haben 45—52% Mn, 3—8% Fe, 0,15 bis 0,30% P, 2—8% SiO₂ und 2—3% Al₂O₃.

In *Wyoming* finden sich nach E. L. Jones¹⁾ Manganit und Pyrolusit in Knollen und Linsen in einem schwarzen, harten, manganhaltigen Hornstein, der Bänke in carbonischem Kalkstein bildet. Als Begleitminerale treten neben Quarz und Calcit Baryte auf. E. L. Jones ist der Ansicht, daß bei der Sedimentation zwischen die marinen Kalksteine marine, manganhaltige Kieselmassen in Hornsteinform chemisch abgeschieden worden sind. Durch Verwitterung wurde dann dieser Manganengehalt zu den bauwürdigen Manganit-Pyrolusitknollen angereichert.

Über Manganerze in Nevada berichteten J. P. Pardee und E. L. Jones.²⁾ Im östlichen Tennessee treten Manganlagerstätten auf, die nach G. W. Stose und F. C. Schrader³⁾ durch Verwitterung entstanden sind. In meist carbonatischen, seltener quarzitischen Gesteinen verschiedenen Alters treten in Schlotten, Höhlen, Rissen und Spalten Knollen oxydischer Manganerze in tonigen Massen auf. Diese Manganvorkommen sind an tertiäre Flußläufe gebunden und fehlen den jüngeren Flußläufen und Erosionstätern.

Westlich von Uschak bei den Dörfern Eliasli, Tschardak, Omurdja, Kulköj tritt nach E. Franke⁴⁾ in einem als kaolinisierten Rhyolith gedeuteten weißen Gestein Hartmanganerz in Trümmern auf. Auch oolithische Weichmanganerze mit einer Rinde von Hartmanganerz wurden beschrieben. Nach E. Franke läßt sich nicht entscheiden, ob die Umwandlung des Gesteines gleichzeitig mit der Erzablagerung vor sich gegangen ist, oder ob atmosphärische Verwitterung vorliegt. Ausgedehnte eluviale Seifen oolithischer Manganerze ohne Spur des Nebengesteines befinden sich in dieser Gegend.

In den Oxydationszonen der Silber-Bleierzlagerstätten von *Leadville* und *Red Cliff* in Colorado in carbonischen Kalken treten durch Verwitterung des Mangan enthaltenden Siderits entstandene Manganerze auf, die E. L. Jones⁵⁾ untersucht hat. Auch durch Anreicherung eines ursprünglich geringen Mangan gehaltes in Sandsteinen und Schiefen bei der Verwitterung entstanden in Colorado nach E. L. Jones Manganerze.

Aus *Utah* beschrieb J. T. Pardee⁶⁾ Pyrolusit und Manganit als konkordante linsenförmige Massen wechsellagernd mit Kalk und Gips von triadischem Alter. Derselbe Autor berichtet auch über Manganerze in Oregon in tertiären Tuffen als Ausfüllungen von Rissen und Poren, die über weite Strecken verstreut sind. In Washington, Montana und Utah treten auch manganreiche Oxydationszonen von Erzgängen auf.

¹⁾ E. L. Jones, Bull. geol. Surv. U.S. 715 C., 57 (1921). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, I, 37.

²⁾ J. P. Pardee u. E. L. Jones, ebenda 710 F., 209 (1920). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, I, 354.

³⁾ G. W. Stose u. F. C. Schrader, ebenda 737 (1923). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, I, 354.

⁴⁾ E. Franke, Metall u. Erz 15, 347 (1918). Ref. N. JB. Min. etc. 1921, II, 157.

⁵⁾ E. L. Jones, Bull. geol. Surv. U.S. 715 D., 61 (1921). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, I, 37.

⁶⁾ J. T. Pardee, ebenda 725 C., 141 (1922). Ref. N. JB. Min. etc. 1924, II, 42.

Manganlagerstätten von geringer Ausdehnung, die zum größten Teil Verwitterungslagerstätten sind, hat aus Neumexico E. L. Jones¹⁾ beschrieben.

In ziemlicher Erstreckung östlich vom Hudson River im Staate *New York* treten nach N. C. Dale²⁾ in glazialen Bodenvertiefungen kleine Stümpfe auf, unter denen im sehr stark zersetzten Gestein Mangankonkretionen, die also postglazial sind, sich gebildet haben. Sie enthalten 21—22% Mn und 15% Fe. Der Untergrund dieser rezenten Erzbildungen, die abbauwürdig sind, besteht aus ordovizischen Schiefen, die in grellroten Lagen nicht geringen Mn-Gehalt zeigen. Durch die Verwitterung konzentrieren sich diese Manganmengen in Knollen.

Ein eigentümliches Zusammenvorkommen von Manganmineralien hat A. F. Rogers³⁾ beschrieben. Am Rande des Penitencia Creek unterhalb Alum Rock Park, 5 Meilen östlich von San José in Santa Clara Co., Californien, tritt Psilomelan, der längere Zeit als meteorische Masse gedeutet wurde, auf. In seinem Inneren fand A. F. Rogers Pyrochroit, Tephroit, Hausmannit, Ganophyllit, Rodochrosit, Baryt. Er gibt folgende Succession: Tephroit-Hausmannit Rhodochrosit-Pyrochroit-Psilomelan. Der Baryt hat sich augenscheinlich noch vor dem Mangancarbonat gebildet. Primäres Mineral ist der Tephroit, in ihn dringt öfter der Hausmannit ein, Rhodochrosit mit Baryt zusammen ist jünger als beide. Später wurde der Hausmannit vom Pyrochroit teilweise verdrängt, der jünger ist als der Baryt und seinerseits in ein amorphes, manganartiges Mineral übergeht. Als jüngste Bildung tritt an der Oberfläche Psilomelan auf. Nach A. F. Rogers liegen diese Erze nicht an ihren Ursprungsort.

KOBALT UND NICKEL

Von E. Dittler (Wien).

Die Verbreitung der Elemente Kobalt und Nickel in der Erdkruste.

Nach V. M. Goldschmidt⁴⁾ ist unter dem Einfluß der Abkühlung der Erde Scheidung im wesentlichen in drei Schichten eingetreten: Metallschmelze, Sulfidschmelze und Silicatschmelze. Die beiden Metalle Co und Ni gingen hierbei als siderophile Elemente zum größten Teil in den aus Metall bestehenden Erdkern. Nach Analogie mit der durchschnittlichen Zusammensetzung des Meteoreisens ist für den aus Eisen bestehenden Erdkern ein Nickelgehalt von 6—10% am wahrscheinlichsten. Der Kobaltgehalt dürfte etwa $\frac{1}{15}$ des Nickelgehaltes betragen. Der Nickel- und Kobaltgehalt des Sulfidanteiles läßt sich aus dem Verteilungsquotienten von Nickel im System der Fe, Ni- und (Fe, Ni)S-Schmelze berechnen und dürfte 1—4% betragen. Der Erdrinde sind die Elemente Kobalt und Nickel praktisch vollkommen entzogen.

Die beiden Elemente finden sich in der Erdrinde meist zusammen und man kann sagen, daß Erze und Mineralien, welche nur eines der beiden Metalle enthalten, höchst selten sind. Die Mengen, in welchen diese Elemente

¹⁾ E. L. Jones, ebenda 710 B., 37 (1919); N. JB. Min. etc. 1924, II, 45.

²⁾ N. C. Dale, New York. State Mus. Bull. 207/208, 88. Ref. Z. prakt. Geol. 31, 60 (1923).

³⁾ A. F. Rogers, Am. Journ. 48, 443 (1919). Ref. N. JB. Min. etc. 1925, I, 493.

⁴⁾ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I und II. Kristiania 1923 und G. Tammann, Z. anorg. Chem. 133 u. 134, 1923 u. 1924. — Fr. W. Clarke, The data of Geochemistry 15, 18 (1920).

auftreten, sind jedoch sehr wechselnde. Im gediegenen Zustand finden sich Kobalt und Nickel neben Eisen in den Meteoriten (siehe Bd. III, 1, S. 614), in den terrestrischen Mineralien Awaruit und Josephinit kommen die beiden Metalle neben Eisen frei vor. In der Erdkrinde verteilt finden sich Kobalt und Nickel nach H. S. Washington in sehr kleinen Mengen von durchschnittlich nur 0,020—0,030%, hauptsächlich in Olivinen, ferner in Magnetkies, Pyrit, Kupferkies, Hornblenden und Biotiten von Eruptivgesteinen, aber der Gehalt an Ni pflegt selbst in Peridotiten 0,1% selten zu übersteigen, während Kobalt meist nur in Spuren oder gar nicht vorhanden ist. Außer in Silicaten und Sulfiden finden sich die beiden Elemente in Arseniden, Antimoniden und Telluriden und untergeordnet in einigen sekundären Mineralien. Eine Anreicherung besonders des Nickels hat stattgefunden in magmatischen Ausscheidungen basischer, besonders magnesiumreicher Eruptivgesteine wie Gabbro und Norit, die dann oft zu gleicher Zeit auch Chrom führend sind. Der Durchschnittsgehalt des Nickels in den Sulfiden dieser Gesteine kann bis 5% betragen. Weiter sind die beiden Elemente angereichert auf Erzgängen, wo sie als Sulfide und Arsenide in den Mineralien Chloanthit, Smalitin, Skutterudit, Maucherit, Rammelsbergit und Nickelin, ferner Millerit, Gersdorffit und Ullmannit auftreten und häufig die silberführenden Giltigerze begleiten; in allen diesen Mineralien ist das Nickel immer auch von Kobalt begleitet, während die Nickelausscheidungen meist arm an Kobalt sind.

Sehr wichtig sind ferner die hydrosilicatischen Nickelerzgänge, die das Nickel als amorphe Silicate enthalten. Diese finden sich sekundär auf Gängen von Serpentin und ähnlichen Gesteinen. Es handelt sich um wasserhaltige Magnesiumsilicate vom Typus des Garnierits, die begleitet von Magnesiumsilicaten, Kieselsäure und manchmal auch von Magnesit meist durch Lateralsekretion aus ursprünglichen Peridotiten entstanden sind; häufig werden sie von dem Kobaltmanganerz Asbolan begleitet.

Wir können, abgesehen von den Mineralien, in denen wie oben erwähnt, das Nickel neben Eisen gediegen auftritt (Awaruit, Souesit, Josephinit und Oktibbehit), drei Hauptklassen unterscheiden:

1. Sulfide, Arsenide und Sulfosalze.
2. Oxyde.
3. Silicate.

Dazu kommen untergeordnet einige Chloride, Carbonate, Sulfate und Arseniate. In einer ganzen Anzahl von Mineralien findet sich ferner Nickel und Kobalt accessorisch oder isomorph beigemischt wie im Winklerit, Heubachit, Kobaltocalcit, Kobaltomenit u. a.¹⁾

I. Sulfide.

a) Typus R(S, As, Sb).

kubisch:

Pentlandit (Folgerit, Gunnarit, Heazlewoodit) (Ni, Fe)S.

trigonal:

Millerit (Haarkies) NiS.

Beyrichit.

hexagonal:

Pyrrhotin (Magnetkies) Fe_xS_{x+1}

¹⁾ P. Groth u. K. Mieleitner, Min. Tabellen 1921, 16 ff.

Troilit in Meteoriten und Hydrotroilit FeS bzw. $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
 Nickelin (Arsennickel, Rotnickelkies, Niccolit) NiAs .
 Breithauptit (Antimonnickel) NiSb , Aarit Ni(As, Sb) .
 Jaipurit (derb) CoS .

b) Typus R_2S_3 .

Meist mechanische derbe Gemenge von Mono- und Disulfiden:

Horbachit $(\text{FeNi})_2\text{S}_3$.
 Badenit $(\text{CoNiFe})_2(\text{As, Bi})_3$.
 Melonit Ni_2Te_3 .

c) Typus R(S, As, Sb)_2 .

regulär:

Chloanthit (Arsennickelkies) annähernd $(\text{Ni, Co})\text{As}_2$.
 Smalтин (Speiskobalt) annähernd $(\text{Co, Ni})\text{As}_2$.
 Kobaltglanz (Kobaltin, Glanzkobalt) CoAsS .
 Gersdorffit (Antimonnickelglanz) NiAsS .
 Ullmannit NiSbS .

Ferner gehören hierher: Blueit, Whartonit, Bravoit, sind nickelhaltige Pyrite. Hengleinит $(\text{Co, Ni, Fe})\text{S}_2$, Williamit $(\text{Ni, Co})\text{SbS}$, Korynit (Arsenantimonnickelglanz, -kies) Ni(As, Sb)S , Kallilith (Wismutantimonnickelglanz) Ni(Sb, Bi)S , Chatamit ist ein eisenreicher Chloanthit, Cheleutit (Wismutkobalтерz), siehe Bd. IV, S. 747.

Villamaninit ist angeblich $(\text{Cu, Ni, Co, Fe})(\text{S, Se})_2$.

rhombisch kristallisieren:

Glaukodot (Danait, Kobaltarsenkies) $(\text{Fe, Co})\text{AsS}$.
 Safflorit (Spathiopyrit) $(\text{Co, Fe})\text{As}_2$.
 Rammelsbergit (Weißnickelkies) $(\text{Ni, Co, Fe})\text{As}_2$.

Ferner: Ferrokobaltit (Stahlkobalt), Alloklas, Glaukopyrit (?). Wolfachit ist Ni(As, Sb)S mit geringem Gehalt an Eisen. Einige dieser Mineralien sind sicher Gemenge mehrerer einfacher Verbindungen.

regulär:

Skutterudit (Tesseralkies) ungefähr CoAs_3 ,
 Bismutosmalтин ist ein Wismut führender Skutterudit,
 Nickelskutterudit $(\text{Ni, Co, Fe})\text{As}_3$ kommt nur derb vor.

tetragonal:

Maucherit (Plakodin) Ni_4As_3 oder Ni_3As_2 .

II. Sulfosalze.

regulär:

Linneit (Kobaltnickelkies), siehe Bd. IV, S. 651.
 Polydymit.
 Carolлит vielleicht $[\text{CoS}_2]_2\text{Cu}$ (Synchodymit).
 Daubrélith $[\text{CoS}_2]_2\text{Fe}$ in Meteoriten.

Saynit ist ein Gemenge von Polydymit und Bismutit.

Ferner: Hauchecornit tetragonal $(\text{Ni, Co})_7 \cdot (\text{S, Bi, Sb})_8$ (?).

III. Oxyde.

regulär:

Bunsenit NiO.

kolloid:

mit viel H₂O, enthält Co-, Fe- und Cu-Verbindungen adsorbiert).

Heubachit

Winklerit

Heterogenit

Transvaalit

Hauptbestandteil ist Kobalhydroxyd Co(OH)₃
mit Ni, As₂O₅, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂.

IV. Chloride.Lawrencit (?) (FeNi)Cl₂.**V. Carbonate.**Zaratit (Nickelsmaragd) Ni(OH)₂[Ni(OH)]₂ · CO₃ · 4H₂O.

Remingtonit (?)

VI. Sulfate.

rhombisch:

Morenosit (Nickelvitriol) NiSO₄ · 7H₂O.Bieberit (Kobaltvitriol) CoSO₄ · 7H₂O.**VII. Arseniate.**

monoklin:

Annabergit (Nickelblüte) Ni₃(AsO₄)₂ · 8H₂O.Erythrin (Kobaltblüte) Co₃(AsO₄)₂ · 8H₂O.

rhombisch:

Lindackerit Ni₃Cu₆(OH)₄SO₄(AsO₄)₄ · 5H₂O.

Ferner gehören hierher: Roselit, Forbesit und Cabrerit.

triklin:

Roselit (Ca, Co, Mg)₃(AsO₄)₂ · 2H₂O.

kryptokristallin:

Forbesit (Ni, Co)HAsO₄ mit 3¹/₂ oder 4H₂O.

monoklin:

Cabrerit (Ni, Mg)₃(AsO₄)₂ · 8H₂O.**VIII. Silicate.**

amorph bzw. kryptokristallinisch:

Genthit (Mg, Ni)₂Si₃O₈ · xH₂O.Garnierit (Namerit) (Ni, Mg)SiO₃ · xH₂O.Nepouit (Ni, Mg)₃Si₂O₇ · 2H₂O.Rewdanskite (Ni, Mg, Fe)₃Si₂O₇ · 2H₂O.Röttisit Ni₂Si₃O₈ · 2H₂O.

Pimelith und Konarit sind dem Röttisit ähnlich zusammengesetzt.

Nickelgymnit ist Gymnit (Mg₄Si₃O₁₀ + 5–6H₂O) mit Ni-Gehalt.

Der Nickelgehalt in diesen Mineralien ist außerordentlich wechselnd; er kann bis 25% Ni ansteigen.

Nickel und Kobalt sind ähnlich wie Chrom, Wolfram und Molybdän **Stahlveredlungsmittel**, indem sie wie letztere namentlich die Zähigkeit des Stahles bedeutend erhöhen. Hierbei wird Nickel mehr für Konstruktionsstahl und Kobalt für Werkzeugstahl verwendet. Als hauptsächlichste Erze für die Technik kommen in Betracht: die neucaledonischen Nickelerze vom Typus des Garnierits und Asbolans, der Rotnickelkies mit Chloanthit und Gersdorffit, ferner der Speiskobalt.

Die Analysenmethoden zur Bestimmung und Trennung des Nickels und Kobalts in den Mineralien.

Die analytischen Methoden können nach dem Vorkommen der beiden Elemente in den Mineralien in wesentlich zwei Gruppen eingeteilt werden: Die erste Gruppe umfaßt diejenigen Methoden, in welchen Nickel und Kobalt neben Schwefel, Arsen und Antimon zu bestimmen sind. Die zweite Gruppe enthält Methoden, wo die beiden Elemente neben Magnesia und Kieselsäure ermittelt werden müssen. In beiden Gruppen ist immer auch die Trennung von Eisen erforderlich. Die Trennung der beiden Elemente von Mangan ist bei der Analyse des Asbolans notwendig. Durch diese Beschränkung auf die für die Analyse der Kobalt-Nickelminerale wichtigsten Fälle ist eine ganze Anzahl Spezialmethoden ausgeschaltet, über die hier nicht berichtet werden soll. Auskunft in dem einen oder anderen Fall gibt das ausgezeichnete Werk: H. Großmann, Die chemische Analyse, Bd. XVI, Stuttgart 1913: Die Bestimmungsmethoden des Kobalt und Nickel und A. Rüdiseile, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, 1918, Bd. V.

Qualitativer Nachweis von Kobalt und Nickel.

Mikrochemischer Nachweis und Perlenfärbung: Kobalt.

a) Fällung als Kaliumkobaltonitrit (Empfindlichkeitsgrenze: 0,1 μg).

Kristallform: Kleine, dunkelgelbe Würfel und Oktaeder bei langsamer Abscheidung aus heißer Lösung.

Ausführung der Reaktion: Man versetzt die saure oder ammoniakalische Lösung mit Kaliumnitrit und Essigsäure. Im durchfallenden Licht erscheinen die Kristalle fast schwarz. Ist die Lösung sehr verdünnt, so muß man längere Zeit warten, bis Kristallisation eintritt. Bei Abwesenheit der Erdalkalimetalle fällt nur das Kobalt. Durch Zusatz von Cäsiumchlorid oder Thalliumnitrit kann die Empfindlichkeit der Reaktion verdoppelt bzw. vervierfacht werden.

b) Perlenfärbung (Empfindlichkeitsgrenze 0,2—0,3 μg bei einem Perlen-durchmesser von etwa 1 mm).

Kobalt färbt in der äußeren wie inneren Flamme die Boraxperle blau. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Mangan oder Eisen wird die Perle violett bzw. grün; in der Reduktionsflamme verschwindet die Farbe des Mangans, die des Eisens verwandelt sich in Grün und die Perle erscheint rein blau von Kobalt oder grünlichblau von Kobalt und Eisen.

c) Fadenfärbung durch Räucherung und Nitroso- β -Naphthol, Empfindlichkeitsgrenze 0,0003 μg . Kobalt wird nach dem Räucherverfahren auf der Baumwollfaser als schwarzer Niederschlag erhalten. Nach diesem Ver-

fahren ist eine Unterscheidung von allen übrigen Elementen möglich, nicht aber von Nickel. Diese gelingt mit einer essigsäuren Lösung von Nitroso- β -Naphthol, da sich das damit imprägnierte Fadenende bei Anwesenheit von Kobalt rot färbt. Das gleichzeitige Vorhandensein von Nickel stört die Reaktion in keiner Weise.

Mikrochemischer Nachweis und Perlenfärbung: Nickel.

a) Fällung als Dimethylglyoximverbindung, Empfindlichkeitsgrenze 0,5 μ g.

Kristallform: Scharlachrote, dichroitische (rotviolett-braungelb) Nadelbüschel.

Ausführung der Reaktion: Der ammoniakalisch gemachten Lösung werden einige Kriställchen Dimethylglyoxim zugesetzt, worauf nach schwachem Erwärmen und darauffolgender langsamer Abkühlung die Kristallisation beginnt. Die Reaktion gelingt selbst bei Anwesenheit sehr großer Kobaltmengen (1:5000), vorausgesetzt, daß man die Lösung vorher mit viel Ammoniak und Luft schüttelt, wobei sich mit brauner Farbe lösliche Kobaltlake bilden.

b) Perlenfärbung: Borax- und Phosphorsalzperlen werden in der äußeren Flamme charakteristisch gefärbt; die heiße Boraxperle ist violett, beim Erkalten wird sie rotbraun. Die Phosphorsalzperle ist in heißem Zustande rötlich bis braunrot, kalt gelb oder rötlichgelb.

Über die quantitative Bestimmung sehr kleiner Mengen Kobalt und Nickel, siehe das Lehrbuch von F. Emich, Mikrochemie, Wiesbaden 1911 und J. Donau, Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie. Stuttgart 1913.

Nachweis von Kobalt neben Nickel.

Die vor längerer Zeit von N. Kraut¹⁾ angegebene und fast unbeachtet gebliebene Reaktion des Kobalts mit Dimethylglyoxim gestattet nach F. Feigl und L. Tustanowska,²⁾ dieses Metall auch neben Nickel — und zwar selbst noch in einer Verdünnung von 1:830000 — nachzuweisen. Die mit Natriumacetat und überschüssigem Dimethylglyoxim versetzte Lösung wird zu diesem Zwecke vom ausgeschiedenen Nickelglyoxim abfiltriert, nach Zugabe von Natriumsulfid mit Essigsäure angesäuert und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Dieser nimmt die entstandene komplexe Kobaltverbindung auf und färbt sich dadurch hellweinrot bis tiefviolett, je nach der Menge des vorhandenen Kobalts.

1. Quantitative Bestimmung des Kobalts und Nickels in Kiesen.

Die Bestimmung des Nickels geschieht am besten nach Tschugaeff-Brunck mittels Dimethylglyoxim, die Trennung des Nickels von Kobalt durch Elektrolyse und nachherige Fällung mit obigem Reagens.

0,5—1 g des Minerals (Magnetkies, Rotnickelkies usw.) werden nach dem Durchfeuchten mit HCl (Dichte 1,19) im Säuregemisch von G. Lunge (3 Vol. konzentrierte Salpetersäure von der Dichte 1,42 und 1 Vol. rauchende Salzsäure) in Lösung gebracht und oxydiert. Ist der Rückstand nicht rein weiß und noch Ni-haltig, so wird er nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Ausglühen mit HF und H₂SO₄ zur Trockne abgedampft, wieder in HCl gelöst und mit dem Filtrat vereinigt. Die Filtrate werden nun stark eingedampft, mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch Eindampfen in Sulfate verwandelt. Nach Entfernen der Stickstoffverbindungen

¹⁾ N. Kraut, Z. f. angew. Chem. 19, 1793 (1906).

²⁾ F. Feigl u. L. Tustanowska, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 762 (1924).

fällt man in der Hitze As, Sb, Cu, Pb, Bi usw. mit Schwefelwasserstoff. Hierbei hat man zu beachten, daß das Arsen in zwei Oxydationsstufen vorliegen kann. Das As_2O_5 wird daher vor dem Einleiten des H_2S durch Kochen mit schwefliger Säure möglichst zu As_2O_3 reduziert und dann erst das Arsen gefällt; so erhält man alles Arsen quantitativ im H_2S -Niederschlage. Die Filtrate des H_2S -Niederschlages werden durch längeres Sieden von diesem Gase befreit, mit Bromwasser wieder oxydiert, das überschüssige Brom weggekocht und nun zur Bestimmung der beiden Metalle Kobalt und Nickel geschritten.

Da alle Nickelminerale meist beträchtliche Mengen Eisen enthalten, so ist die Trennung von diesem Element erforderlich. Dieselbe geschieht am besten nach der Acetatmethode (siehe den betreffenden Abschnitt bei H. Michel, *Meteoreisen*, dieses Handbuch Bd. III, 614).

Soll nur das Nickel bestimmt werden, so setzt man auf je 1 g Einwaage 10—15 g Weinsäure zu, neutralisiert genau mit NH_3 — das Eisen fällt als Komplexsalz der Weinsäure nicht aus —, fällt mit 100 oder mehr ccm 1% iger alkoholischer Lösung von Dimethylglyoxim, verdünnt mit kochend heißem Wasser auf 500—700 ccm, setzt dann tropfenweise NH_3 zu, bis die Lösung deutlich danach riecht und läßt 1—2 Stunden an einem warmen Ort stehen. Dann filtriert man durch einen Gooch-Neubauerschen Platintiegel, wäscht mit heißem Wasser aus, filtriert schwach saugend die Flüssigkeit möglichst ab und trocknet bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz, was in etwa $\frac{3}{4}$ Stunden erreicht ist.¹⁾ Da das Nickeloxim 20,31% Nickel enthält, so ist, wenn a die angewandte Substanz, p die Menge des Nickeloxims bedeutet,

$$\frac{p \cdot 20,31}{a} = \% \text{ Nickel.}$$

Kleine Mengen Nickel kann man auch direkt durch mäßiges Glühen des Glyoximniederschlages als NiO bestimmen.

Quantitative Bestimmung von Kobalt und Nickel.

Sollen beide Elemente bestimmt werden, so müssen sie nach erfolgter Trennung von Eisen vorerst in Sulfate oder Chloride übergeführt werden, nicht aber in Nitrats.

Man fügt nach F. P. Treadwell für je 0,25—0,3 g Nickel 5—10 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 30—35 ccm konzentriertes NH_3 hinzu und verdünnt mit H_2O auf 150 ccm. Die Elektrolyse erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0,5—1 Ampere und 2,8—3,3 Volt mittels Netzelektrode. 0,2 g Nickel brauchen zur Abscheidung etwa 3 Stunden. Zur genauen Feststellung, ob alles Nickel und Kobalt ausgefällt ist, entnimmt man 5 ccm der Flüssigkeit, macht dieselbe essigsauer und prüft mit H_2S . Nach beendeter Elektrolyse wird bei ununterbrochenem Strome die Flüssigkeit abgehoben und die Elektrode einige Male mit Wasser gewaschen. Man wäscht die Elektrode am Schlusse mit Alkohol und wägt nach dem Trocknen im Trockenschrank. Ist viel Kobalt vorhanden, so nimmt man etwas mehr Ammoniak, weil Kobalt noch mehr als das Nickel die Neigung hat, sich als schwarzes $\text{Co}(\text{OH})_3$ an der Anode abzuschneiden. Die weitere Trennung der beiden Metalle erfolgt wie in Bd. III, zweiter Teil, S. 615, F. Berwerth und H. Michel, *Meteoreisen*, angegeben.

¹⁾ O. Brunck, Z. f. angew. Chem. 1844 (1907).

2. Bestimmung kleiner Mengen von Cu, Pb, Bi, Sb, As und Sn in Nickel- und Kobalterzen.

Meist enthalten die zu untersuchenden Mineralsubstanzen so geringe Mengen der oben genannten Elemente, daß für ihre Ermittlung eine Einwage von 1 g nicht genügt und eine größere bis zu 10 g, je nach dem mutmaßlichem Gehalte zu nehmen ist.

Man löst nach dem Durchfeuchten mit Wasser in Salzsäure (1,19) unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat, engt am Wasserbade ein, gibt eventuell zur Verflüchtigung vorhandener kleiner Mengen Arsen etwas Ferrochlorid hinzu, dampft abermals ein, verdünnt mit Wasser, filtriert vom Ungelösten ab und verascht nach dem Auswaschen das Filter. Der Rückstand wird mit Flußsäure und kleinen Mengen Schwefelsäure aufgenommen, zur Trockne eingedampft und die Kieselsäure abgeraucht, dann mit Salzsäure gelöst und mit der ersten Lösung vereinigt. Man fällt nun Eisen und Tonerde mit Ammoniak, löst den Niederschlag eben wieder in Salzsäure und verdünnt mit kaltem Wasser auf 100 ccm. Nun leitet man einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff ein, worauf sich die ausgefällten Sulfide gut absetzen und die Flüssigkeit über dem Niederschlag farblos, bei hohem Eisengehalt grün gefärbt wird.

Enthält das Erz Zink, worauf man sich vor der Analyse auf qualitativem Wege zu überzeugen hat, so ist die mit Schwefelwasserstoff zu fällende Lösung stärker salzsauer zu halten und überdies dem Schwefelwasserstoffwasser etwas freie Salzsäure hinzuzufügen.

Die ausgefällten Sulfide können enthalten: **Cu, Pb, Bi, Sb, Sn** und fallweise **As**. Die Sulfide werden abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und hierauf mit verdünnter, etwa 10% iger Natriumsulfidlösung in der Wärme behandelt. Man trennt auf diese Weise die Sulfide von Sb, As und Sn von den in Natriumsulfid unlöslichen Cu-Pb-Bi-Sulfiden.

Größere Mengen Arsen, wie sie in Kobalt- und Nickelerzen stets vorhanden sind, bestimmt man in einer eigenen Einwage nach dem Destillationsverfahren mittels Hydrazinchlorhydrat oder Ferrochlorid (siehe Analysenmethoden bei Arsen, Bd. III, 1. Teil, S. 619).

Nach Auswaschen mit Na_2S -haltigem Wasser löst man die ungelösten Sulfide (Cu, Pb, Bi) in starker Salpetersäure, raucht mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure ab, löst nach dem Erkalten mit wenig Wasser, kühlt ab, versetzt mit einem Drittel des Volumens mit Alkohol und läßt zur Abscheidung des Bleisulfats über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird durch ein Barytfilter filtriert, mit alkohol- und schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und, vom Filter getrennt, im Porzellantiegel verascht. Die Gewichtsbestimmung erfolgt nach Befeuchten mit Salpetersäure und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure nach abermaligen Abdampfen und Glühen. Erst dann gibt man die Hauptmenge des PbSO_4 hinzu und glüht nochmals schwach.

Das Filtrat vom Blei wird nun bis zum vollständigen Entweichen des Alkohols gekocht, abgekühlt und nach bekanntem Verfahren mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat das Wismut gefällt. Häufig, bei viel Eisen ist der Niederschlag braun gefärbt; ist dies der Fall, so wird er in verdünnter Salzsäure gelöst und Bi durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Wismutsulfid wird nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser in Salpetersäure gelöst, die

Lösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat als Carbonat gefällt, gewaschen und geglüht: Bi_2O_3 .

Das Filtrat vom Wismut säuert man mit Salzsäure schwach an und fällt das Kupfer mit H_2S als CuS . Der Niederschlag wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in der für diesen Fall vorgeschriebenen Weise gut ausgewaschen, wobei bei Anwesenheit von Zink darauf zu achten ist, daß die Waschwässer schwach salzsauer sind.

Ist der Gehalt an Kupfer gering, so kann der Niederschlag direkt geglüht und als CuO gewogen werden. Genauer fällt die Bestimmung aus und bei größeren Kupfermengen ist dies notwendig, wenn man dieses Metall elektrolytisch abscheidet. Zu diesem Zwecke glüht man den erhaltenen Kupfersulfidniederschlag vorsichtig in einem Porzellantiegel, damit er nicht zusammensintert, löst ihn in möglichst wenig Salpetersäure (1,20) — 10 bis 20 ccm genügen — und elektrolysiert.

Antimon-, Arsen- und Zinnsulfid haben sich inzwischen in Natriumsulfid gelöst und werden kurz in folgender Weise getrennt:

Man fällt die Sulfide mittels verdünnter Salzsäure, filtriert und wäscht mit Wasser. Hierauf löst man sie in starker Kalilauge und oxydiert mit Chlorwasser oder Wasserstoffsperoxyd. Der Überschuß des Oxydationsmittels muß durch Kochen vollständig zerstört werden. Die Trennung des Antimons von Zinn geschieht am besten nach der Methode von F. W. Clarke, modifiziert von F. Henz¹⁾ mittels Oxalsäure (siehe Trennungsmethoden Antimon-Zinn, Bd. III, 1. Teil, S. 173).

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wird durch Kochen von H_2S befreit, mit Salpetersäure (1,40) oxydiert und abkühlen gelassen. Eisen und Mangan trennt man von Kobalt, Nickel und allenfalls vorhandenem Zink mit Ammoniak und Bromwasser.

Im Filtrat fällt man nach entsprechender Konzentration und Ansäuern mit Essigsäure heiß mit H_2S die Metalle Ni, Co und Zn, glüht schwach im Porzellantiegel, löst in Salzsäure und trennt nach der Zimmermannschen Methode Co und Ni von Zink.²⁾ Im Filtrat von Zink bestimmt man das Co und Ni am besten elektrolytisch bzw. mit Dimethylglyoxim.

3. Analyse des Garnierit.

1 g des Minerals wird in Königswasser gelöst, die Kieselsäure durch mehrmaliges Eindampfen mit HCl in bekannter Weise unlöslich gemacht, mit HCl aufgenommen, verdünnt und die Kieselsäure abfiltriert. Ist der Rückstand grünlich gefärbt, so empfiehlt es sich, denselben mit Natrium-Kaliumcarbonat aufzuschließen und nach dem Lösen in Salzsäure die Filtrate zu vereinigen. Im Filtrat fällt man zunächst das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und trennt im Filtrate vom Kupfersulfid Aluminium und Eisen von Mangan, Nickel und Kobalt nach der Acetatmethode. Die weitere Behandlung erfolgt wie auf S. 971.

H. Großmann³⁾ füllt das salzsaure Filtrat in einen Meßkolben von 250 ccm und entnimmt zur Analyse zweimal je 100 ccm. Je 100 ccm werden

¹⁾ F. Henz, Z. anorg. Chem. **37**, 1 (1903); Z. f. anal. Chem. **46**, 604 (1907).

²⁾ F. P. Treadwell, Quant. Analyse, 10. Auflage, 133 (1922).

³⁾ H. Großmann, Chem.-Ztg. **33**, 852 (1909).

mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert und eben ammoniakalisch gemacht — eine geringe Ausfällung von Ferrihydroxyd schadet nicht —, erwärmt und in der Hitze H_2S eingeleitet. Dieser Niederschlag enthält alles Eisen, Aluminium, Mangan, Kobalt und Nickel; derselbe wird abfiltriert und im Filtrat das Magnesium als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

Der schwarze Niederschlag wird in Königswasser gelöst und nach dem Abdampfen und Aufnahme in Salzsäure die Acetattrennung durchgeführt. Die weitere Trennung erfolgt in bekannter Weise.

Zur Trennung des Nickels von Kobalt und Mangan im Eisenacetatfiltrat gibt H. Großmann Citronensäure und Hydrazinsulfat (zur Vermeidung der Oxydation des Mangans) hinzu und fällt das Nickel mit Dimethylglyoxim als $Ni(C_2H_5N_4O)_2$. In dem heißen Filtrate werden Kobalt und Mangan durch H_2S als Sulfide gefällt, in Sulfate übergeführt und weiter nach O. Brunck¹⁾ getrennt.

Nickel- und Kobaltoxyde. Bunsenit.

Synonym: Nickeloxydul.

Das Mineral ist regulär und kristallisiert in Oktaedern.

Analyse.

	theoret.
Ni	78,5
O	21,5
	100,0

Analysen fehlen.

Die **Formel** ist: NiO .

Eigenschaften. Das Nickeloxydul Bunsenit bildet pistaziengrüne, glasglänzende und durchscheinende Kriställchen. Die Dichte ist 6,4—6,8, die Härte ist 5,5—6, der Strich ist braunschwarz. Das Mineral ist unschmelzbar und in Säuren schwer löslich, von $KHSO_4$ wird es leicht aufgeschlossen.

Vorkommen. Selten mit Nickelocker und Wismut in Hohlräumen von Nickel und Mangan zu Johannegeorgenstadt in Sachsen.

Synthese.

Künstlich in Metallschlacken: Grüne Oktaeder von der Dichte 6,80.

Bunsenit wurde künstlich und zwar krystallinisch hergestellt durch J. J. Ebelmen²⁾ mittels Einwirkung von CaO auf geschmolzenes Nickelborat. Ferrières und E. Dupont³⁾ erhielten das Mineral durch Erhitzen von $NiCl_2$ auf Rotglut in einer Wasserdampf-atmosphäre. Keine dieser Synthesen hat aber irgendwelche Beziehungen zu dem Vorkommen des Minerals in der Natur.

Künstlich findet sich der Bunsenit ferner im Rosettenkupfer als metallglänzende, reguläre, grauschwarze, mikroskopische Oktaeder.⁴⁾

¹⁾ F. P. Treadwell, Quant. Analyse 133 (1922) und H. Großmann, l. c.

²⁾ J. J. Ebelmen, C. R. **33**, 526 (1851).

³⁾ L. Bourgeois, Reproduction artificielle des minéraux 51, Paris 1884 und P. Groth, Chemische Krystallographie 70 (1906—1919).

⁴⁾ F. Sandberger, J. d. nass. Ver. f. Naturk. 131 (1851).

Ferner entsteht NiO aus Nickelhydroxyd oder Nickelcarbonat durch Glühen, muß aber dann in H auf 100° C erhitzt werden, um als Ni₂O₃ etwas überschüssigen O abzugeben.¹⁾

Nach W. Müller²⁾ entsteht NiO beim Erhitzen von Ni₂O₃ im geschlossenen Rohre auf 150° C.

Weitere Synthesen siehe in Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie 7. Aufl. V, 141 (1909).

Heubachit.

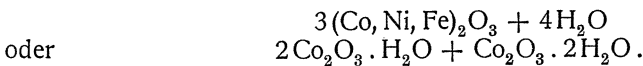
Das Mineral bildet kleinkugelige und nierenförmige Krusten, plattenförmige Dendriten, sowie dünne rußähnliche Anflüge. Die Kristallform ist unbekannt.

Analyse.

	Mol.-Gew.	
Co ₂ O ₃	65,50	0,3948
Ni ₂ O ₃	14,50	0,0876
Fe ₂ O ₃	5,13	0,0321
Mn ₂ O ₃	1,50	0,0095
H ₂ O	12,59	0,6988
	99,22 *)	0,5240
		0,6988

*) F. Sandberger, Sitzber. d. math.-phys. Kl. d. Ak. München 238—242 (1876); anal. Zeitschel.

Aus der Analyse errechnet sich die **Formel**:



Eigenschaften. Charakteristisch ist die tiefschwarze Farbe und der schwach firnisähnliche Glanz des Minerals, der im Strich in einen halbmattlichen übergeht. Die Dichte ist 3,75, die Härte zwischen 2 und 3.

Vor dem Lötrohr allein unschmelzbar, gibt mit Borax eine lasurblaue Perle, die sich nach längerem Reduzieren durch Nickelausscheidung stark trübt und magnetisch wird. Mit Soda und Salpeter schwache Manganreaktion. Gibt im Kölbchen viel Wasser. In Salzsäure beim Erwärmen unter starker Chlorentwicklung zu blaugrüner Flüssigkeit löslich; beim Verdünnen mit Wasser wird diese rosenrot.

Vorkommen. Als sehr junge Bildung auf Klüften von fleischrotem Baryt, ferner als Verkittung von Quarz- und Feldspatbröckchen aus dem Granit. Zuweilen liegt unter dem Heubachit noch ein sehr dünner, oft nur hautartiger Überzug von Brauneisenstein, von dem jener sich leicht und glatt ablöst.

Genesis. F. Sandberger³⁾ vermutet Verdrängung nickelhaltiger Kobaltblüte durch Braunspat, wobei zunächst Kobaltspat gebildet wurde. An Heubachitstücken von Copiapó, Chile, konnte F. Sandberger noch den Kern von Kobaltspat beobachten.

¹⁾ H. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 7, 249 (1836).

²⁾ W. Müller, Pogg. Ann. 136, 51 (1869).

³⁾ F. Sandberger, Erzgänge 413 (1885).

Transvaalit.

Ein Kobalthydroxyd von nicht näher bestimmter Zusammensetzung, amorph.

Analyse.

MgO	0,30
CaO	0,40
CoO	3,82
NiO	0,15
Al ₂ O ₃	2,68
Fe ₂ O ₃	2,41
Co ₂ O ₃	65,80
As ₂ O ₅	5,79
SiO ₂	6,35
H ₂ O	12,19
	99,89

Transvaalit von der Kobaltgrube, 30 Meilen nördlich von Middleburg, Transvaal (Südafrika); anal. T. B. Mac Ghie u. D. Clark, Eng. Min. J. 50, 96 (1890) u. E. S. Dana, Min. 260 (1892).

Aus der Analyse ist nicht ersichtlich, welche Oxyde als Verunreinigungen gelten und daher eine Formel nicht aufgestellt. Aus dem Vergleich mit der Analyse des Heubachits erkennt man aber, daß es sich im wesentlichen um ein Kobaltihydroxyd handelt.

Eigenschaften. Bildet schwarze knollige Adern im Quarzit. Die Dichte ist 3,846, die Härte ist 4.

Er ist in Salzsäure unter Cl-Entwicklung leicht löslich.

Genesis. Durch Oxydation aus Kobaltarsenid entstanden.

Heterogenit.

Das Mineral kristallisiert in derben, traubigen und nierenförmigen Aggregaten, die Kristallform ist unbekannt, vermutlich kommt es im frischen Zustande amorph vor.

Analysen.

	1.	2.
MgO	0,45	2,02
CaO	1,60	3,60
CoO	59,03	39,94
CuO	0,60	0,56
Al ₂ O ₃	1,30	—
Fe ₂ O ₃	1,20	9,80
Bi ₂ O ₃	0,35	0,32
H ₂ O	14,56	12,25
O	5,03	2,81
Unlösl.	16,00	32,20
	100,12	98,50 (?)

1. Heterogenit von Schneeberg; anal. A. Frenzel, Journ. prakt. Chem. 5, 404 bis 407 (1872).

2. Wie 1.; in der Originalarbeit liegt vermutlich ein Analysenfehler vor. Die Summe ergäbe 103,50.

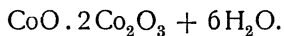
Die meisten der Bestandteile sind als Beimengungen in Abzug zu bringen, der Rückstand, der aus Kieselsäure besteht, ebenso. Es ergibt sich sodann:

	1.	2.
CoO	6,41	5,54
H ₂ O	75,17	68,83
O	18,54	24,13
	100,12	98,50

Verrechnet man den Sauerstoff des einen Teiles des Kobaltoxyduls zu Oxyd, so wird die Zusammensetzung:

	1.	2.
CoO	14,32	16,24
Co ₂ O ₃	67,26	58,13
H ₂ O	18,54	24,13
	100,12	98,50

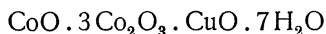
Daraus ergibt sich ungefähr folgende Zusammensetzung:



Dieser Formel würde entsprechen:

CoO	14,55
Co ₂ O ₃	64,42
H ₂ O	21,03
	100,00

A. Schoep¹⁾ hat für ein anderes Vorkommen von der Mine l'Étoile, Elisabethville (Katanga), die Formel zu



angegeben. Wegen der innigen Verwachsung mit Malachit und Kieselkupfer war es schwierig, genügend analysenreines Mineral zu erhalten.

Eigenschaften. Das Mineral ist von schwarzer Farbe, anthrazitähnlich, glasglänzend mit muscheligem Bruch und braunschwarzem Strich. Die Dichte ist 3,448. Die Härte ist zwischen 3 und 4. Die Lichtbrechung ist höher als 1,75.

Vor dem Lötrohr schwierig an den Kanten schmelzbar; nach dem Glühen schwach magnetisch. Gibt im Kölbchen Wasser. Auch schwache Manganreaktion ist manchmal zu beobachten.

Vorkommen. Als Zersetzungsprodukt des Speiskobalts, auf Kobalt- und Nickelgängen, zusammen mit rotgefärbtem Kalkspat und Pharmakolith, besitzt Ähnlichkeit mit Erdkobalt, warzige und plattenförmige Aggregate auch auf Klüften von Baryt.

Synthese. Die in der Natur aufgefundenen Hydrate sind bisher synthetisch hergestellt worden. Die Verbindung CoO kann dagegen leicht durch gelindes Glühen von Co(OH)₂ oder CoCO₃ bei Luftabschluß erhalten werden.²⁾

¹⁾ A. Schoep, Bull. soc. chim. Belgique **30**, 207 (1921). Ref. Chem. ZB. II, 1112 (1921).

²⁾ W. Beetz, Pogg. Ann. **61**, 472 (1844).

Ferner entsteht die wasserfreie Verbindung durch Überleiten von Wasserstoff über nicht über 350° C erhitztes $\text{Co}(\text{OH})_2$ und durch Glühen von CoCl_2 im Wasserdampfstrom.¹⁾

Die Darstellung künstlicher hydratisierter Kobaltoxyde verschiedener Zusammensetzung siehe Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie 7. Aufl. V, 1, 217 (1909).

Schulzenit.

Wahrscheinlich zum größten Teile aus Heterogenit bestehend und daher ein Kobalthydroxyd, stark gemengt mit Kupferoxyd. Das Mineral ist amorph.

Winklerit.

Das Mineral ist amorph.

Analysen.

	1.	2.	3.
MgO	—	0,66	0,55
CaO	5,35	11,32	11,93
NiO	2,58	5,37	4,48
CoO	28,91	21,02	17,02
CuO	13,21	20,37	23,13
Fe ₂ O ₃	3,05	1,59	1,36
Co ₂ O ₃	10,34	—	—
SiO ₂	2,64	0,29	0,31
As ₂ O ₅	10,29	27,70	28,18
H ₂ O	14,08	9,37	9,87
O	—	1,40	?
CO ₂	10,37	0,82	—
	100,82	100,30	96,83

1. Winklerit von Motril (Spanien); anal. Cl. Winkler, N. JB. Min. etc. 1872, 816.

2. Dasselbe Vorkommen, inkl. 0,39 MnO₂, ebenda 1882, II, 257.

3. Dasselbe Vorkommen wie Analyse 2.

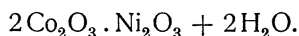
	4.	5.
CaO	9,27	—
NiO	12,98	25,20
CoO	23,80	46,20
CuO	15,01	—
Fe ₂ O ₃	0,71	—
SiO ₂	0,29	—
As ₂ O ₅	20,50	—
H ₂ O	12,12	20,60
O	4,11	8,00
	100,49	100,00

4. Inkl. Bi₂O₃ 1,70 von Motril (Spanien); anal. Iwaya, N. JB. Min. etc. 1882, II, 256.

5. Berechnet von A. Weisbach, Min. Notizen II, N. JB. Min. etc. 1882, II, 248.

¹⁾ Ph. Schwarzenberg, Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. 47, 211 (1856).

A. Weisbach hat nach Abzug der Bestandteile des das Mineral begleitenden Olivenits ($\text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_5$) und einer dem Olivenit entsprechenden Kalkverbindung, sowie sonstiger Verunreinigungen, folgende Analyse 5 entsprechende Formel aufgestellt:



Diese Formel erfordert:

Co_2O_3	54,97
Ni_2O_3	27,15
H_2O	17,88
		100,00

Eigenschaften. Das Mineral findet sich in derben Massen von muscheligen Bruch und geringem Glanze. Die Farbe ist bläulich- bis samtschwarz, der Strich ist dunkelbraun und mild. Die Dichte ist 3,709—3,725, die Härte ist 3.

Vor dem Lötrohr unschmelzbar, charakteristisch grüne Flammenfärbung; blaue Borax- und Phosphorsalzperle. Gibt im Kölbchen Wasser.

Vorkommen. Das Mineral findet sich auf Klüften und nesterweise im Dolomit zusammen mit Galapektit, Erythrin und Malachit. Es ist aus Erythrin durch Verwitterung entstanden.

Asbolan siehe Manganoxyde, Bd. III, S. 875.

Platin.

Von L. Duparc (Genf).

Allgemeines über die Platinerze. ¹⁾

Das Platin, wie es sich im Dunit und Pyroxenit findet, und aus dem Alluvium oder Eluvium gewonnen wird, ist kein reines Metall, sondern vielmehr ein Gemisch verschiedener Metalle der Platingruppe. Verschiedenartige Legierungen des Platins mit anderen Elementen, speziell Eisen, herrschen darin vor. Je nach dem Überwiegen des einen oder anderen, oder je nach dem Fehlen von diesem oder jenem, können die aufbauenden Elemente dieses Gemisches in folgende Gruppen eingeteilt werden:

1. Gruppe des Iridiums,
2. " " Osmiridiums,
3. " " Palladiums,
4. " " Platins,
5. " " Eisens.

Iridium. Es scheint sehr selten zu sein, wurde aber in freiem Zustande im Platinerze des Urals schon vorgefunden. Es enthält meistens viel Platin,

¹⁾ L. Duparc et M. Tikonowitch, Le Platine et les Gîtes platinifères de l'Oural et du Monde, 1920, Sonor, éditeur, Genève.

ein wenig Rhodium, aber nie Osmium. Die Anreicherung an Platin bis 50% und darüber, wird als Platin-Iridium bezeichnet. Die seltenen Kristalle des Iridiums, die man kennt, sind regulär, mit 2 Formen (100), (110) seltener (111), (310) und 430). Seine Farbe ist weiß, mit einem leichten Stich ins Gelbliche; der Bruch splitterig.

Osmiridium. Ist viel häufiger in Platinerzen enthalten als das metallische Iridium. Gewöhnlich trifft man es in Platinerzen dunitischen Ursprungs an. Neben Iridium und Osmium enthält es immer noch ein wenig Platin, und hie und da geringe Mengen von Kupfer und Eisen. Die rhomboedrischen Kristalle sind immer stark zusammengedrückt in der Richtung (0001), daher ihr tafelförmiges Aussehen. Die gewöhnlichen Formen sind (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 1), (22 $\bar{4}$ 3). Je nach Zusammensetzung unterscheidet man Newianskit, zinngrau, und Sysserkit (Os, Ir, Pt, Rh, Ru) von dunklerer Farbe.

Palladium. Das gediegene Palladium findet sich äußerst selten in den Platinerzen des Urals. Dagegen wurde es sehr oft im Platinerze des Choco (Äquat. Columbien) und demjenigen von Brasilien angetroffen. Kristallisiert zeigt es die Fläche des Oktaeders (111), seltener in Verbindung mit dem Würfel (100). Palladium ist metallisch glänzend, von weißer oder stahlgrauer Farbe. Es unterscheidet sich von den übrigen Platinmetallen durch seine Löslichkeit in Salpetersäure.

Platin. Die Platinerze sind feste Lösungen der zwei Hauptmetalle Platin und Eisen, denen sich gewöhnlich noch andere Metalle, wie Ir, Rh, Pd, Os, Cu, Au, Ag, ja sogar Ni, Co und Mn anreihen. Diese Anschauungsweise bezieht sich hauptsächlich auf die Platinerze des Urals. In Brasilien dagegen kommen Platinerze vor, die frei von Eisen, dafür aber sehr reich an Palladium sind.

Tatsächlich kommen drei hauptsächlich Platinerze vor:

1. Das reine Platin und das Platin-Palladium.
2. Der Polyxen, welcher 80—88% Platin und 6—10% Eisen enthält, gewöhnlich nicht magnetisch, und von heller Farbe ist.
3. Das Ferro-Platin, welches 70—78% Platin und 12—20% Eisen enthält, meistens magnetisch und von dunklerer Farbe ist.

Metallisches Eisen und Ferronickel.

Das metallische Eisen wurde aus dem Ferroplatin des Tagil (Ural) durch Nakerine¹⁾ in Form kleiner Schuppen isoliert. Das metallische Eisen scheint gelegentlich von Ferronickel begleitet zu sein.

Qualitative Analyse der Platinerze.

Im Prinzip kann die qualitative Analyse der Platinerze nach einem in der quantitativen Analyse benutzten Gange ausgeführt werden. In diesem Falle aber muß das Osmiridium für sich speziell gesucht werden, da es beim quantitativen Analysengang durch Königswasser isoliert wird. Es sind zwei,

¹⁾ In N. Wyssotsky, Die Platinseifengebiete von Iss und Nyšni-Tagil im Ural. Mémoires du Comité géologique de Russie. Livraison 62 nouvelle série.

von den quantitativen verschiedene Methoden zur qualitativen Untersuchung der Platinerze bekannt.

1. Die Methode von F. Mylius und R. Dietz.¹⁾
2. " " " E. Leidié und L. Quenessen.²⁾

1. Methode von F. Mylius und R. Dietz.

Die Autoren bemerken selbst zu diesem Verfahren, daß es nur zur ersten Orientierung des Analytikers bestimmt ist, und keineswegs Anspruch auf einen genauen Scheideprozeß machen soll. Es wird vorausgesetzt, daß die 6 Platinmetalle, in der Gesamtmenge von etwa 1 gr, sich neben Gold, Silber und unedlen Metallen in neutraler oder saurer, chlorhaltiger Lösung befinden. Um Platinlegierungen in Lösung zu bringen, schließt man sie durch Schmelzen mit Blei auf, wodurch Ir und Ru in unlöslicher, die anderen Metalle in löslicher Form erhalten werden. Die beiden ersten werden dann, wie weiter unten angegeben, behandelt. Man destilliert die Lösung, welche alle Metalle enthält, mit verdünnter HNO_3 in einer Retorte, und fängt die Dämpfe in Natronlauge auf. An deren Gelbfärbung gibt sich die Anwesenheit von Osmium schon zu erkennen. Säuert man mit HCl an, so bemerkt man den Geruch von OsO_4 ; erwärmt man mit wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, so entsteht ein brauner Niederschlag von Osmiumsulfid.

Die von Os befreite Lösung wird nach dem Erkalten mit kleinen Mengen von Äther (nötigenfalls mehrmals) geschüttelt, wobei sich der Äther durch AuCl_3 gelb färbt. Da aber bei Anwesenheit von Chromsäure oder Ferrichlorid, welche beide ebenfalls in den Äther übergehen, die Farbe des Goldchlorids verdeckt werden kann, so ist der entscheidende Nachweis des Goldes durch Reduktion zu bewirken; z. B. S durch FeSO_4 in Gegenwart freier Mineralsäure.

Die von den Ätherauszügen getrennte Lösung wird nun mit Ammoniumacetat und Ameisensäure mehrere Stunden unter Anwendung des Rückflußkühlers gekocht, wodurch die sämtlichen Edelmetalle reduziert werden. Das schwarze Metallpulver wird nach dem Waschen mit Ammoniumacetat getrocknet und in Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom geblüht. Hierbei sublimiert Quecksilber. Der Rückstand wird zum Extrahieren von Zinn und anderen unedlen Metallen mit warmer Salzsäure behandelt, getrocknet, und im Porzellanschiffchen durch schwaches Glühen in feuchtem Chlor aufgeschlossen. Ein schließlich bleibender Rückstand, welcher Ir und Ru enthalten kann, wird zur späteren gemeinschaftlichen Aufarbeitung mit ähnlichen Produkten aufbewahrt.

Die meist rotbraune Lösung wird mit gesättigter Salmiaklösung versetzt, und zwar so lange, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Ammoniumdoppelsalze von Pt, Ir und Ru fallen aus, während Rh und Pd gelöst bleiben. Diese Trennung ist jedoch niemals vollkommen, da das Ru-Salz ziemlich leicht löslich ist.

Um nun Ir und Ru von Pt zu trennen, löst man den Niederschlag in wenig warmem Wasser auf, und versetzt die Lösung mit einer kleinen Menge von salzsaurem Hydroxylamin, wodurch Ir- und Ru-Tetrachlorid zu Sesqui-

¹⁾ F. Mylius u. R. Dietz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 3187 (1898).

²⁾ E. Leidié u. L. Quenessen, Bull. soc. chim. [3] **27**, 179 (1902).

chlorid reduziert werden, die beim Versetzen mit NH_4Cl nicht ausfallen, während $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ausgeschieden wird. Es ist indessen zu berücksichtigen, daß die beiden ersteren Metalle aus konzentrierten Lösungen ebenfalls als Ammoniumdoppelsalze abgeschieden werden können. Der Platinsalmiak ist daher nötigenfalls durch Umkristallisieren zu reinigen.

Zur Trennung des in Lösung gebliebenen Ir und Ru verdampft man die Flüssigkeit, fügt den oben bei der Aufschließung durch Chlor ungelöst gebliebenen Rückstand hinzu, glüht die Masse im Wasserstoffstrome, und schmilzt den Metallrückstand im Silbertiegel mit Ätzkali und Salpeter. Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser geht Kaliumruthenat in Lösung, während ein blauschwarzes Pulver von Iridiumoxyd und saurem iridiumsauren Kalium zurückbleibt.

Die Lösung wird mit Chlor gesättigt, und aus einer Retorte so lange destilliert, als das Destillat noch durch RuO_4 gefärbt wird.

Die Dämpfe streichen durch verdünnten, mit HCl versetzten Alkohol, welcher sich gelbbraun färbt und das Ru als Chlorid enthält.

Versetzt man die ammoniakalisch gemachte Lösung mit wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und erwärmt dieselbe, so tritt eine intensiv violettrote Färbung auf. Der Ir-haltige Rückstand, wird mit Kochsalz gemengt, im Chlorstrome aufgeschlossen. Es bildet sich das Natriumdoppelchlorid, aus dessen dunkelbrauner, wäßriger Lösung durch Zufügen von Salmiak $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ gefällt wird.

Das salmiakhaltige Filtrat vom Pt-Ir-Ru-Niederschlage wird zur Trennung des Rhodiums vom Palladium mit überschüssigem Ammoniak langsam zur Trockne verdampft, und mit möglichst wenig warmer, verdünnter Ammoniaklösung aufgenommen; etwa ungelöst bleibende dunkle Flocken, welche meist Ru enthalten, werden abfiltriert. Nach dem Erkalten scheidet sich das Rh in gelblichen Kristallen als Chloropurpleochlorid, $\text{Rh}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_6$ ab, welche in heißer, konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich sind.

Aus dem ammoniakalischen Filtrate des Rh-Salzes erhält man das Pd zunächst in unreinem Zustande durch Übersättigen der Lösung mit konz. HCl als Palladosamminchlorid $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Nach der Reduktion desselben durch Glühen im Wasserstoff zieht man das Pd mit warmer, konz. HNO_3 aus, verdampft die braune Lösung vorsichtig zur Trockne, nimmt in Wasser auf, und fällt das Pd durch Quecksilbercyanid aus.

Methode von E. Leidié und L. Quenessen.¹⁾

Das Metallgemisch soll in feinverteilter Form — Schwamm oder Mohr — vorliegen.

Man mischt dasselbe mit 5—6 Teilen Na_2O_2 und erhitzt gelinde im Niltiegel. Die Masse schwärzt sich und wird teigig. Man rührt mit einem Nispatel um, und erhitzt, bis die Masse dünnflüssig geworden ist. Dann läßt man erkalten, stellt den Tiegel in eine Porzellanschale, welche man mittels eines umgekehrten Trichters zugedeckt hat, und gießt sehr vorsichtig 10- bis 12 mal das Gewicht von Na_2O_2 an Wasser zu. Die Masse erhitzt sich stark und eine heftige Sauerstoffentwicklung setzt ein. Nach beendigter Reaktion läßt man absitzen, filtriert, und wäscht den Rückstand durch Dekantieren aus.

¹⁾ E. Leidié u. L. Quenessen, Bull. soc. chim. [3] 27, 179 (1902).

Alle Pt-Metalle sind oxydiert worden. Os, Ru, Pd und Ir befinden sich in der Lösung. Der Rückstand wird von Pt- und Rh-Oxyd neben ein wenig NiO, welches vom Tiegel herrührt, gebildet. Osmium ist gänzlich in Natriumosmiat (Na_2OsO_4) verwandelt und wird im Chlorstrom abdestilliert.

Ruthenium ist in der Schmelze in Natriumperrutheniat (NaRuO_4) übergeführt worden. Es wird von Wasser als Rutheniat Na_2RuO_4 gelöst. Eine ähnliche Destillation wie beim Os der Explosionsfähigkeit des RuO_4 wegen wird mit viel Vorsicht geleitet, gibt aber Tetroxyd, welches von Alkohol und HCl in RuCl_3 übergeführt wird. Ist OsO_4 gleichzeitig zugegen, so wird es in der alkoholischen HCl-Lösung nicht reduziert. Es wird durch gelindes Erwärmen in eine zweite, alkoholische, Kalilauge enthaltende Vorlage geleitet.

Palladium ist als Alkalipalladat mit gelber Farbe gelöst. Man neutralisiert mit HCl und nach Zufügung von viel KCl und ein wenig HNO_3 langsam. Es bilden sich rote Kristalle von Kaliumchloropalladat.

Iridium ist als ein lösliches, basisches Natriumiridiat vorhanden. Die Lösung ist blau. Beim Eindampfen derselben mit KCl und HNO_3 , wie beim Pd, bilden sich schwarze Kaliumchloroiridatkristalle.

Der wasserunlösliche Rückstand enthält das Platin in Form von vierwertigem Oxyd, PtO_2 , oder wohl als basisches Natriumhexaoxyplatinat, löslich in HCl, und das Rh als RhO_2 teilweise in HCl löslich, teilweise als Rh_2O_3 in HCl unlöslich. Es wird mit heißer konz. HCl behandelt. Man filtriert, dampft den größten Teil der Säure ab, neutralisiert das Filtrat mit NaNO_2 , fügt danach Na_2CO_3 zu, kocht auf, und filtriert. Als unlöslicher Rückstand bleibt NiCO_3 , während die Platinmetalle als Doppelnitrite in Lösung bleiben. Man fügt nun einen Überschuß von HCl zu und verdampft bis zur Trockne. Hierauf wird der trockne Rückstand mit Wasser aufgenommen.

Platin gibt in dieser Lösung mit NH_4Cl gelbes Ammoniumplatinchlorid $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Der großen, von der Nickelfällung herrührenden NaCl-Menge wegen ist die Reaktion hier jedoch sehr wenig empfindlich. Besser wäre es, die Metalle in der von Nitriten befreiten salzsauren Lösung durch ameisensaures Natrium zu reduzieren, und das Gemenge mit der entsprechenden Menge NaCl im Chlorstrom aufzuschließen.

Rhodium gibt sich durch die vom Natriumchlororhodate, Na_3RhCl_6 , herrührenden rote Farbe der Lösung zu erkennen.

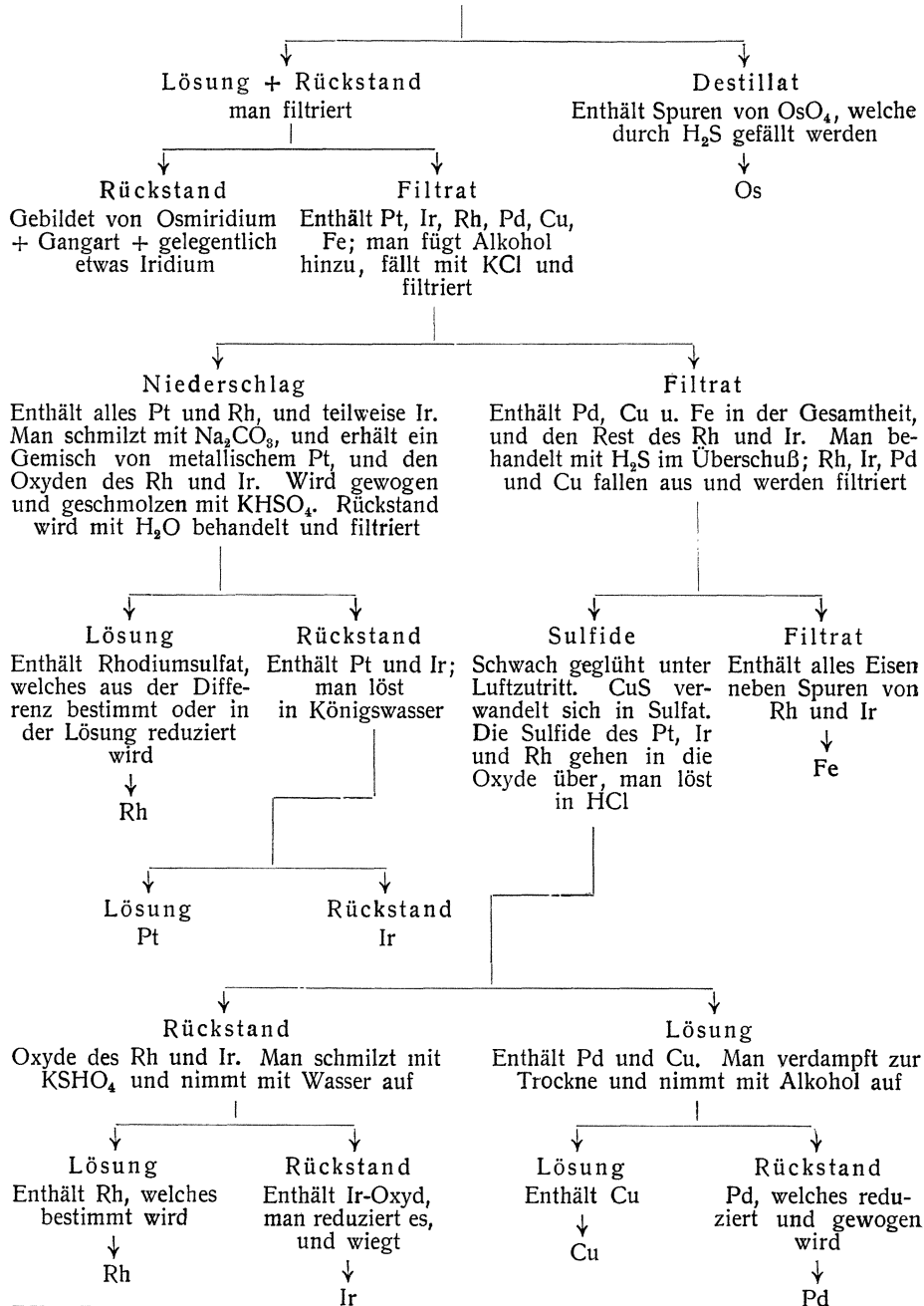
Quantitative Analyse der Platinerze.

Es sind fünf klassische Methoden der Platinerzanalyse bekannt. Drei derselben, die Methoden von J. Berzelius, von C. Claus, und die von H. St. Claire Deville u. H. Debray, basieren auf den verschiedenen Eigenschaften der komplexen Chlorosalze und der Sulfide. Die Methode von H. St. Claire Deville und J. S. Stas beruht auf Eigenschaften der Legierungen Platinmetalle mit Blei. Die letzte endlich, die von E. Leidié geschaffene, stützt sich auf das Verhalten der komplexen Nitrite. Im folgenden führen wir diese Methoden der Einfachheit halber nicht in extenso, sondern nur schematisch an, indem wir uns an eine ausführliche Arbeit von H. C. Holtz¹⁾ halten.

¹⁾ H. C. Holtz, La composition des minerais de Platine de l'Oural. Thèse de doctorat, présentée à la faculté des sciences de l'Université de Genève et faite au laboratoire de Chimie analytique Pr. L. Duparc, Genève.

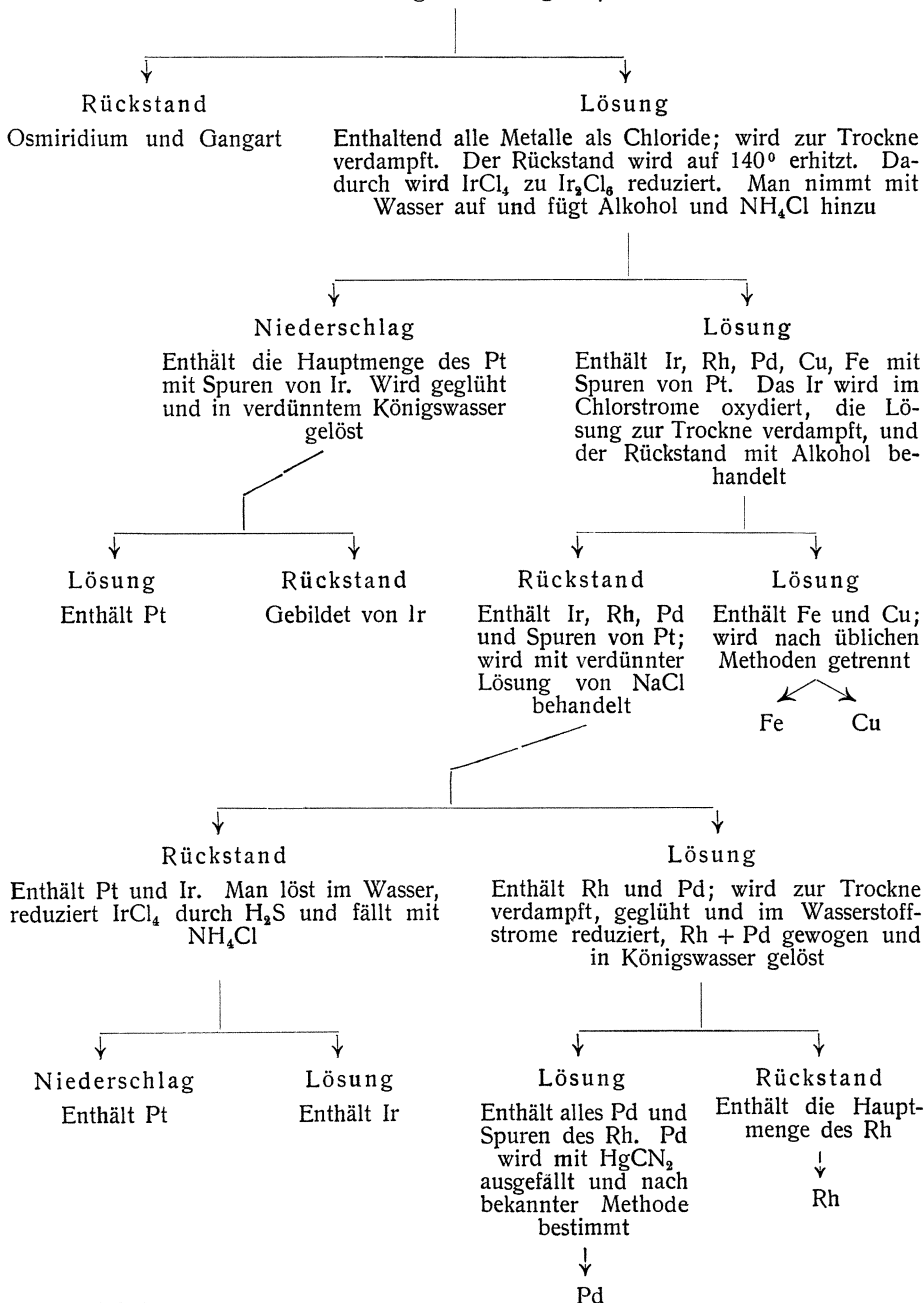
Methode von J. Berzelius.¹⁾

Das Erz wird in einem Destillationsapparat mit Königswasser behandelt

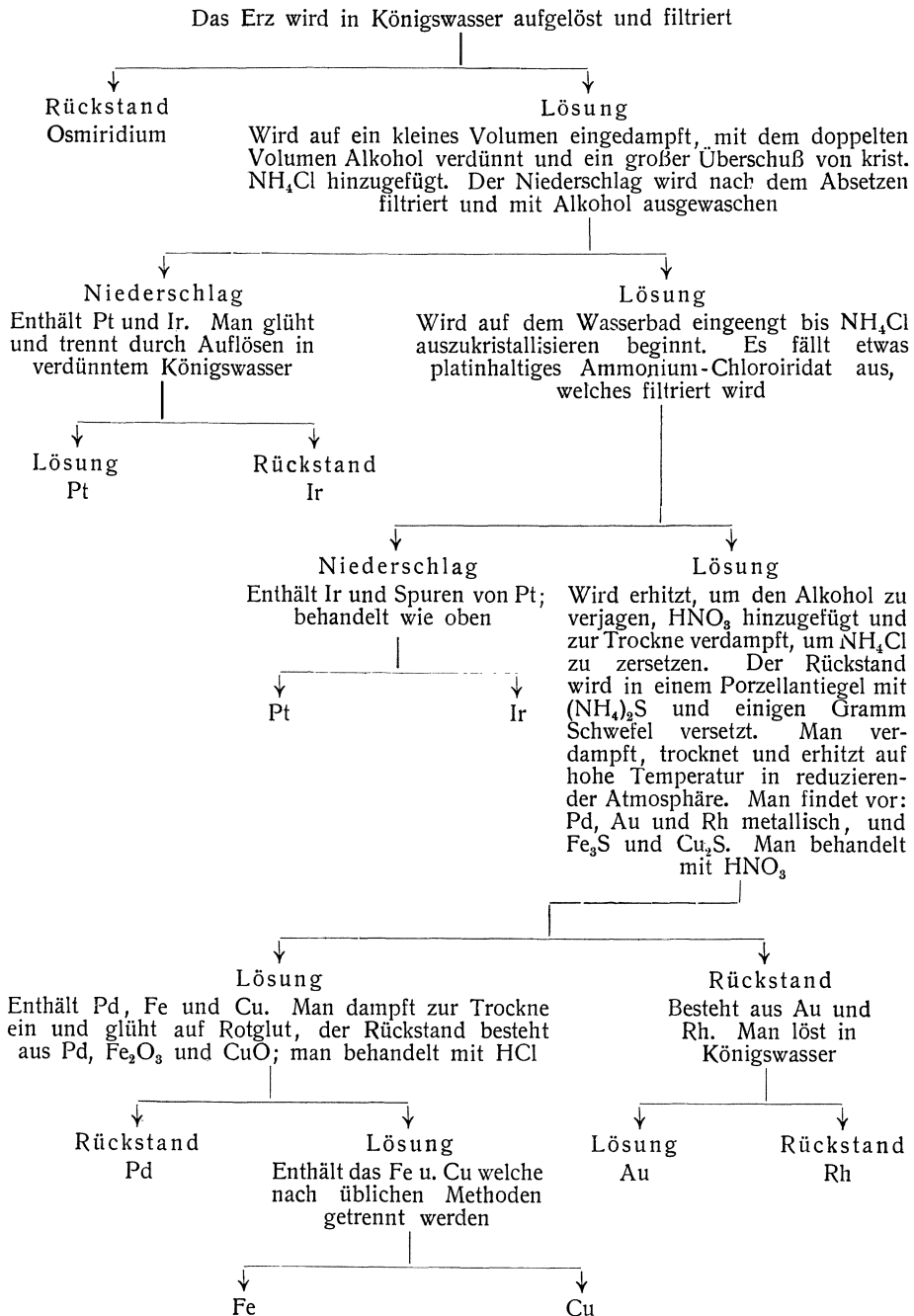
¹⁾ J. Berzelius, Pogg. Ann. 13, 533 (1828).

Methode von C. Claus.¹⁾

Das Erz wird in Königswasser aufgelöst, man filtriert

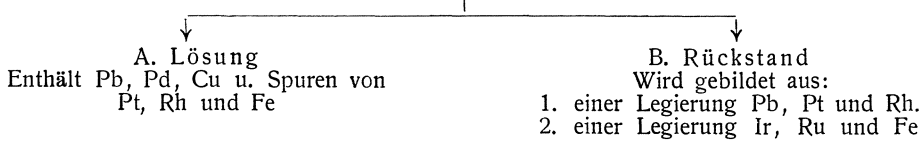


¹⁾ C. Claus, Pharm. Ztsch. für Rußland 1, 330 (1862) und M. C. Lea, Z. f. prakt. Chem. 95, 351 (1865).

Methode von H. St. Claire Deville und H. Debray.¹⁾¹⁾ H. St. Claire Deville und H. Debray, Ann. chim. phys. [3] 56, 439 (1859).

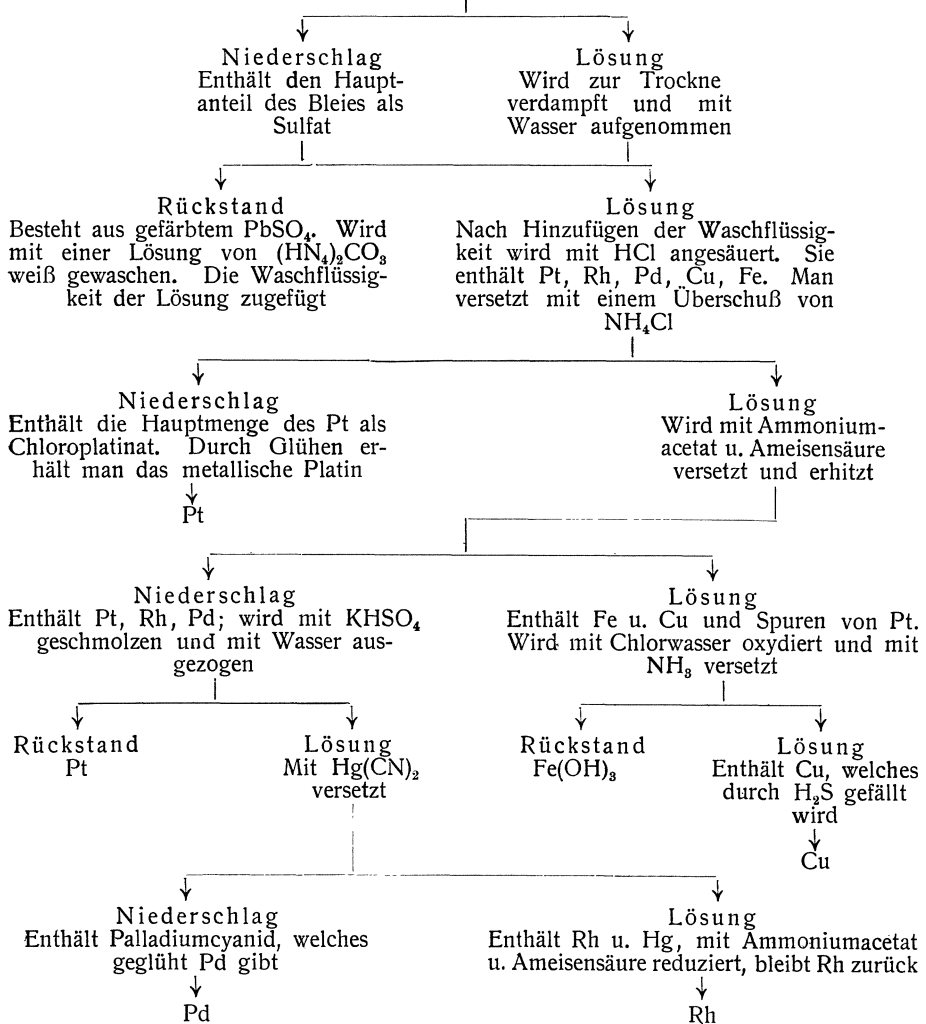
Methode von H. St. Claire Deville und J. S. Stas.¹⁾

Das Platinerz wird mit dem 10 fachen Gewicht an Blei geschmolzen.
Der Regulus wird in verd. HNO₃ aufgelöst



Behandlung der Lösung A.

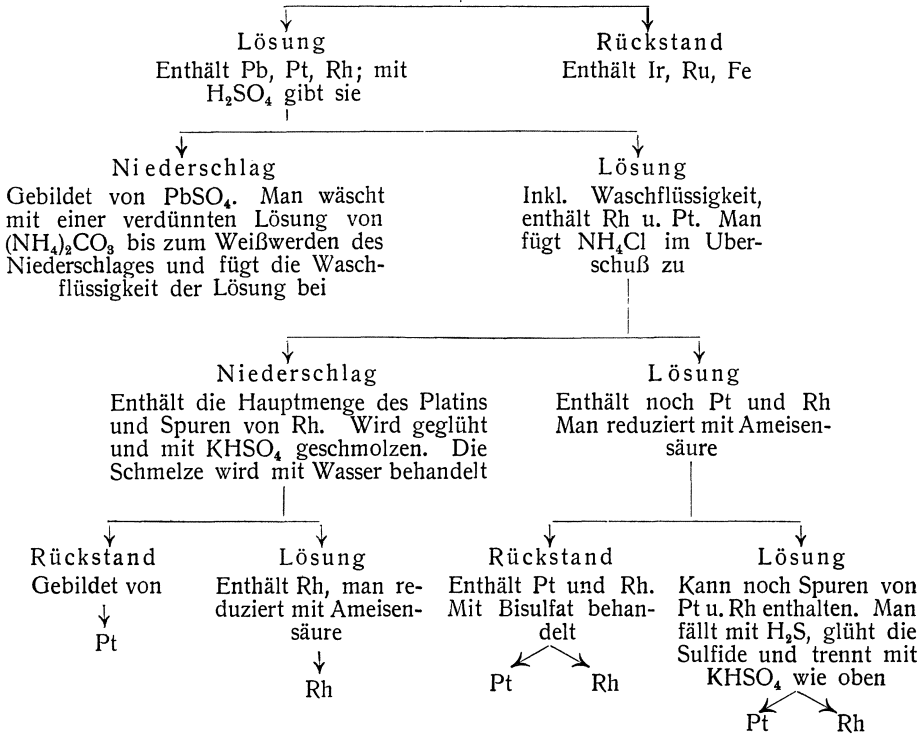
Man fügt H₂SO₄ hinzu und filtriert



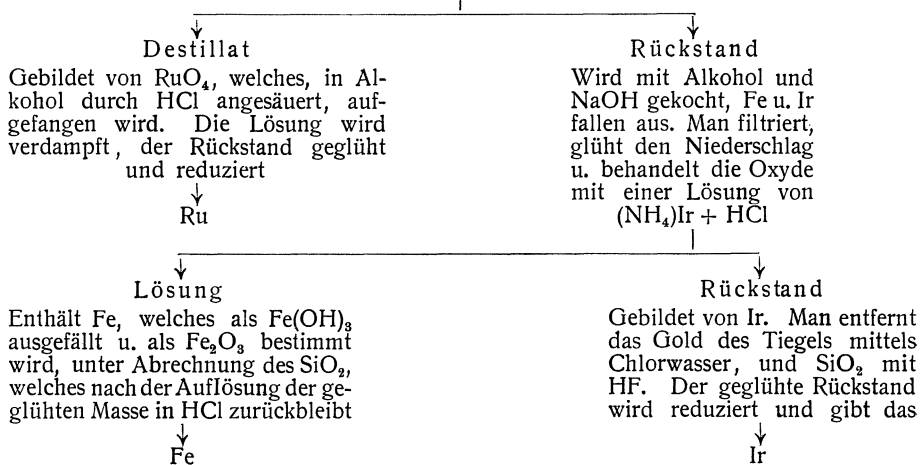
¹⁾ H. St. Claire Deville und J. S. Stas, Procès verbaux du Comité International des poids et mesures.

Behandlung des Rückstandes B.

Man löst in verdünntem Königswasser

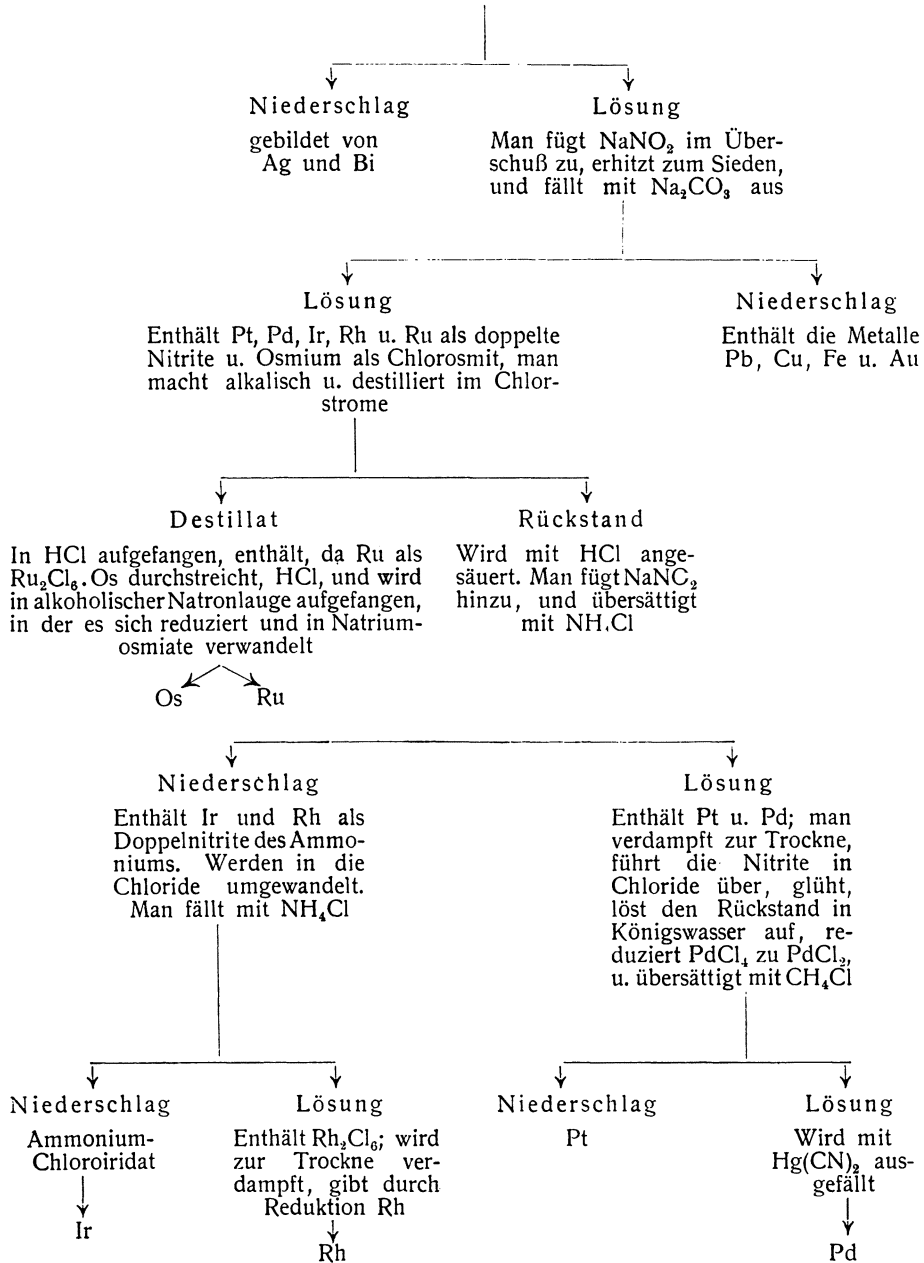
*Behandlung des Rückstandes C.*

Er enthält Ir, Ru und Fe. Man schmilzt mit KOH und KNO₃ im Goldtiegel. Die Schmelze wird mit Wasser und Natriumhypochlorid aufgenommen. Darauf wird in einem Chlorstrome destilliert



Methode von E. Leidié.¹⁾

Das Erz wird mit NaCl gemischt und bei Rotglut durch das Chlor angegriffen.
Man löst in Wasser und läßt absetzen



¹⁾ E. Leidié, Comptes rendus Acad. Sciences **111**, 106 (1890); **118**, 468 (1894); **120**, 1341 (1895); **131**, 188 (1900).

Die beiden folgenden Methoden sind neueren Datums und wurden von den Herren H. C. Holtz u. V. Thüringer auf Anlaß von L. Duparc im chemisch-analytischen Laboratorium der Universität Genf ausgearbeitet.

Methode von H. C. Holtz.¹⁾

In seiner Arbeit über die Zusammensetzung der Platinerze des Urals hat H. C. Holtz in großen Zügen die Methode H. St. Claire Deville u. H. Stas angewandt, indem er gewisse Verbesserungen derselben einführte.

Ausgangsmaterial: 7 g Platinerz. Das im Platin enthaltene Gold ist jeweils unter Benutzung einer binokularen Lupe und einer mit Wachs überzogenen Nadel eliminiert worden. Das so von Gold befreite Platin wird mit Königswasser im Erlenmeyerkolben während 12 Stunden auf dem Sandbade bei 80° behandelt. Darauf verdampft man bis zur sirupartigen Konsistenz, nimmt mit 25 ccm Salzsäure auf, um die Nitrosengase zu vertreiben, und verdampft wiederum fast zur Trockne. Darauf wird der Erlenmeyer mit seinem Inhalte im Trockenschranke 3—4 Stunden auf exakt 130° gehalten. Bei dieser Temperatur wandelt sich tatsächlich das IrCl_4 in Ir_2Cl_6 um, das vom Ammoniumchlorid nicht ausgefällt wird, während das PtCl_4 unverändert bleibt, und als $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ausfällt. Damit wird eine Trennung der beiden Metalle erreicht. Die getrocknete Masse wird in 50 ccm warmem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen und gelinde erwärmt, bis die Chloride gelöst sind. Man filtriert und wäscht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser so lange aus, bis das Filtrat mit Kaliumrhodanid keine Färbung mehr erzeugt.

Osmiridium.

Der Filter wird mit seinem Inhalte (Osmiridium, Sand u. ev. reduziertes Gold) im Porzellántiegel eingeschert. Längeres Glühen bei zu hoher Temperatur ist zu verhüten, da sich manchmal Osmiridium unter diesen Bedingungen leicht oxydiert und Osmiumsäure abspaltet, die entweicht. Nach der Wägung zur Konstanz wird der Rückstand abermals mit 10 ccm Königswasser behandelt, um ihn vom Golde zu befreien. Man filtriert, erhitzt die Lösung unter Zusatz von Salzsäure zum Kochen, fällt das Gold mit Ferrosulfat aus und bestimmt es als Metall.

Der das Osmiridium und den Sand enthaltende Rückstand wird zusammen mit 5—6 g Feinsilber in einen mit geschmolzenem Borax glasierten Tiegel aus feuerfestem Ton gebracht. Man füllt den Tiegel zu zwei Drittel mit Borax und erhitzt in einem Perrotfen, bis das Silber geschmolzen ist. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, um den Silberregulus davon zu trennen. Letzterer wird mit 10% iger Schwefelsäure zur Reinigung behandelt, und darauf in Salpetersäure aufgelöst. Das ungelöst bleibende reine Osmiridium wird filtriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Aus der Gewichts Differenz bestimmt sich der Gehalt im Sand.

Diese von der Originalmethode H. St. Claire Deville und H. Debray abweichende Arbeitsweise verhindert die Bildung kolloider, unfiltrierbarer Produkte, welche unvermeidlich zutage treten, wenn das Erz unmittelbar mit Silber und Borax verschmolzen wird.

¹⁾ H. C. Holtz, Thèse, I. c.

Platin.

Der von Osmiridium abfiltrierten Lösung wird 25 g Ammoniumchlorid zugegeben. Das Totalvolumen soll 100—150 ccm nicht übersteigen. Man läßt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und fügt nochmals 50 ccm einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zu. Der auf diese Weise erhaltene voluminöse gelbe Niederschlag wird durch Dekantieren mit 50 ccm gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen, auf ein Filter angebracht, und mit derselben Lösung weiter behandelt, bis im Filtrate kein Eisen mehr nachgewiesen werden kann. Filter und Niederschlag werden in einer Platinschale im Muffelofen eingäschert und geglüht. Nach dem Erkalten wird der Platinschwamm mit 90 ccm verdünnter Salzsäure überschichtet, um aus ihm etwa anhaftendes Eisen zu entfernen. Man erhitzt auf dem Wasserbade, filtriert, wäscht aus, glüht in derselben Platinschale und wägt zur Gewichtskonstanz. Die filtrierte Lösung wird dem Filtrate des Chloroplatinates beigegeben. Das Volumen soll etwa 1 Liter betragen.

Die Mohre.

Die nach der Abscheidung des Platins verbleibende Lösung wird mit 60 g reinem Zink und 50 ccm konzentrierter Salzsäure in einem bedeckten Gefäß reduziert. Alle, mit Ausnahme des Eisens, im Filtrate anwesenden Metalle werden so zu einem Pulver, genannt Mohr, reduziert. Es enthält Ir, Rh, Pd und Cu. Nach 5—6 Stunden ist das Zink vollständig gelöst, und die Flüssigkeit farblos geworden. Die Mohre werden rasch an feiner Nutsche filtriert, da sie von Säuren heftig angegriffen werden. Man wäscht mit Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion. Die das Eisen enthaltende Lösung wird aufbewahrt.

Das die Mohre enthaltende Filter wird in der Platinschale im Muffelofen eingäschert. Nachher wird die Schale im Wasserstoffstrome geglüht, um die gebildeten Oxyde zu reduzieren. Man läßt im Kohlensäurestrom erkalten. Um diese beiden Operationen auszuführen, hat man nur die Platinschale mit einem nach unten gekehrten Glastrichter zu bedecken. Der Glastrichter steht in Verbindung mit 2 Kippapparaten, die Wasserstoff bzw. Kohlensäure erzeugen. Um eventuell anhaftendes Eisen zu entfernen, werden die geglühten Metalle in verdünnter Salzsäure digeriert, wie oben ausgeführt. Man konzentriert die Waschflüssigkeit und reduziert nochmals mit 10—15 g Zink, um in Lösung gegangenes Metall (Cu) zu reduzieren. Das zweite Reduktionsprodukt wird der Hauptmenge beigegeben, im Wasserstoffstrome geglüht und zur Gewichtskonstanz gewogen.

Trennung des Palladiums vom Kupfer.

Die auf diese Weise erhaltenen Metalle werden gepulvert und in der Porzellanschale mit 50 ccm Salpetersäure unter Erhitzen auf dem Wasserbade behandelt. Die Flüssigkeit färbt sich. Man dekantiert und wiederholt den Angriff mit einer neuen Menge Salpetersäure. Der ungelöste Teil wird filtriert und unter Glühen im Wasserstoffstrome reduziert, im Kohlensäurestrom erkalten gelassen und bis zur Gewichtskonstanz gewogen. Die Lösung enthält das Palladium und Kupfer. Man fügt ihr 20 ccm einer gesättigten Quecksilbercyanidlösung zu und dampft auf dem Sandbade auf ein kleines Volumen ein. Alles

Palladium wird gefällt, reißt aber etwas Kupfer mit sich. Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen, geglüht, im Wasserstoffstrom reduziert, in Salpetersäure aufgelöst und als Cyanid ausgefällt. Das Filtrat wird dem zuerst erhaltenen zugefügt. Das Palladiumcyanid wird durch Calcination im Wasserstoffstrom und Erkaltenlassen im Kohlensäurestrom in Palladiumschwamm übergeführt und gewogen.

Die das Kupfer enthaltende Salpetersäurelösung wird zur Überführung der Nitate in die Chloride zweimal auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure eingedampft. Der trockene Rückstand wird auf freiem Feuer schwach geglüht, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand ist von schwarzer Farbe. Man löst in Salzsäure auf und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus.

Trennung des Platins und Iridiums vom Rhodium.

Die nach dem zweimaligen Digerieren mit Salpetersäure verbleibenden Mohre werden dem Platinschwamm beigefügt. Das Ganze wird mit 35—45 g reinem Blei in einen kleinen Tiegel aus Retortenkohle gebracht. Der bedeckte Tiegel wird in einen zweiten aus feuerfestem Material gestellt und der Zwischenraum mit Holzkohlepulver ausgefüllt. Man erhitzt 2 Stunden in einem Perrot- oder Muffelofen. Nach dem Erkalten wird der Regulus freigemacht, mit Wasser gewaschen und hierauf in einer Porzellanschale mit einem Gemisch von 60 ccm Salpetersäure und 300 ccm Wasser behandelt. Nach 5—6 Stunden ist der Regulus aufgelöst. Man filtriert die Lösung. Der Rückstand wird durch Dekantation erst mit heißem Wasser, darauf mit verdünnter Salpetersäure und schließlich mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Bleireaktion ausgewaschen.

Während des Auswaschens durch Dekantation ist dafür Sorge zu tragen, daß keine Teilchen des Mohrs auf den Filter gelangen. Andernfalls müßten hinübergerissene Teilchen mit der Spritzflasche wieder in die Porzellanschale zurückgebracht werden. Das Filter wird eingäschert und dem Rückstand zugefügt.

Die Salpetersäurebleilösung enthält noch Spuren von Rhodium und Platin; sie wird auf dem Wasserbade bis zu Beginn der Kristallisation eingedampft. Das Blei wird darauf durch konzentrierte Schwefelsäure ausgefällt. Man läßt den Niederschlag absetzen, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Das Filtrat wird auf dem Sandbade bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingedampft. Dies bezweckt die Abscheidung des Restes von Bleisulfat, das gewöhnlich durch Spuren von Edelmetallen leicht gefärbt ist.

Nach Verdünnung wird das Bleisulfat filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und nötigenfalls mit Ammoniumcarbonat behandelt, um die letzten Spuren von Platinmetallen zu entfernen. Das Schwefelsäurefiltrat wird sorgsam aufbewahrt. Die von der Salpetersäure nicht gelösten Mohre werden auf dem Wasserbade mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Später wird auf dem Sandbade bis zum Entweichen von weißen Schwefelsäuredämpfen weiter erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit der von der zweiten Bleisulfatausfällung herrührenden Schwefelsäurelösung. Eventuell ausfallendes basisches Rhodiumsulfat wird durch Hinzufügen von wenig konzentrierter Salzsäure wieder gelöst.

Die Lösung wird auf ein Filter dekantiert und die ungelösten Mohre erneut mit Schwefelsäure behandelt, um möglichst alles Rhodium in Lösung zu bringen.

Trennung des Platins vom Iridium.

Der bei der Schwefelsäurebehandlung verbleibende Rückstand besteht aus Platin und Iridium. Er wird mit verdünntem Königswasser (1 Teil HNO_3 , 4 Teile HCl und 9 Teile H_2O) während 24 Stunden auf 80° erhitzt. Das Platin löst sich, während Iridium ungelöst bleibt. Man dekantiert auf einen Filter und behandelt den Rückstand mit verdünntem Königswasser. Darauf wird das Iridium auf das Filter gebracht und mit heißem Wasser gewaschen. Schließlich wird es im Porzellantiegel geglüht, im Wasserstoffstrome reduziert, im Kohlensäurestrome erkalten gelassen und gewogen.

Das platinhaltige Filtrat wird bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft, mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniumchlorid ausgefällt. Der Platinsalmiak wird geglüht und der entstandene Platinschwamm gewogen.

Die vom Platin abfiltrierte Lösung wird zusammen mit der schwefelsauren Rhodiumlösung, die außerdem noch Spuren von Platin enthält, mit Zink reduziert. Nach vollständiger Entfärbung werden die reduzierten Metalle filtriert und gewaschen. Sie dürfen aber nicht geglüht werden, da sich Platin und Rhodium legieren und eine vollständige Trennung unmöglich machen würde. Sie werden vielmehr mit Kaliumbisulfat geschmolzen und während mehrerer Stunden im Schmelzfluß erhalten. Nach dem Erkalten wird die gelbbraune Masse mit siedendem Wasser aufgenommen. Um das Rhodium in Lösung zu behalten, fügt man etwas konzentrierte Salzsäure zu. Der aus Platin gebildete unlösliche Anteil wird filtriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Das Gewicht wird dem aus der zweiten Chloroplatinatfällung gefundenen Platin zugezählt. Die Summe der beiden Gewichte soll annähernd gleich dem Gewichte des aus der ersten Chloroplatinatfällung erhaltenen Platins sein.

Bestimmung des Rhodiums.

Die vom Platin filtrierte Lösung wird mit Zink und Salzsäure reduziert. Das Rhodium wird in Form eines schwarzen Pulvers erhalten. Man filtriert, wäscht, und glüht im Wasserstoffstrome. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom wird es bis zum konstanten Gewicht gewogen.

Bestimmung des Eisens.

Das Eisen endlich, das im Platinerz vorhanden war, befindet sich in der ersten Lösung, der auch die aus Reduktion zu Mohr erhaltene Waschflüssigkeit zugefügt wurde. Man bringt diese Lösung auf ein bestimmtes Volumen, 2000—2250 ccm, von der man für zwei Bestimmungen je 250 ccm verwendet. Man oxydiert das Eisen, indem man längere Zeit mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat kocht, kühlt auf 40° ab und fällt Eisen mit Ammoniak. Da das so gewonnene Eisenhydrat stets Zink mit sich reißt, wird nach dem Waschen mit heißem Wasser in Salzsäure aufgelöst und unter obigen Bedingungen mit Ammoniak wieder ausgefällt. Nachdem es filtriert und gut ausgewaschen wurde, wird der Niederschlag geglüht und das Eisen als Fe_2O_3 bestimmt.

Die soeben beschriebene Methode wurde an Hand künstlicher Präparate geprüft und mit Ausnahme der Iridiumbestimmung als ziemlich befriedigend befunden. Die Resultate der Iridiumbestimmung fallen immer zu schwach aus.

Nach den Arbeiten von H. C. Holtz wurden im analytischen Laboratorium der Universität Genf, unter der Leitung von L. Duparc von

V. Thüringer eine Reihe von Untersuchungen angestellt mit der Absicht, eine neue Gruppierungsmethode der Elemente in der Platineranalyse aufzustellen. Diese bis ins Kleinste verfolgten Untersuchungen beruhen auf der Fällung des Palladiums mittels des Dimethylglyoxims und führten zu einer Modifikation des von H. C. Holtz aufgestellten Analysenganges.

Im folgenden geben wir diese Methode, nach welcher wir eine Reihe von Platineranalysen ausführten, in extenso wieder.

Methode von V. Thüringer und M. Wunder.¹⁾

V. Thüringer befolgt in der Probenahme, in der mechanischen Trennung des Goldes und im Angriff des Erzes in Königswasser, die Vorschriften von H. C. Holtz. Das Osmiridium und die Sande werden auf die gleiche Weise bestimmt und nach dem Zusammenschmelzen mit Silber getrennt, wie H. C. Holtz empfiehlt.

Trennung von Platin und Iridium.

Das Filtrat des Osmiridiums wird zusammen mit den Waschflüssigkeiten in einem hohen Kochbecher zur sirupartigen Konsistenz eingedampft und mehrmals mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen, um die Salpetersäure zu vertreiben. Man löst in warmem Wasser auf, konzentriert im Luftbad auf 30 ccm und sättigt die Lösung während $\frac{1}{2}$ Stunde mit einem Chlorstrom. Darauf konzentriert man erneut auf dem Wasserbade bei 38—42° C, bis die Masse wieder teigig wird. Die Temperatur muß immer genau gehalten werden. Damit erreicht man, daß alles Iridium in Form von IrCl_4 erhalten bleibt, daß keine Reduktion des Goldes stattfindet und die Bildung gewisser basischer Salze unterbleibt. V. Thüringer machte die Beobachtung, daß die Überführung des Iridiums in das IrCl_6 durch bloßes Trocknen der eingedampften Masse bei 130° C, wie H. C. Holtz vorschreibt, nicht zu einem einwandfreien Resultate führt. Die wäßrige Lösung des bei 38° C eingedampften Produktes wird mit Ammoniumchlorid übersättigt, indem man 28—40 g in kleinen Mengen zugibt. Alles Platin und Iridium wird als $\text{PtCl}_4(\text{NH}_4\text{Cl})_2$ bzw. $\text{IrCl}_4(\text{NH}_4\text{Cl})_2$ gefällt.

Nach 2 tägigem Stehen wird der Niederschlag filtriert und zwar zuerst durch Dekantieren. Darauf wird er auf dem Filter mit einer konzentrierten Ammoniumchloridlösung gewaschen. Ein gutes Auswaschen benutzt 600 bis 700 ccm der Ammoniumchloridlösung. Das Waschen ist beendet, sobald das Filtrat mit Kaliumrhodanid keine Reaktion mehr gibt. Darauf wäscht man mit ein wenig konzentriertem Alkohol nach, verdampft das Filtrat zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fügt die Lösung der zuerst erhaltenen bei. Das Filter samt Inhalt wird in einem Porzellantiegel vorsichtig im Muffelofen calciniert. Der erhaltene Schwamm wird auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure behandelt, um Spuren von Eisen zu entfernen. Darauf wird der Schwamm erneut in demselben Tiegel geglüht, im Wasserstoffstrom reduziert, im Kohlensäurestrom erkaltet gelassen und bis zur Gewichtskonstanz gewogen.

¹⁾ V. Thüringer u. M. Wunder, Sur deux nouvelles méthodes de séparation du Palladium et sur une modification de la méthode d'analyse du minerai de platine. Thèse présentée à l'Université de Genève et faite au laboratoire de chimie analytique sous la direction du Prof. L. Duparc.

Der Schwamm wird nun in einer bedeckten Porzellanschale in verdünntem Königswasser (1 : 5) bis 50° C (Luftbad) aufgelöst. Man erneuert von Zeit zu Zeit die Säure, bis schließlich eine 12 stündige Einwirkung frischer Säure keine Färbung mehr erzeugt. Darauf wird der Rückstand abfiltriert und mit 1% iger Salzsäure gewaschen, getrocknet und geglüht, im H-Strome reduziert und im CO₂-Strome erkalten gelassen. Auf diese Weise bestimmt man das Iridium.

Das Platin wird aus der Lösung durch NH₄Cl ausgefällt und wie oben bestimmt. Man tut gut, den erhaltenen Platinschwamm einer erneuten Behandlung mit verdünntem Königswasser zu unterwerfen, um sich zu überzeugen, ob die Trennung des Iridiums eine vollständige war. Die Farbe des Platinsalmiaks gibt uns übrigens in dieser Hinsicht schon Aufschluß darüber.

Die vom Platinsalmiak abfiltrierte Lösung, welche alle Metalle mit Ausschluß von Pt und Ir enthält, wird auf dem Wasserbade unter Zugabe von 0,75—1 g in heißem Wasser gelöstem Dimethylglyoxim erhitzt, bis zum Auftreten eines gelben oder gelbbraunen Niederschlages, je nach Anwesenheit von Gold oder Spuren von Platin.

Trennung des Goldes vom Palladium.

Man filtriert, wäscht mit leicht angesäuertem Wasser, trocknet und glüht den Niederschlag in einem tarierten Porzellantiegel. Der erhaltene Schwamm wird in einigen Tropfen Königswasser aufgelöst, die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure verjagt und die Lösung mit Ammoniumchlorid ausgefällt. Bildet sich ein Niederschlag, so wird dieser filtriert, mit Alkohol gewaschen und das Platin wie oben bestimmt und der Hauptmenge beigefügt. Das vom Platin befreite Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure und zuletzt mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen, der von Säuren befreite Rückstand wird in Wasser aufgelöst. Die Lösung wird unter Zugabe von 1—2 g Ammoniumoxalat bei 60° (Luftbad) reduziert. Nach 4—6 Stunden ist das Gold zu Metall reduziert. Das Absetzen des Goldniederschlages kann durch Hinzufügen von etwas verdünnter Schwefelsäure erhalten werden. Man filtriert und wäscht den Goldniederschlag zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, nachher mit Salzsäure, glüht ihn und wägt. Das Filtrat enthält alles Palladium. Der Säureüberschuß wird mit Ammoniak neutralisiert und die schwach saure Lösung mit 1 g in heißem Wasser gelöstem Dimethylglyoxim gefällt. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen zuerst geglüht und hierauf im H-Strome reduziert, im CO₂-Strome erkalten gelassen und das metallische Palladium gewogen.

Trennung des Kupfers vom Rhodium.

Die vom Gold und Palladium filtrierte Lösung wird unter Zugabe von 50 g Zink und 50 ccm konzentrierter Salzsäure in einem bedeckten Becherglase reduziert. Innerhalb 5—6 Stunden sind alle in der Lösung enthaltenen Metalle mit Ausnahme des Eisens reduziert. Die erhaltenen Metallmohre werden rasch filtriert und bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion gewaschen. Der getrocknete Filter wird eingäschert und im tarierten Porzellantiegel 3 Stunden lang geglüht. Die geglühten Metallmohre werden im Glasmörser zerrieben und in einer Porzellanschale mit 50% iger Salpetersäure behandelt. Nach 2 stündiger Einwirkung wird der aus Rhodium, oft von Palladium und Platin-

spuren begleitete Rückstand filtriert und gewaschen. Die Lösung enthält das Kupfer; sie wird zur Trockne verdampft und mit konzentrierter Salzsäure gekocht, um die Salze in Chloride zu verwandeln. Man nimmt mit Wasser auf, fügt eine Auflösung von Schwefligsäureanhydrid hinzu und fällt das Kupfer als $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ aus. Man filtriert durch einen Goochtiigel, und wägt nach dem Trocknen bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz. Die vom Kupfer befreite Lösung wird eingedampft, hierauf vorsichtig erst mit Salpetersäure und dann mit Salzsäure behandelt, um die Rhodanide zu zerstören. Schließlich nimmt man mit Wasser auf und reduziert mit Zink und Salzsäure. Bleibt ein wenig Rhodium zurück, so wird es filtriert, und nach dem Glühen dem bei der Salpetersäurebehandlung verbleibenden Anteil der Mohre zugefügt.

Bestimmung des Rhodiums.

Der von der Salpetersäure ungelöste Anteil der Mohre wird vorsichtig und bei mäßiger Temperatur mit Kaliumbisulfat geschmolzen und während 30 Stunden im Schmelzfluß erhalten. Unter diesen Bedingungen wird das Rhodium gelöst, während das Iridium kaum oxydiert wird und das Platin unverändert bleibt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in eine Porzellanschale gebracht, in welche man 15 ccm konzentrierte Salzsäure und Wasser gießt. Man erhitzt auf dem Wasserbad. Das Rhodium löst sich vollständig auf, ein eventueller Rückstand besteht aus wenig Platin und Iridium. Man filtriert, trocknet, und glüht im Wasserstoffstrome, läßt im CO_2 -Strome erkalten und wägt. Man vereinigt diesen Rückstand mit der Hauptmenge des Platins und behandelt gleichzeitig mit diesem, zwecks Trennung vom Iridium, mit verdünntem Königswasser.

Die das Rhodium enthaltende Lösung wird mit Zink reduziert. Das erhaltene Rhodiummohr wird filtriert, gewaschen, getrocknet und geglüht. Um das Zink zu entfernen, wird nach dem Glühen erneut mit verdünnter Salzsäure gewaschen, schließlich glüht man das Rhodium im H-Strome, läßt im CO_2 -Strome erkalten und wägt.

Das Eisen.

Das Eisen befindet sich im ersten Filtrat der durch Reduktion mit Zink erhaltenen Mohre. Man bringt die Flüssigkeit in ein bestimmtes Volumen und entnimmt davon einen Teil zur Bestimmung des Eisens. Man oxydiert das Eisen durch längeres Kochen mit Salpetersäure. Der Überschuß an freier Säure wird darauf mit Na_2CO_3 neutralisiert und das Eisen mit Natriumacetat wie üblich zweimal ausgefällt. Der Niederschlag, basisches Eisenacetat, wird durch Dekantieren gewaschen, auf einen Filter gebracht und darauf in Salzsäure gelöst. Aus der Lösung wird das Eisen wieder durch Ammoniak ausgefällt und als Fe_2O_3 bestimmt. Im folgenden werden die Resultate einer nach der beschriebenen Methode ausgeführten Analyse einer bekannten Mischung wiedergegeben.

Kontrollanalyse.

	Abgewogene Substanz	Gefunden
Pt . . .	2,0230	2,0130
Ir . . .	0,0916	0,0882
Pd. . .	0,0248	0,0240
Rh. . .	0,0624	0,0596
Au. . .	0,0288	0,0282

Bestimmung des Osmiridiums.

Es sind verschiedene Methoden zur Bestimmung des Osmiridiums bekannt; die meist angewandte ist diejenige von H. St. Claire Deville und H. Debray.

Das Osmiridium wird zuerst mit der 6fachen Gewichtsmenge Zink im Graphittiegel anfangs bei Rotglut, später 2 Stunden lang bei Weißglut zusammengeschmolzen. Das Zink verflüchtigt sich und das Osmiridium bleibt in Form eines zerbrechlichen Schwamms zurück. Man pulverisiert ihn und siebt von etwa verbleibenden größeren Teilchen, welche neuerdings mit Zink geschmolzen werden, ab. Etwa 2–3 g abgewogenes und pulverisiertes Osmiridium werden entweder mit 10 g Bariumperoxyd oder mit 6 g Bariumperoxyd und 2 g Bariumnitrat gemischt und in einem von einem Porzellantiegel umgebenen Silbertiegel mehrere Stunden lang im Muffelofen erhitzt. Der Tiegel muß während der Operation bedeckt bleiben, die Temperatur braucht nicht sehr hoch zu sein.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser aufgenommen und sorgfältig vom Tiegel getrennt. Man bringt alles in eine Porzellanschale und behandelt mit einem Gemisch von 100 ccm HCl und 20 ccm HNO₃, das allmählich eingetragen wird. Wenn die gesamte Menge zugesetzt ist, wird so lange gekocht, bis der Geruch der Osmiumverbindungen verschwindet. Falls das Osmium direkt bestimmt werden soll, so muß eine regelrechte Destillation ausgeführt werden. Das Destillat wird dann in einer Vorlage in Ammoniak oder Kalilauge aufgefangen und, wie später gezeigt werden wird, bestimmt.

Die verbleibende Lösung wird beinahe zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit angesäuertem Wasser aufgenommen. In diesem Moment darf kein Osmiumgeruch wahrgenommen werden. Beim Dekantieren der Flüssigkeit findet sich oft etwas ungelöstes Osmiridium, begleitet von Kieselsäure, auf dem Boden der Schale vor. Man filtriert, wäscht, bringt den Rückstand in einen Platintiegel und fügt etwas Fluorwasserstoffsäure hinzu. Man dampft ein, trocknet, glüht und wägt den nicht aufgelösten Teil des Osmiridiums, der bei der Probenahme in Abzug gebracht wird. Die dekantierte Lösung wird mit H₂SO₄, die mittels einer Bürette eingetragen wird, gefällt. Man läßt einige Stunden an einem warmen Orte stehen. Auf diese Weise setzt sich das Bariumsulfat vollkommen ab. Der roten Lösung wird etwas Alkohol zugefügt und durch Filtration wird sie von Bariumsulfat getrennt. Der Niederschlag wird so lange durch Dekantieren gewaschen, bis die Flüssigkeit farblos wird. Hierauf gibt man dem Filtrat 7–8 g NH₄Cl zu, rührt gut um und läßt an einem warmen Orte stehen. Nach einiger Zeit wird beinahe zur Trockne eingedampft und filtriert. Das Filtrat wird mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure versetzt, um Säuren von Iridium zu oxydieren und abermals fast zur Trockne verdampft. Man nimmt mit einer gesättigten Chlorammoniumlösung auf. Bildet sich ein Niederschlag, so wird er auf den genannten Filter gebracht, welches zuerst mit einer Chlorammoniumlösung, hierauf mit stark verdünntem Alkohol gewaschen wird. Der Ammoniumchloroiridatniederschlag wird samt dem Filter zum Veraschen in einen Tiegel aus Platin gebracht, letzterer in einen Porzellantiegel gestellt und geglüht. Das Glühen nimmt man in einem Muffelofen vor, dessen Temperatur graduell gesteigert wird. So werden Verluste beim Glühen vermieden. Zuletzt deckt man den Tiegel ab und glüht stärker, um das Filter zu veraschen. Wird ein Geruch von Osmiumsäure wahrgenommen, so fügt man einen Tropfen Terpentinöl hinzu und erhitzt kräftiger. Intermediäre Osmiumoxyde werden dadurch zerstört

und verflüchtigt. Nachdem man im Wasserstoffstrome reduziert hat, wird gewogen. Das Gewicht gibt nun die Summe des Platiniridiums, welches neben Platin auch noch das Ruthenium enthält.

Dieses Iridium wird wiederholt mit verdünntem Königswasser behandelt, um das Platin auszuziehen. Letzteres wird aus der Lösung gefällt und wie gewöhnlich bestimmt. Der aus Ir und Ru bestehende Rückstand wird in einer Goldschale mit einem Gemisch von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat geschmolzen. Das Schmelzen nimmt man am vorteilhaftesten in einem Muffelofen vor. Die Schmelze wird wiederholt mit Salpetersäure gesättigt, um das Ruthenium auszufällen. Man wäscht den Niederschlag durch Dekantieren, filtriert, wäscht und glüht vorsichtig, reduziert im H-Strome und wägt zur Gewichtskonstanz.

Die vom Ammoniumchloroiridat, -ruthenat und -platinat filtrierte Lösung enthält das Rhodium (auch etwas Aluminium). Man konzentriert sie nach Hinzufügen einer größeren Menge Salpetersäure in einer Schale, die mit einem Trichter bedeckt wird. Hierauf verdampft man in einem Porzellantiegel zur Trockne. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Ammoniumsulfid befeuchtet, mit etwas Schwefel bestreut und in einem H-Strome geglüht. Der gebildete Rhodiumschwamm wird der Reihe nach mit Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure und schließlich mit Wasser gewaschen, getrocknet, im H-Strome geglüht und gewogen. Das Gewicht gibt nun die Menge des Rhodiums.

Die Säure-Waschflüssigkeiten werden vereinigt. Sie können das im Osmiridium vorhandene Kupfer und Eisen und das stets im Bariumperoxyd anwesende Aluminium enthalten. Man trennt diese nach gewohnter Weise.

Das Osmium wird gewöhnlich durch Gewichts Differenz bestimmt. Will man jedoch die Bestimmung direkt ausführen, so werden die bei der Destillation der Osmiumsäure vorgelegten Absorptionsflüssigkeiten vereinigt und mit Natriumsulfid ausgefällt. Man filtriert das Sulfid und glüht es unter Zugabe von etwas Schwefel in einem Porzellantiegel, welcher seinerseits in einen Graphittiegel gestellt wird. So erhält man das metallische Osmium, das nur noch gewogen werden muß.

Man kann indessen noch nach einer anderen Arbeitsweise vorgehen, indem man den Iridiummohr, der noch etwas Pt und Ru enthält, wie oben zuerst in einer Goldschale mit 12 Teilen Kaliumhydroxyd und 3 Teilen Kaliumnitrat schmilzt. Dabei schmilzt man zuerst diese beiden Salze und gibt den Iridiummohr bei ruhigem Schmelzfluß in kleinen Anteilen zu; man hält die Temperatur während 3 Stunden auf dunkler Rotglut und läßt darauf erkalten. Die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgenommen und Flüssigkeit und Rückstand in ein hohes Becherglas gebracht. Das Kaliumruthenat löst sich mit roter Farbe, das Kaliumiridat setzt sich dagegen ab. Man trennt durch Dekantieren und bringt die Lösung in einen Destillationskolben. Der Rückstand wird mehrmals mit verdünnter Natronlauge und Natriumhypochlorid aufgenommen, bis keine Rotfärbung der Flüssigkeit mehr auftritt. Auf diese Weise gelingt es, alles Ruthenium auszuziehen. Der Rückstand wird zwecks späterer Aufarbeitung aufgehoben. In den zur Destillation des Ru bestimmten Kolben wird vorerst die Rutheniumlösung, ein Gemisch von 20 Teilen HCl, 800 Teilen H₂O und 180 Teilen alkoholischer Kalilauge, gebracht. Man schiebt einen Chlorstrom durch die Flüssigkeit, um die Alkalien zu sättigen. Nachdem das Chlor nicht mehr absorbiert wird, erhitzt man auf 70—80°. Es bilden sich nun gelbe Dämpfe von Rutheniumoxyd, welche sich zu orange-

farbigen Tröpfchen kondensieren. Man fängt das Destillat in einem Gemisch von Wasser und Alkohol auf, welches sich braun färbt. Die Destillation wird wiederholt, indem jedesmal das beim Waschen des Rückstandes verwendete Natriumhydroxyd und -hypochlorid in den Kolben gebracht wird. Gewöhnlich genügt eine dreimalige Destillation, um alles Ruthenium zu trennen.

Die das Ruthenium enthaltende alkoholische Lösung wird in einem tarierten Porzellantiegel auf dem Luftbade eingedampft. Darauf wird das Rutheniumchlorid zuerst bei mäßiger Temperatur, nachher bei Rotglut im Leuchtgasstrom reduziert. Das metallische Ruthenium wird mit heißem Wasser gewaschen; die losgelösten Metallteilchen werden auf einem Filter gesammelt, getrocknet und mit einem Pinsel in den Porzellantiegel zurückgebracht. Man glüht nochmals und wägt. Das auf diese Weise erhaltene Ruthenium muß sich in einer Natriumhypochloridlösung quantitativ mit grünlicher Farbe lösen. Der Inhalt des Destillationskolbens wird zusammen mit der Waschflüssigkeit eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und dem von der ersten Operation herrührenden, iridiumhaltigen, beigefügt. Man setzt etwas Alkohol und Natronlauge zu, um das Iridium auszufällen und kocht. Darauf filtriert man, wäscht das Iridium zuerst mit verdünntem Alkohol und nachher mit Wasser. Der Filter wird getrocknet, die Hauptmenge des Niederschlages davon getrennt, eingeäschert und im Platintiegel so lange geglüht, bis alles Iridium oxydiert ist. Man feuchtet mit Salzsäure an und behandelt das Glühprodukt mit einer gesättigten und sauren Ammoniumjodidlösung, um etwa vorhandenes Eisen wegzulösen. Nachdem mit Wasser, und schließlich (um eventuell Spuren von Gold, vom Tiegel herrührend) mit Chlorwasser gewaschen wurde, filtriert man das Iridiumoxyd, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, äschert ein, und behandelt das Iridiumoxyd mit Fluorwasserstoffsäure, damit alles während des Analysenganges aufgenommene SiO_2 entfernt wird. Das so gereinigte Iridiumoxyd wird filtriert, getrocknet, vom Filter getrennt, und zusammen mit dem eingeäscherten Filter im Platintiegel im Leuchtgasstrom geglüht, und als metallisches Iridium gewogen. Es ist meistens rein, kann aber noch Spuren von Platin enthalten, welche wiederum durch Behandlung mit verdünntem Königswasser entfernt werden. Bei der Behandlung des Iridiumoxydes mit dem Ammoniumjodid kann es vorkommen, daß Spuren von Iridium gelöst werden. Um dasselbe zurückzugewinnen, wird die Lösung mit Chlorwasser gesättigt, zum Kochen erhitzt und das Eisen durch Ammoniak gefällt. Der gewaschene und geglühte Niederschlag wird in einem Platinschiffchen im Röhrenofen auf Rotglut erhitzt. Ein langsam durchgeschickter Chlorstrom verflüchtigt das Eisen als Chlorid. Darauf wird das Schiffchen im Muffelofen geglüht und der Rückstand dem Iridiumoxyd zu dessen Weiterumarbeitung beigegeben.

Chemische Zusammensetzung der Platinerze.

Im folgenden geben wir die chemische Zusammensetzung verschiedener Platinerze des Urals und übriger Gebiete in extenso wieder, indem wir mit den Typen des Urals, nach Zentren und Lagerstätten geordnet, beginnen. Dabei unterscheiden wir auch zwischen Erzen dunitischen und solchen pyroxenitischen Ursprungs. Daran anschließend vergleichen wir die durchschnittliche Zusammensetzung der Erze verschiedener Urallagerstätten mit denjenigen anderer Länder und zuletzt führen wir auch die chemische Zusammensetzung des Osmiridiums an.

Die Mehrzahl der aufgeführten Analysen sind den Werken von N. Wissotsky¹⁾ und L. Duparc²⁾ entnommen.

Diese zwei Werke nennen wir kurz N. Wissotsky und L. Duparc.

Platinsorten aus dem Ural.

	Platine von Tagil.							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Osmiridium . . .	1,50	1,25	1,95	3,97	0,71	1,02	0,61	1,57
Platin	77,16	78,70	75,34	78,11	78,75	79,56	81,52	73,02
Iridium	2,68	2,25	2,20	0,55	} 3,96	} 3,40	{ 1,13	} 1,68
Rhodium	0,54	0,46	0,25	1,32				
Palladium	0,27	0,21	0,20	0,50	0,15	0,22	0,43	0,51
Gold	—	—	—	—	—	—	—	—
Kupfer	3,39	3,01	3,96	3,55	0,56	0,59	1,76	3,20
Eisen	14,72	13,70	13,80	11,98	15,67	14,04	12,86	16,42
Nickel	—	—	0,70	—	—	—	—	1,05
	100,26	99,58	98,40	99,98	99,80	98,83	99,10	98,43

1. Muster einer Mischung verschiedener Typen ohne besondere Benennung; anal. V. Thüringer in L. Duparc.

2. Muster einer Mischung von mehreren Kilogramm von Platin aus den verschiedenen Wäschereien von Tagil; anal. J. Koifmann, ebenda.

3. Platin aus der Wäscherei von Josiphowsky in der Nähe der Mündung des Dikaia Martian; anal. W. I. Karpoff in N. Wissotsky.

4. Platin aus dem Alexandrowsky-Log, Nebenfluß von Martian; anal. Derselbe, ebenda.

5. Platin aus dem Wyssimfluß, zwei Wersten weiter als der Zusammenfluß des Roublevik und Zakharowka; Sand 0,76%; anal. H. C. Holtz in L. Duparc.

6. Platin aus dem Syssimfluß, ungefähr im mittleren Teil der Strömung; anal. Derselbe, ebenda.

7. Platin aus dem Tschaufluß nahe von Pawlowsky-Priisk; anal. W. I. Karpoff in N. Wissotsky.

8. Platin aus Bolchaia Bobrowka; anal. Derselbe, ebenda.

Platinsorten aus den Iss-Zentren.

	Platine aus dem Issfluß selbst stammend.					
	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Osmiridium	4,47	5,83	4,37	5,03	4,52	3,97
Platin	85,10	83,58	82,46	83,73	84,07	85,02
Iridium	1,38	0,27	1,83	0,81	1,55	1,34
Rhodium	0,30	0,36	0,26	0,53	0,77	0,30
Palladium	0,30	0,55	0,61	0,41	0,21	0,35
Gold	0,09	—	0,07	—	—	—
Kupfer	0,63	0,46	0,66	0,25	0,52	0,60
Eisen	7,86	8,10	8,29	7,67	7,49	8,10
	100,13	99,15	98,55	98,43	99,13	99,68

9. Mischung von Platin verschiedener Wäschereien von Iss; anal. J. Koifmann in L. Duparc.

¹⁾ N. Wissotsky, Die Platinseifengebiete von Iss und Nyjni-Taguil im Ural. Mémoires du Comité géologique de Russie, nouvelle série, livraison 62.

²⁾ L. Duparc et Marg. Tikanowitch, Le platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du Monde. — Genève, Sonor éditeur 1920.

- 10. Platin aus der Wäscherei Petropawlowsky; anal. W. I. Karpoff in N. Wissotsky.
- 11. Platin aus der Wäscherei Alexandrowsky; anal. Derselbe, ebenda.
- 12. Platin aus der Wäscherei Wladimirowsky; anal. Derselbe, ebenda.
- 13. Platin aus der Wäscherei Illinsky; anal. Derselbe, ebenda.
- 14. Platin aus der Wäscherei Josphowsky; anal. Derselbe, ebenda.

Platine aus den Zentren von Swetli-Bor und Wéressowy-Ouwal (Platinquellen vom Issfluß).

	15.	16.	17.	18.	19.	20.
Osmiridium . . .	7,85	3,23	3,80	1,35	0,61	4,30
Platin	80,79	83,90	86,58	80,10	87,23	83,42
Iridium	1,57	2,29	{ 0,38	3,39	{ 1,01	0,56
Rhodium	0,52	—	{ 0,24	—	{ 0,66	0,60
Palladium	—	0,21	0,30	—	0,49	0,77
Gold	0,16	—	—	—	—	—
Kupfer	0,56	0,44	0,57	1,52	0,31	0,91
Eisen	8,55	9,45	7,09	12,50	8,24	8,75
	100,00	99,52	98,96	98,86	98,55	99,31

- 15. Platin aus der oberen Gegend des Zuflusses Log Nr. 6, Swetli-Bor; anal. N. Wereschagine in N. Wissotsky.
- 16. Platin aus dem Zufluß Log Nr. 1, Swetli-Bor. Enthielt noch 2,02% Gold und 1,47% Sand, welche zuerst mechanisch getrennt wurden; anal. H. C. Holtz in L. Duparc.
- 17. Platin aus Malaïa-Prostokischenka, Wéressowy-Ouwal; anal. W. I. Karpoff in N. Wissotsky.
- 18. Platin aus der oberen Region des Flusses Balchoï Pokap. Enthielt noch 1,14% Nickel; anal. Derselbe, ebenda.
- 19. Platin aus der Wäscherei Andreewski auf dem Fluß Balchoï Pokap; anal. Derselbe, ebenda.
- 20. Platin aus dem Flusse Malaïa-Prostokischenka. Enthielt noch 0,03% Nickel; anal. Derselbe ebenda.

Platine aus den Zentren von Kaménouchky, Koswinsky, Kanjakowsky, Omoutnaïa und Daneskin-Kamen.

	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
Osmiridium . . .	4,99	6,09	0,79	0,90	20,21	8,76	13,00	3,10
Platin	82,46	78,62	83,50	87,23	60,39	80,30	74,92	81,87
Iridium	1,79	1,22	2,74	1,61	6,80	5,26	7,54	} 3,42
Rhodium	0,69	0,58	0,62	0,77	0,80	0,50	0,35	
Palladium	0,18	0,22	0,28	0,37	0,19	0,30	0,35	
Gold	0,27	—	0,07	—	—	—	—	
Kupfer	0,54	1,83	1,14	0,21	0,49	2,05	1,82	
Eisen	9,49	11,33	11,05	8,97	11,16	2,63	2,33	11,31
	100,41	99,89	100,19	100,06	100,04	99,80	100,31	99,70

- 21. Mischung von Platinen aus der Bolchaïa Kaménouchka-Kaménouchky; anal. V. Thüringer in Duparc.
- 22. Platin aus dem Tilaifluß, Koswinsky. Einige Meter unterhalb der kleinen Sosnowska. Enthielt noch 1,73% Sand; anal. J. Koifmann, ebenda.
- 23. Platin aus dem Kitlimfluß, Koswinsky. Enthielt noch 0,074% Gold und 2,42% Sand, welche mechanisch getrennt wurden; anal. V. Thüringer, ebenda.
- 24. Platin aus dem kleinen Koswafluß, Koswinsky. Enthielt noch 0,475% Sand und 2,93% Gold, welche mechanisch getrennt wurden; anal. J. Koifmann, ebenda.
- 25. Platin aus dem Jowfluß, Kanjakowsky; anal. V. Thüringer, ebenda.
- 26. Platin aus der Omoutnaïa, Omoutnaïa-Zentrum; anal. J. Koifmann, ebenda.

27. Grobes Platin aus dem Omoutnaïafluß, Omoutnaïa-Zentrum; anal. Derselbe, ebenda.

28. Platin aus dem Solvafluß, Daneskin-Kamen; anal. Derselbe, ebenda.

Die bis jetzt beschriebenen Platinsorten stammen ausschließlich aus Dunit; wir werden jetzt die aus Pyroxenit entstandenen Platine behandeln.

Platine aus den Zentren von Goussewi-Kamen, Kiédrowka, Barantcha und Tagil.

	29.	30.	31.	32.	33.	34.
Osmiridium	0,33	0,40	0,18	0,72	0,28	1,68
Platin	88,98	88,06	90,16	86,10	85,05	78,21
Iridium	1,65	0,22	0,33	4,29	0,24	0,97
Rhodium	0,61	0,78	1,32		1,66	2,07
Palladium	0,90	1,36	1,18		1,20	1,08
Gold	—	0,07	—	1,12	—	—
Kupfer	0,88	0,54	0,38	—	0,71	1,30
Eisen	7,03	8,12	6,26	8,46	10,88	13,39
	100,38	99,55	99,81	100,69	100,02	98,70

29. Platin aus dem Goussewkafluß, Wäscherei Walérionowka; anal. H. C. Holtz in L. Duparc.

30. Platin aus dem Goussewkafluß, Wäscherei Ousabda; anal. W. I. Karpoff in N. Wissotsky.

31. Platin aus dem Katchkanar, Goussewi-Kamen; anal. W. I. Karpoff in N. Wissotsky.

32. Platin aus Kiédrowka, enthielt 0,7% Sand; anal. H. C. Holtz in L. Duparc.

33. Platin aus dem Schoumikafluß, Sinaïagora-Barantcha, enthielt noch 0,05% Gold und 1,25% Sand mechanisch getrennt; anal. H. C. Holtz in L. Duparc.

34. Platin aus dem Obleskaya-Kamenkafluß, Tagil; anal. W. I. Karpoff in N. Wissotsky.

Tabelle der mittleren Zusammensetzung der Platinsorten aus den primären dunitischen Zentren des Urals (Mittel aus zahlreichen Analysen).

	Osmiridium	Pt	Ir	Rh	Pd	Cu	Fe
Tagil	1,37	77,93	2,46	0,50	0,24	3,20	14,21
Wéressowy-Ouwal	1,68	84,60	1,88		0,45	1,02	9,84
Swetli-Bor	4,86	81,93	2,19		0,21	0,50	9,08
Iss	4,68	84,17	1,37	0,57	0,40	0,55	7,95
Kaménouchky	4,99	82,46	1,79	0,69	0,18	0,54	9,49
Koswinsky-Kitlim	0,79	83,50	2,74	0,62	0,28	1,14	11,05
„ -Tilaï	5,22	78,58	1,22	0,58	0,22	1,83	12,20
Kanjakowsky-Jow	20,21	60,39	6,80	0,80	0,19	0,49	11,16
Solwa	3,10	81,87	3,55				11,31
Omoutnaïa	10,44	77,60	6,40	0,42	0,32	1,93	2,48

Tabelle der mittleren Zusammensetzung der Platine der primären pyroxenitischen Zentren des Urals.

	Osmiridium	Pt	Ir	Rh	Pd	Cu	Fe
Goussewka	0,28	88,54	1,19	0,82	0,99	0,57	7,51
Kiédrowka	0,72	86,10	4,29				8,46
Schoumika	0,28	85,03	0,24	1,66	1,20	0,71	10,88
Obleskaya-Kamenka	1,89	78,40	0,97	2,07	1,08	1,30	13,39

Chemische Zusammensetzung der Platinsorten von anderen Lagerstätten als denjenigen des Urals.

Platine aus Äquatorial-Columbien (Choco).

	1.	2.	3.	4.	5.
Osmiridium . . .	0,95	1,19	1,56	1,40	7,98
Platin	86,20	86,16	84,34	80,00	76,82
Iridium	0,85	1,09	2,52	1,55	1,18
Osmium	—	0,97	0,19	—	—
Rhodium	1,40	2,16	3,13	2,50	1,22
Palladium	0,50	0,35	1,66	1,00	1,14
Gold	1,00	—	—	1,50	1,22
Kupfer	0,60	0,40	Spuren	0,65	0,88
Eisen	7,80	8,03	7,52	7,20	7,43
Mangan	—	0,10	0,31	—	—
Sand	0,95	—	—	4,35	2,41
	100,25	100,45	101,23	100,15	100,28

1. Platin aus dem Choco; anal. H. St. Claire Deville u. H. Debray.
2. Platin aus dem Choco; anal. A. N. Svanberg.
3. Platin aus dem Choco; anal. Derselbe.
4. Platin aus dem Choco; anal. H. St. Claire Deville u. H. Debray.
5. Platin aus dem Choco; anal. Dieselben.

Platinsorten aus Californien und aus den Vereinigten Staaten.

	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Osmiridium . . .	1,10	4,95	7,55	22,55	27,65	37,30	—
Platin	85,50	79,85	76,50	63,30	57,75	51,45	82,81
Iridium	1,05	4,20	0,85	0,70	3,10	0,40	0,62
Osmium	—	0,05	1,25	—	0,81	—	—
Rhodium	1,00	0,65	1,95	1,80	2,45	0,65	0,28
Palladium	0,60	1,95	1,30	0,10	0,25	0,15	3,10
Gold	0,80	0,55	1,20	0,30	—	0,85	—
Kupfer	1,40	0,75	1,25	4,25	0,20	2,15	0,39
Eisen	6,75	4,45	6,10	6,40	6,79	4,30	11,04
Sand	2,95	2,60	1,50	—	—	3,00	—
	100,15	100,00	99,45	99,40	99,00	100,25	98,24

6.—8. Platin aus den schwarzen Sanden der Californischen Küste des Stillen Ozean; anal. H. St. Claire Deville und H. Debray, Ann. chim. phys. **6**, 449 bis 481 (1859).

9. Platin aus Californien (schwarze Sande); anal. Kromayer, Archiv. pharm. **110**; Jahresberichte 1862, 707.

10. Platin aus Californien (schwarze Sande); anal. F. Weil, Armangards génie Industriell, Mai 1859, 262 und Dingers Polyt. Jahresberichte **153**, 41.

11. Platin aus dem Oregon; anal. H. St. Claire Deville u. H. Debray, l. c.

12. Platin aus New York, Plattsburg; anal. P. Collier, Am. Journ. [3] **8**, 123. — Im Drift von Plattsburg gefundener Metallklumpen, der in Chromit eingebettet war.

Platinsorten aus Britisch-Columbien.

	13.	14.	15.
Osmiridium	10,51	3,77	14,62
Platin	72,07	78,43	68,19
Iridium	1,14	1,04	1,21
Rhodium	2,57	1,70	3,10
Palladium	0,19	0,09	0,26
Kupfer	3,39	3,89	3,09
Eisen	8,59	9,78	7,87
Sand	1,69	1,27	1,95
	100,15	99,97	100,29

13. Rohplatin aus dem Tulamenfluß; anal. C. Ch. Hofman, Report of the geol. survey of Canada, 11 (1886), Teil T.

14. Magnetischer Teil desselben Platins; anal. Derselbe, wie oben.

15. Nicht magnetischer Teil; anal. Derselbe, wie oben.

Das Rohplatin enthielt 37,88 % magnetisches Platin und 62,12 % nicht magnetisches Platin.

Platinsorten aus Australien und aus Brasilien.

	16.	17.	18.	19.	20.
Osmiridium	3,80	26,00	25,00	9,30	—
Platin	82,60	61,40	59,80	75,90	55,44
Iridium	0,66	1,10	2,20	1,30	27,79
Osmium	—	—	0,80	—	—
Rhodium	—	1,85	1,50	1,30	6,86
Palladium	—	1,80	1,50	Spuren	0,49
Gold	0,20	1,20	2,40	—	—
Kupfer	0,13	1,10	1,10	0,41	3,30
Eisen	10,67	4,55	4,30	10,15	4,14
Sand	—	1,20	1,20	1,22	—
	98,06	100,20	99,80	99,58	98,02

16. Platin aus Borneo; anal. M. Bocking, Ann. d. Chem. **96**, 243 (1855).

17. u. 18. Platin aus Australien; anal. H. St. Claire Deville u. H. Debray, l. c.

19. Platin aus Neu Sud Wales; anal. J. Tefield, J. Ch. Mingaye Record. geol. survey New South Wales, 5, 35 (1896—98).

20. Platin aus Brasilien; anal. L. F. Svanberg, l. c.

Mittlere Zusammensetzung des Osmiridiums.

	Ir	Rh	Pt	Ru	Os	Cu	Fe
Ural	77,20	0,50	1,10	0,20	21,00	Spuren	—
Ural	70,36	4,72	0,41	—	23,01	0,21	1,29
Ural	64,50	7,70	2,80	—	22,90	0,90	1,40
Ural	43,94	1,65	0,14	4,68	48,85	0,11	0,63
Ural	43,28	5,73	0,62	8,49	40,11	0,78	0,99
Tagil	46,77	3,15	—	—	49,34	—	0,74
Ural	55,24	1,51	10,08	5,85	25,32	Spuren	Spuren
Columbien	70,40	12,30	0,10	—	17,20	—	—
Columbien	57,80	0,63	—	6,37	35,10	0,10	0,20
Californien	53,50	2,60	—	0,50	43,40	—	—
Borneo	58,27	2,64	0,15	—	38,94	—	—
Australien	58,13	3,04	—	5,22	33,46	0,15	—

Alle Analysen sind von H. St. Claire Deville und H. Debray in Ann. chim. phys. [5] 41, 481 (1859) mit Ausnahme derjenigen als Tagil bezeichneten, in C. Claus' Beiträge, S. 60.

Die primären Lagerstätten des Platins.

Das wichtigste Muttergestein des Platins ist der massive Dunit. Seltener findet man auch Platin in den Olivin-Pyroxeniten, in kleinen Mengen ebenfalls in den Peridotiten (Hartzburgit usw.) und in gewissen Serpentinien. Platinführende Gabbro sind ebenfalls bekannt.

Das im Dunit vorkommende Platin bildet die allgemeine Form primärer Lagerstätten, während das im Pyroxenit enthaltene eine Ausnahme ist. Die in den Peridotiten und Gabbro vorkommenden Lagerstätten sind nicht von praktischer Bedeutung.

Die Lagerstätten dunitischen Ursprunges zeigen unveränderlich den folgenden Aufbau.

1. Im Zentrum ein mehr oder weniger bedeutendes Hervortreten von massivem Dunit in elliptischer Anordnung.
2. An der Peripherie des Dunits ein mehr oder weniger breiter Gürtel von Olivin-Pyroxenit oder melanokrater Gesteine, welcher die Dunitellipse teilweise oder ganz umschließt.
3. Den Pyroxenit umgebend, eine periphere Zone basischer Gesteine feldspatreicher und leukokrater Natur, welche der Familie der Gabbro angehören.

Diese drei Einheiten sind natürlich je nach den dunitischen Zentren verschiedengradig entwickelt. In den pyroxenitischen Lagerstätten ist das Muttergestein des Platins ein olivinreicher Pyroxenit, der auch reich an Magnetit ist. Diese Form ist bedeutend seltener als die vorhergehende; die primären Lagerstätten sind gewöhnlich ärmer an Platin und die Anwesenheit von Pyroxeniten bedingt nicht absolutes Vorhandensein dieses Metalls.

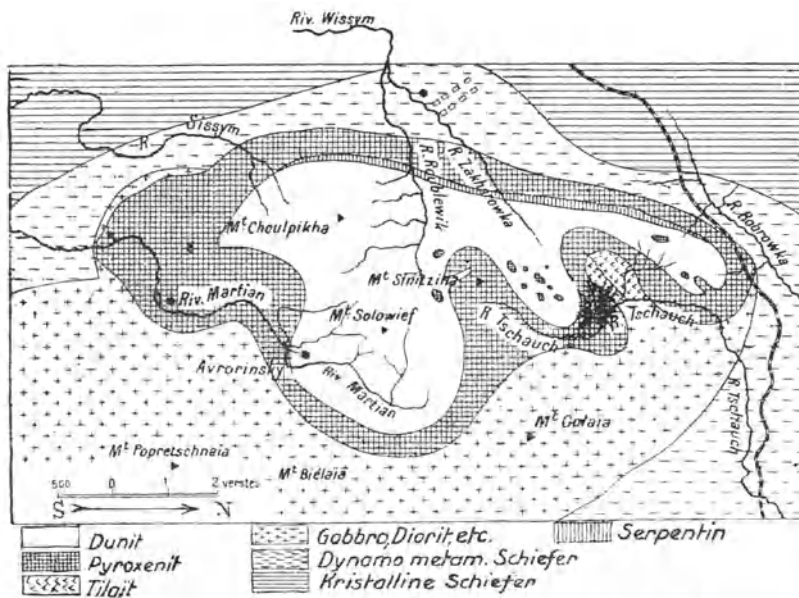
In den peridotitischen Lagerstätten ist das Primärgestein immer ein Peridotit, welcher einen rhombischen, gelegentlich auch einen monoklinen Pyroxen enthält. Diese Peridotite gehen seitlich in Dunite über und viel seltener in Pyroxenite. Die Lagerstätten dieses Ursprunges werden nicht auf Platin ausgebeutet.

Die Frage der primären Platinlagerstätten hat in der letzten Zeit eine bedeutende Wichtigkeit erhalten. Im Ural, wie wir schon früher gesehen haben,¹⁾ findet man das Platin ausschließlich in zwei Felsarten, welche ihre primäre Lagerstätte bilden, dem Dunit und dem Pyroxenit. Die dunitische Lagerstätte ist die gewöhnliche Form, während die pyroxenitische eine Ausnahme ist.

Die dunitischen Lagerstätten sind im Ural zwölf an der Zahl, welche von Norden nach Süden angereiht sind und zwar wie folgt: Die Lagerstätte von Daneskin-Kamen auf dem linken Ufer der Soswa; das Lager von Gladkaia-Sopka in der Wagranskaia-Datscha; das dunitische Zentrum Kanjakowsky auf der Domäne Pawda; zwei Primärlager von Kamménoë-Koswinsky und Sosnowsky-Uwal, die erste liegt auf dem Besitz Pawda (asiatische Seite des Urals), die zweite auf der Rastesskaya-Datscha (europäischer Abhang des Urals), ferner das dunitische Zentrum von Kamenouchky ebenfalls auf der Domäne Pawda;

¹⁾ L. Duparc u. M. Tikanowitch l. c.

dann die zweite primäre Lagerstätte Swetli-Bor und Wéressowy-Uwal auf der Domäne Schuwalow, das große Massiv von Tagil, welches das größte des Urals ist, auf der gleichnamigen Domäne. Und zum Schluß das Zentrum Omutnaïa, dieses ist das südlichste und liegt auf dem Besitz Syssert bei Jekaterinenburg. Auf allen diesen Lagerstätten beobachtet man stets die folgende Erscheinung: Der Dunit tritt zutage in der Form einer mehr oder weniger regelmäßigen Ellipse, auf deren Oberfläche die Erosion Hügel und sehr wenig erhöhte Kämme bewirkt hat und zwischen diesen entstehen platinführende Fließchen. Der Dunit ist umgeben von einem Gürtel von olivinführenden Pyroxeniten, welcher Gürtel teilweise kontinuierlich ist, teilweise nur bruchstückartig, wobei die Mächtigkeit wechselnd ist. Dieser Pyroxenitgürtel ist



Geologische Karte des platinführenden Gebietes von Tagil nach Wyssotsky und Zavaritsky.

Fig. 81.

wiederum umgeben von einem zweiten Gürtel, welcher aus gabroähnlichen Gesteinen gebildet wird. Wenn man die geologischen Karten der verschiedenen dunitischen Vorkommen betrachtet, so sieht man z. B. in Tagil, daß die Pyroxenite zungenartig in die dunitischen Massen eindringen, und in ihrer Nähe findet man oft auf dem Dunit einen Pyroxenithut ohne Wurzel. Diese Art der Lagerung wird durch die Figur 81 erklärlich. Diese stellt die Lagerstätte von Tagil nach Wyssotsky dar. Daraus folgt, daß die tieferen eruptiven Massive von denen der Dunit das basischeste Extrem ist, konzentrisch differenziert sind.

Der Dunit hat eine sehr gleichmäßige Struktur. Er ist zusammengesetzt aus Olivin und Chromitoktaedern und zeigt die panidiomorphe körnige Struktur. Gewöhnlich findet man im Dunit keine anderen Mineralien. Der

Chromit ist häufig schlierenförmig ausgebildet. Diese Schlieren sind niemals von größerer Ausdehnung.

Die Zusammensetzung dieses Dunits als Mittel einer größeren Anzahl von Analysen ist folgende:

SiO ₂	39,98
Al ₂ O ₃	0,53
Cr ₂ O ₃	0,51
Fe ₂ O ₃	5,22
FeO	4,09
MgO	49,67
		100,00

Die Olivinpyroxenite sind holokristalline körnige Gesteine, welche gebildet sind aus einem diopsidartigen Pyroxen, welcher vorherrscht, dann aus untergeordnetem Olivin, aus Magnetit und grünen chromhaltigen Spinellen. Die Struktur ist körnig und wenn der Magnetit sehr reichlich vorhanden ist, wird diese eisensteinähnlich.

Die Gabros gehören verschiedenen Typen an. Bald sind sie olivinführend, wie die an Feldspat armen Tilaite, bald enthalten sie keinen Olivin und etwas rhombischen Pyroxen, aber auch dieser kann fehlen. Der primäre Amphibol ist häufig darin enthalten. Die Plagioklase gehören meistens der Labradoritart an.

Das Platin findet sich in den Duniten, bald lokalisiert in den Chromit-ausscheidungen, bald frei zwischen den Kristallen von Olivin. Im ersteren Falle bildet es einen wirklichen Zement rings um die Chromitkristalle (wie das Meteoreisen um die Olivine des Pallasmeteoriten); im zweiten Falle findet sich das Platin in Körnern oder in Kristallen zwischen den Olivinkörnern. Der Dunit ist aber in allen Fällen sehr arm an Platin, denn man hat nur zwei oder drei Punkte gefunden, wo man das Metall im anstehenden Gestein gefunden hatte und da nur in kleinen Mengen. Man hat unzählige Analysen von Duniten von den verschiedensten Punkten des Massivs von Tagil ausgeführt, aber fast überall war der Dunit leer, oder er enthielt nur Spuren von Platin.

Ein einziges Mal hat man im Dunit am rechten Ufer des Martianbaches bei Tagil eine lokale Konzentration von mehreren Pfunden Platin gefunden. Aus allen diesen geht hervor, daß das Platin im Dunit seinen Sitz hat, daß aber dieser sehr arm an Platin ist. Ich habe ziemlich präzise Berechnungen machen können über den Platingehalt dieses Dunits unter der Voraussetzung, daß dieses Metall gleichmäßig im Gestein verteilt ist; bei Tagil, in dem reichsten Lager habe ich 0,17 g per Kubikmeter gefunden. Bei Sosnowsky-Uwal 0,011 g. Diese Zahlen zeigen, daß man im Ural niemals daran denken kann, die uns bekannten Dunite zu zermahlen, um aus ihm durch ein Konzentrationsverfahren Platin zu extrahieren.

Ich habe beobachtet, daß überall dort, wo der Dunit in der früher angegebenen Form zutage tritt, er immer platinführend war (vom industriellen Standpunkt aus), während überall dort, wo er unter anderen Bedingungen zutage tritt, nur Spuren von Platin vorkommen. So ist gewiß eines der bedeutendsten Massivs von Olivingesteinen der Welt dasjenige von Ronda in Südspanien. Dieses zeigt nicht die klassische Art des Auftretens, wie sie oben beschrieben wurde. Die ungeheure Masse von Peridotiten mit rhombischen

Pyroxen, welche dieses Massiv bilden, ist nicht umgeben von jenen zwei gürtelartigen Massen, wie sie oben beschrieben wurde; diese Massive enthalten jedoch sehr häufig Enklaven von wirklichem Dunit, daher enthalten die Bäche, welche dort ihren Ursprung haben, Platin, aber nur in Spuren.

Ebenso wenig habe ich bis jetzt Platin finden können in den Pyroxeniten oder Gabbros, welche den Dunit gürtelförmig umgeben, dagegen enthalten gewisse Pyroxenitmassive, in welche der Dunit nicht hineinragt, Platin (z. B. Gussewi-Kamen, Barantcha, Kiédrowka usw.). Dieses Platin kommt in zwei Arten gleichmäßig vor, entweder mit dem manganhaltigen Magnetit des Pyroxenit oder mit dem Pyroxen selbst, welchen er wie ein Zement umgibt.

Ohne es bestimmt behaupten zu wollen, hielt ich es für wahrscheinlich, daß die Pyroxenitmassive, welche Platin führen, keinen Dunit in der Tiefe aufweisen. Indem ich mich auf die beobachteten Tatsachen stütze, habe ich über die Bildungsweise der Urallagerstätten folgende Theorie aufgestellt. Das Platin wird getragen im Zustande der Lösung durch das flüssige Tiefenmagma. Wenn dieses in die feste Erdrinde eindringt in der Form eines Lackoliths oder eines Batoliths, tritt in diesem Magma die Differentiation ein und zwar konzentrisch, wodurch zuerst die Gabbros und feldspatführenden Gesteine, dann die Pyroxenite und zuletzt der Dunit entstehen. Letzteres Gestein schleppt das ganze Platin, welches ursprünglich im Magma vorhanden war und welches sich im Augenblick der Kristallisation abtrennt, mit sich. Ich habe immer gedacht, daß in der Tiefe, unter der uns zugänglichen Dunitzone, eine noch basischere vorhanden ist, welche noch platinreicher ist. Meine Ansicht wird bestätigt durch die kürzlich stattgehabte Auffindung von Platin in Transvaal.

Wenn die ursprüngliche Masse des Magmas keine genügende war, können die drei Abkömmlinge Gabbro, Pyroxenit und Dunit nicht alle zusammen entstehen. Besonders der Dunit kann sich nicht isolieren und dann bleibt sein Olivinbestandteil samt dem Platin in dem Pyroxenit; auf diese Weise erklärt sich die pyroxenitische Platinlagerstätte.

Vor ganz kurzer Zeit hat man in Transvaal¹⁾ sehr interessante Lagerstätten von Platin gefunden, welche zum Teil an die uralischen erinnern, zum Teil aber auch ganz verschieden sind. Diese finden sich im Lydenburger Distrikt in gewissen basischen Gesteinen, welche durch die Differentiation eines Norits entstanden sind, welcher dem Komplex von Buschveld angehört. Dieser Komplex, welcher eine ungeheure Fläche einnimmt, wird an seiner Basis gebildet von einem Norit, welcher mächtige Decken in Form einer Schale bildet, deren Alter das der Serie von Pretoria ist. Dieser Norit ist immer parallel den Schichten dieser Serie gelagert.

In seiner Masse ist dieser Norit gleichmäßig, aber bis ungefähr ein Viertel des untersten Teiles ist das Gestein differenziert in eine Reihe von hyperbasischen Gesteinen, welche eine Pseudosichtung zeigen; es sind Bronzite, Chromite, Wehrlite, Harzburgite, Dunite usw.

In diesem differenzierten Komplex bildet der Chromitit zwei gut definierte Horizonte, welche abgebaut werden und welche untereinander 25—55 m abstehen. Die anderen Dreiviertel der Noritdecke sind vollkommen homogen, nur in dem ganz oberen Teile findet man eine Zone von manganhaltigem Magnetit.

¹⁾ Percy A. Wagner u. E. T. Mellor, Geol. Soc. of S. Africa **28**, 1925 und P. A. Wagner, S. African. Journ. of Lond. 1926, Februarheft.

Die Chromitite sind in bezug auf Platin taub, dagegen hat man gefunden, daß dieses Metall sich in den basischen Felsarten der differenzierten Zone findet und daß es ebenfalls in zwei Horizonten lokalisiert ist. Der untere Horizont liegt zwischen den zwei Chromitithorizonten, der zweite oder obere Horizont ist 530 m über dem genannten.

Im unteren Horizont findet sich das Platin linsenförmig oder in kleinen Adern und kleinen Anhäufungen, in einem sehr basischen Dunit, welcher ähnlich ist dem gewöhnlichen Dunit, aber in welchem der Olivin ersetzt wird durch die eisenreiche Peridotvarietät, welche als Hortonolit bekannt ist, dieser hortonolithführende Dunit enthält im Durchschnitt 7% andere Mineralien, wie braunen Diopsid, braune Hornblende, Phlogopit. Diese Dunitlinsen mit Hortonolit sind eingeschlossen in einem gewöhnlichen magnesiahaltigen Dunit, welcher ganz dem des Urals gleicht. Die Analyse dieses Hortonolithdunits ist folgende:

SiO ₂	34,38
TiO ₂	0,05
Al ₂ O ₃	1,46
Cr ₂ O ₃	0,10
Fe ₂ O ₃	0,03
FeO	38,30
MnO	0,40
NiO	Spur
MgO	22,09
CaO	2,36
K ₂ O	—
Na ₂ O	0,20
P ₂ O ₅	0,05
CO ₂	Spur
H ₂ O	0,55

Dieser Dunit enthält daher 38,30% FeO gegen 8,53%, welche in dem Uraldunit enthalten sind. Überall ist der gewöhnliche, umgebende Dunit taub oder wenigstens fast taub.

Überall, wo dieser hortonolithartige Dunit auf den Abhängen zutage tritt, bilden sich Erosionskegel, welche besonders reich an Platin sind. Dieses Platin ist vollkommen ident mit dem Uralplatin, wie die folgende Analyse ergibt.

Pt	84,00
Os	}	2,30
Ir		
Rh	0,20
Pd	0,30
Cu	Spur
Ni	—
Fe	12,80
		99,60

Der Platingehalt des Hortonolithdunits ist sehr hoch. In Onverwacht hat man bis zu 52,99 g per Tonne erhalten, bei Mooihoek bis 26 g per Tonne. Unter solchen Umständen ist es begreiflich, daß dieser Dunit mit Vorteil gepocht werden kann, um durch Konzentration das Platin zu extrahieren.

Das obere Niveau wird gebildet von einer gänzlich kontinuierlichen Ablagerung, welche man über eine Ausdehnung von über 60 Meilen verfolgen kann und welche 3—40 Fuß Mächtigkeit besitzt. Diese besteht aus einem dunklen bronzitreichen pseudoporphyrischen Norit, welcher häufig Labrador enthält, dann aber auch Chromeisen und große porphyroide Diallagkristalle. Diese Noritschicht wird unterbrochen von schichtähnlichen Zonen von Bronzit, welche mehrere Fuß Mächtigkeit besitzen. Dieser Norit enthält Pyrit und Kupferkies, welcher häufig oxydiert ist und in Malachit umgewandelt ist. Die Untersuchungen haben ergeben, daß dieser Norit überall platinführend ist, mit durchschnittlichem Gehalt von 3,10—4,6 g per Tonne, welcher Gehalt so hoch ist, daß es sich rentieren würde, denselben zu pochen.

Im ganzen kann man sagen, daß die Lagerstätten des Transvaals gewisse Analogien mit denen des Urals besitzen, andererseits aber auch gewisse Verschiedenheiten.¹⁾

Das Platin ist hier magmatischen Ursprungs in beiden Fällen; aber während im Ural die Differentiation eine konzentrische ist, ist sie in Transvaal eine schichtenförmige. Das Platin des unteren Horizontes in Transvaal ist im ganzen ähnlich dem des Uraldunits, aber es findet sich konzentriert in Dunitlinsen, welche basischer sind und zerstreut in dem normalen Dunit vorkommen. Dagegen im Ural, wenn überhaupt dieser Dunit vorkommt, bildet er einen kontinuierlichen Dom unter der Oberfläche. Dagegen ist die zweite Lokalisation des Platins im Norit des höheren Horizontes sehr charakteristisch für die Transvaallagerstätten und findet kein Äquivalent in den Urallagerstätten.

Die Verfasser der zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand erklären den Ursprung des Platins im hortonolithaltigen Dunit durch einen Prozeß, welcher analog ist dem für den Dunit des Urals angegebenen. Was aber das Platin des Norits anbelangt, so sind sie der Ansicht, daß der Kupferkies, welchen man in diesem Gestein gefunden hat, bei der Entstehung eine Rolle gespielt hat und daß diese Schwefelverbindung aus dem ursprünglichen Magma Platin entnommen hat und dieses im Gestein lokalisiert hat, in welchem er sich abschied. Aus diesem kurzen Studium kann man schließen, daß, während das Gold durch die Mineralisatoren aus der Tiefe heraufgeführt wurde und nur selten durch das Magma zutage gebracht wurde, genau das Gegenteil bei Platin stattfand. Man sollte aber daraus nicht schließen, daß in keinem Falle das Platin an die Oberfläche gebracht wurde, wie das Gold.

Man hat in der Tat in Transvaal, im Distrikt von Waterberg,²⁾ an einer Stelle, welche den Namen Welgevonden führt, Gänge von Quarz mehrerer Generationen gefunden, welche von Hämatit und gediegenem Platin begleitet waren. Sie waren meistens ziemlich reich und traten unter denselben Erscheinungen auf wie bei Gold. Wenn ich mich nicht irre, hat man ähnliche Gänge in Brasilien beschrieben, aber dort sind es ganz große Ausnahmen und die Lagerstätten dieser Art können heute nicht für die Weltproduktion in Betracht kommen.

Die sekundären Platinlagerstätten.

Das Platin findet sich gewöhnlich nicht in neuzeitlichen Alluvionen, sondern in Alluvionen älteren Datums, welche die Täler ausfüllen und jetzt von Flußläufen durchzogen werden.

¹⁾ L. Duparc, Bull. suisse de miner. et petrogr. 1925.

²⁾ P. A. Wagner u. T. G. Trevor, S. Afric. Journ. Ind. 1923.

Im Prinzip bestehen diese Alluvionen aus einer obersten, mehr oder weniger dicken Schicht von Humus und Lehm, welche von einer sterilen oder ganz platinarmen Sand- und Geröllschicht gefolgt wird. Unter dieser schließt sich eine weniger dicke, lehmreichere Schicht an, die das Platin enthält. Dieses ist darin wiederum fast ausnahmsweise in einer den bed-rock anlehrenden Zone lokalisiert und dringt oft in die Spalten des bed-rocks selbst ein.

Die Verteilung des Platins in dieser dritten Schicht ist sehr ungleichmäßig; die reiche Zone folgt gewöhnlich der Talwegachse des alten Flußbettes. Der Gehalt an Platin schwankt zwischen einigen Grammen bis zu einem Pfund und mehr im Kubikmeter. Die platinreichsten Alluvionen sind gewöhnlich die in dunitischen Massiven eingeschlossenen. Das Platin derselben ist oft noch scharfkantig; die größten Klumpen, frei oder mit einer Chromitschicht umgeben, finden sich hier vor.

Die wahrscheinliche Bildungsweise des Platins in der Natur.¹⁾

Die Metalle der Platingruppe sind Produkte der magmatischen Differenzierung. Sein Muttergestein umschließt das Platin gleich Chromit, Magnetit, Olivin oder Pyroxen und es spielt in den Duniten oder Pyroxeniten dieselbe Rolle wie das Meteoreisen in gewissen Syssideren. Bei einem Einbruch des Magmas in der Erdkruste, in Form eines Laccolithen oder Batholithen, muß unter diesen Bedingungen angenommen werden, daß die Metalle der Platingruppe darin in gelöster Form mitgeführt werden. Dieses Magma differenziert sich und bildet, nach wachsender Basizität geordnet, drei konzentrische Produkte: Die Gabbro, die Pyroxenite und die Dunite, von welchen der Dunit das tiefstgelegene und daher, was Basizität anbetrifft, auch das höchstwertige ist. Der Dunit reißt alles, ursprünglich im Magma verteilte Platin, mit einer je nach Verlauf der Verschlackung mehr oder weniger großen Menge Eisen mit sich. Im Magma ist der Dunit in geringeren Mengen Eisen vorhanden als die beiden anderen Produkte. Bei einem Eindringen einer ungenügenden Menge von Magma in die Erdkruste tritt Dunit nicht als selbständiges Gestein auf und das Platin, das logischerweise darin hätte vorgefunden werden müssen, bleibt nun in den olivinischen Pyroxeniten. Daraus erklärt sich das Vorhandensein des Platins im Dunit, wie auch im Pyroxenit, im letzteren dagegen nur für den Fall, wo der tiefergelegene Dunit fehlt. Aus diesem Grunde kann auch nicht a priori gesagt werden, ob ein pyroxenitisches Massiv platinhaltig ist oder nicht.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Platins.

Von **H. Leitmeier** (Wien).

Im nachstehenden sind die wichtigsten Eigenschaften des Platins in der bisher im Handbuch üblichen Weise zusammengestellt, ohne daß diese Zusammenstellung auf Vollständigkeit Anspruch erhebt, da dies weit über den Rahmen des Handbuchs hinausgehen würde. Es ist ohnedies auf eine Reihe von Eigenschaften bei Platin weiter eingegangen worden, als dies bei anderen

¹⁾ L. Duparc, l. c.

Metallen der Fall war, was mit der Wichtigkeit dieses Metalls begründet wird. Auf die Behandlung einiger physikalischen und chemischen Eigenschaften wurde planmäßig verzichtet, so z. B. auf Atomgewicht, katalytische Eigenschaften usw.

Physikalische Eigenschaften.

Dichte. Ältere Dichtebestimmungen nach einer Zusammenstellung von R. F. Marchand.¹⁾

Material	Dichte	Autor
Schwach gehämmertes Platin . . .	20,85	} Borda ²⁾
Stark gehämmertes Platin . . .	20,98	
—	21,06	
—	24,0	Chabaneau ³⁾
Geschmolzenes Platin	19,5	} Brisson ⁴⁾
Gehämmertes Platin	20,3	
Draht	21,0	
Draht	21,7	M. Klaproth ⁴⁾
Gehämmertes Platin	20,9	F. W. Clarke ⁴⁾
—	21,3	M. Faraday ⁴⁾
Geschmolzenes Platin	17,7	Prechtl ⁴⁾
Draht	21,16	} Wollaston ⁵⁾
Geschmiedetes Platin	21,25	
Daraus gezogener Draht	21,4	
Feinster Draht	25,53	} P. Berthier ⁶⁾
—	21,47—27,53	
Blech	22	
Bei 13 ¹ / ₂ ° Θ	23,5	Cloud ⁷⁾
Ein Pfund schwerer Würfel der Fabrik von Bréant	21,45	J. J. Berzelius ⁸⁾
Schwamm	21,47	Thomson ⁹⁾
—	21,061	Sickingen ¹⁰⁾

Alle diese Angaben sind ohne Reduktion wegen Temperatur und Barometerstand gemacht worden. Schumacher¹¹⁾ gab unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln die Dichte 21,212 an. R. F. Marchand gab weiter an:

Dichte

Platinzylinder	21,2668 und 21,2686	
Platingewicht aus amerikanischem Platin	21,3092	
Reinst von der Firma Baker u. Co. in Newark, New Jersey	21,31 ¹²⁾	T. W. Richards ¹³⁾

¹⁾ R. F. Marchand, Erdmanns Journ. prakt. Chem. **33**, 385 (1844).

²⁾ Borda, Foucroy, Syst. des conn. chim. **4**, 405.

³⁾ Chabaneau, Ann. Chim. **25**, 4.

⁴⁾ Brisson-Prechtl, Gilberts Ann. **58**, 115.

⁵⁾ Wollaston, Ann. d. Phys. **16**, 165.

⁶⁾ P. Berthier, Essais p. l. voie sèche II, 629.

⁷⁾ Cloud, Gilberts Ann. **72**, 254.

⁸⁾ J. J. Berzelius, Lehrbuch 3. Aufl. **3**, 231.

⁹⁾ Thomson, Syst. of Chemistry 7. Ed. **1**, 660.

¹⁰⁾ Sickingen, Versuche über die Platina, Mannheim 1782.

¹¹⁾ Schumacher, Über die Berechnung der bei Wägungen vorkommenden Reduktionen. Hamburg 1838, S. 31.

¹²⁾ Bezogen auf die Vakuumnorm.

¹³⁾ T. W. Richards, Z. phys. Chem. **61**, 185 (1908).

Als Mittelwert älterer Bestimmungen gab Broch¹⁾ den Wert von $\delta_{40} = 21,49$ an.

Die Dichte von sehr reinem, gegossenem und gehämmertem Platin beträgt nach F. Mylius und Dietz²⁾ 21,4. In 5 g waren keine Verunreinigungen nachzuweisen.

Ältere Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen gab G. Wertheim:³⁾

bei 10° Θ Dichte 20,513,
 bei 15° Θ Dichte 20,518.

Bei 12—13° sind die Dichten an:

gehämmertem und gezogenem Pt	{	vor der Verlängerung	21,166 — 21,275
		nach dem Reißen . .	20,987
gehämmertem, ausgezogenem und angelassem Pt	{	vor der Verlängerung	20,753 — 21,207
		nach dem Reißen . .	21,029

G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm⁴⁾ untersuchten die Dichte reiner und legierter Platindrähte vor und nach dem Ausglühen und die Veränderungen beim Ziehen.

Absolut reines Metall.

	Dichte					
I. Reiner Pt-Draht, 0,7 mm stark, 3 Minuten weiß gegläht	21,4402					
II. Draht Nr. I zu 0,4 mm, kalt gezogen	<table style="border: none; margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="padding-right: 5px;">21,4331</td> <td rowspan="3" style="font-size: 2em; padding: 0 5px;">}</td> <td rowspan="3" style="padding-left: 5px;">21,4336</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 5px;">21,4334</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 5px;">21,4342</td> </tr> </table>	21,4331	}	21,4336	21,4334	21,4342
21,4331	}	21,4336				
21,4334						
21,4342						
III. Draht Nr. II, 3 Minuten weiß gegläht	<table style="border: none; margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="padding-right: 5px;">21,4404</td> <td rowspan="3" style="font-size: 2em; padding: 0 5px;">}</td> <td rowspan="3" style="padding-left: 5px;">21,4403</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 5px;">21,4402</td> </tr> <tr> <td style="padding-right: 5px;">21,4403</td> </tr> </table>	21,4404	}	21,4403	21,4402	21,4403
21,4404	}	21,4403				
21,4402						
21,4403						

G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm untersuchten auch Werkplatin (Handelsware von Heräus). Es wurden aus einem Barren dicht nebeneinander drei Zylinder von etwa 6 mm Durchmesser und 35 mm Höhe bei einem Durchschnittsgewicht von 32 g abgedreht. Diese wurden dann entsprechend dem üblichen technischen Verfahren durch Walzen und Schmieden zu Stäbchen von 3 mm Durchmesser und 55 mm Länge gestreckt, wodurch sie die zum Drahtziehen notwendige Form erhielten. Die Dichten ergaben:

¹⁾ Broch, Proc. verbaux d. séances de 1877 d. comité internat. d. poids et mesures, Paris 1878, 210.

²⁾ F. Mylius u. Dietz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 3188 (1899).

³⁾ G. Wertheim, Ann. d. Phys. 2. Erg.-Bd., 52—55 (1848).

⁴⁾ G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, Z. anorg. Chem. **46**, 239ff. (1905). — G. W. A. Kahlbaum, Ann. d. Phys. **14**, 585 (1909).

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
I. Platinzylinder . . .	21,2136 } 21,2137 } 21,2137 }	21,3061 } 21,3062 } 21,3057 }	21,1326 } 21,1323 } 21,1330 }
II. Platinstäbchen, geschmiedet u. gewalzt	21,3317 } 21,4316 } 21,4308 }	21,4192 } 21,4190 } 21,4201 }	21,4147 } 21,4145 } 21,4140 }

Die Individualität der Proben beeinflussen das Resultat. Trotz nächster Nachbarschaft, aus dem Barren gewonnen, beträgt der Unterschied bis 0,1734. Durch Schmieden und Walzen steigt die Dichte, aber die Differenzen der Dichte fallen beiläufig auf den 10. Teil ab.

Die Stäbchen wurden nun von Heräus zu Draht von 1,0, 0,7 und 0,4 mm kalt gezogen und nun die Dichten bestimmt, dann diese Drähte 3 Minuten weiß geglüht und abermals die Dichten bestimmt:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
III. Pt-Draht von 1 mm kalt gezogen. . .	21,4139 } 21,4136 } 21,4132 }	21,4232 } 21,4224 } 21,4223 }	21,4229 } 21,4234 } 21,4235 }
IV. Draht Nr. III, 3 Min. weiß geglüht. . .	21,4317 } 21,4312 } 21,4314 }	21,4324 } 21,4320 } 21,4325 }	21,4325 } 21,4320 } 21,4326 }
V. Pt-Draht v. 0,7 mm kalt gezogen. . .	21,4180 } 21,4178 } 21,4186 }	21,4155 } 21,4159 } 21,4158 }	verunglückt
VI. Draht Nr. V, 3 Min. weiß geglüht. . .	21,4310 } 21,4315 } 21,4316 }	21,4318 } 21,4313 } 21,4313 }	21,4354 } 21,4349 } 21,4355 }
VII. Pt-Draht v. 0,4 mm kalt gezogen. . .	21,4144 } 21,4343 } 21,4138 }	21,4149 } 21,4146 } 21,4147 }	21,4137 } 21,4135 } 21,4130 }
VIII. Draht Nr. VII, 3 Min. weiß geglüht. . .	21,4305 } 21,4310 } 21,4310 }	21,4304 } 21,4312 } 21,4313 }	21,4318 } 21,4322 } 21,4313 }

Nr. 1, das auf das höchste Gewicht gehämmerte Platin, zeigt beim Drahtziehen starken Rückgang der Dichte, während Nr. 2 und 3 eine geringe Zunahme zeigen. Homogenes Material erhält man erst nach ziemlich starkem Zusammendrücken, durch Pressen, durch Ziehen oder durch Walzen, je nach dessen Stärke. Durch das Glühen wird die Dichte wesentlich erhöht. Das spezifische Gewicht dieses Werkplatins kann also angegeben werden mit:

$$\text{Dichte} = 21,4316,$$

und für das gleiche Werkplatin zu Draht gezogen:

$$\text{Dichte} = 21,4152.$$

Wobei als mittlere Fehlergrenze 0,0004 gelten kann.

Draht Nr. I wurde noch bis auf 0,1 mm Stärke ausgezogen und ergab dann die Werte:

	Dichte	
IX. Platindraht von 1 mm, kalt gezogen	21,4305	} 21,4308
	21,4310	
	21,4310	
X. Draht Nr. IX, 3 Minuten weiß gegläht	21,4350	} 21,4346
	21,4342	
	21,4343	

Die Werte können als übereinstimmend betrachtet werden, da die Dichtebestimmung bei einem 165 m langen Draht bei 0,1 mm Durchmesser eine größere Fehlergrenze besitzt.

Analoge Untersuchungen an Platiniridium (90% Pt und 10% Ir), Draht von 33,57658 g, ergaben:

	Dichte	
I. Pt-Ir-Draht von 1 mm, kalt gezogen	21,4780	} 21,4776
	21,4772	
	21,4775	
II. Draht Nr. I, 3 Minuten weiß gegläht	21,4932	} 21,4938
	21,4938	
	21,4944	
III. Pt-Ir-Draht von 0,7 mm, kalt gezogen	21,4766	} 21,4769
	21,4776	
	21,4766	
IV. Draht Nr. III, 3 Minuten weiß gegläht	21,4926	} 21,4929
	21,4930	
	21,4930	
V. Pt-Ir-Draht von 0,4 mm, kalt gezogen	21,4748	} 21,4753
	21,4750	
	21,4762	
VI. Draht Nr. V, 3 Minuten weiß gegläht	21,4946	} 21,4948
	21,4951	
	21,4948	

W. Schlett¹⁾ untersuchte die Dichte von 3 Platinbolzen, die aus einem Platinbarren unmittelbar nebeneinander geschnitten waren.

Dichte	
Platinbolzen III	21,1296
Platinbolzen I	21,3430
Platinbolzen II	21,4802

Dann wurde bearbeitetes Platin auf seine Dichte (und spezifische Wärme, vgl. S. 1056) untersucht:

¹⁾ W. Schlett, Ann. d. Phys **26**, 201 (1908).

		Dichte
Platin III	gegossen	21,1296
	zu 2 mm gehämmert und gewalzt	21,3429
	zu 0,5 mm kalt gezogen	21,3062
Platin II	gegossen	21,4802
	30 Minuten weiß geglüht . . .	21,3632

Die Dichte ist nach diesen Zahlen verschieden (gleich der spezifischen Wärme) an Proben des Metalls gleicher Herkunft, die in unmittelbarer Nähe entnommen sind. Die Ursache hiervon kann nach W. Schlett also kaum in Gußfehlern, Vakuolen, die sich beim Erstarren bilden, liegen, sondern scheint auf Zustandsunterschieden, entstanden durch ungleichmäßiges Erkalten, zu beruhen. Vakuolen könnten keinen Einfluß auf die spezifische Wärme haben.

Schallgeschwindigkeit. G. Wertheim¹⁾ fand:

	Schallgeschwindigkeit nach:			Dichte
	1. Längs- schwingungen	2. Quer- schwingungen	3. Ver- längerungen	
Dünner ausgezogener Draht	8,241	8,177	—	21,166
Dünner angelassener Draht	7,832	7,845	—	20,753
Mittlerer ausgezogener Draht	8,467	8,456	8,437	21,275
Mittlerer angelassener Draht	8,111	8,045	8,087	21,083
Dicker ausgezogener Draht .	8,218	6,130	—	21,259
Dicker angelassener Draht .	8,074	8,106	—	21,207
Dicker gerissener Draht . .	—	8,421	—	20,987

Dabei ist die Schallgeschwindigkeit in der Luft als Einheit angenommen.

Optische Eigenschaften.

Brechungsexponenten. A. Kundt²⁾ bestimmte an Prismen, erhalten durch Zerstäuben eines in Luft galvanisch glühenden Platinblechs und darauffolgender Reduktion durch Erwärmen, folgende Werte für N :

für Rot	für Weiß	für Blau
1,76	1,66	1,32
1,65	1,60	1,43
1,87	1,66	1,57
Mittel: 1,76	1,64	1,44

Nach H. von Wartenberg³⁾ ist für gelbes Licht ($579 \mu\mu$) $N = 2,03$.

P. A. Ross⁴⁾ fand nach der Ablenkungsmethode an 3 Prismen für:

rotes Licht ($620 \mu\mu$)	gelbes Licht ($589 \mu\mu$)	blaues Licht ($450 \mu\mu$)
2,05	1,80	1,56
2,05	1,88	1,50
2,07 (1,94)	1,75 (1,60)	1,47 (1,49)

Die Werte in Klammern sind nach der Interferenzmethode am 3. Prisma bestimmt.

¹⁾ G. Wertheim, Ann. d. Phys. 2. Erg.-Bd., 60 (1848).

²⁾ A. Kundt, Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. 34, 478 (1888).

³⁾ H. v. Wartenberg, Ber. Dtsch. Phys. Ges. 8, 118 (1910).

⁴⁾ P. A. Ross, Phys. Rev. 33, 532 (1911).

P. Drude¹⁾ gab bei seinen eingehenden Untersuchungen der optischen Konstanten an Metallspiegeln bei Platin an für:

rotes Licht 2,16 gelbes Licht 2,06.

An unreinem Platin fand er für gelbes Licht 2,15.

W. Meier²⁾ bestimmte nach einer von W. Voigt³⁾ angegebenen Methode, die auf der Ausmessung der vektoriellen Verschiebung eines Interferenzpunktgitters beruht, an einem Platinspiegel den Brechungsindex N und das Adsorptionsvermögen κ bei verschiedenen Wellenlängen λ :

λ in $\mu\mu$	N	κ
257,3	1,171	1,411
247,9	1,294	1,513
298,1	1,278	1,672
325,5	1,275	1,720
361,1	1,375	1,766
398,2	1,735	1,714
441,3	1,938	1,632
467,8	2,093	1,571
508	2,285	1,481
589,3	2,629	1,345
668	2,913	1,257

Wegen schlechter Übereinstimmung mit den von P. Drude gefundenen Werten wurde der Spiegel zum zweiten Male platinirt. Trotz dabei ein-

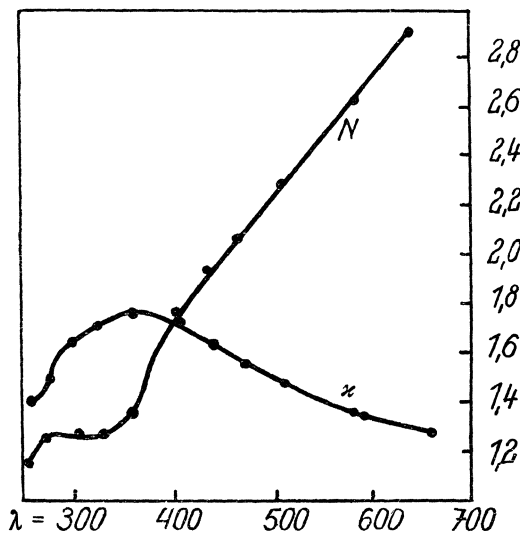


Fig. 82. N Brechungsquotient und κ Adsorptionskoeffizient nach W. Meier.

getretener Verunreinigung des Spiegels zeigten die Konstanten doch einen analogen Verlauf.

¹⁾ P. Drude, Wied. Ann. d. Phys. 39, 537 (1890).

²⁾ W. Meier, Ann. d. Phys. 31, 1017 (1910).

³⁾ W. Voigt, Physik. Ztschr. 2, 303 (1901).

E. Hagen und H. Rubens¹⁾ rechneten aus dem Reflexionsvermögen R , aus dem Extinktionskoeffizienten g für gleiche Wellenlänge nach der Formel:

$$N = \frac{1 + R}{1 - R} \pm \sqrt{\left(\frac{1 + R}{1 - R}\right)^2 - (g^2 + 1)}$$

den Brechungsquotienten N . Sie fanden dabei sehr hohe Brechungsexponenten und starke anomale Dispersion. Von $\lambda = 0,45$ bis $\lambda = 0,7 \mu$ wächst der Brechungsexponent von 2,1 stetig auf 3,1; im Ultrarot bei $\lambda = 1,200 \mu$ erreicht er den größten Wert $N = 4,5$.

Die optischen Konstanten N (Brechungsindex) und \varkappa (Absorptionsindex) für dünne Schichten bestimmte in neuerer Zeit B. Pogány;²⁾ er fand:

Schichtdicke	N	\varkappa
1,4 $\mu\mu$	3,45	0,99
2,6	3,17	2,35
4,9	2,65	2,89
7,0	2,25	2,92
11,7	2,16	3,00
16,8	2,10	3,02
26,0	2,04	3,00

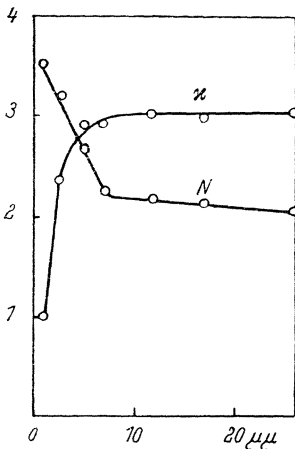


Fig. 83. Abhängigkeit des Brechungsquotienten N und der Absorptionskonstante \varkappa dünner Platinschichten von der Schichtdicke nach A. Pogány.

Wie auch aus nebenstehender Kurve zu ersehen ist, zeigen μ und \varkappa durchaus gesetzmäßigen Verlauf mit der Dicke. Die Kurven haben von einer gewissen Schichtdicke an die Tendenz, in eine horizontale Gerade überzugehen und zwar ungefähr bei derselben Dicke von $7 \mu\mu$, bei welcher dies bei der Kurve des spezifischen Widerstandes (siehe S. 1072) der Fall ist. Der Anschluß der Werte der dickeren, aber noch durchsichtigen Schichten $N = 2$ und $\varkappa = 3$ (ungefähr gleich) an diejenigen des massiven Metalles ist ziemlich gut. W. Meier³⁾ beobachtete für $N = 2,6$ nur $\varkappa = 3,5$ an einem elektrolytischen Platinspiegel.

In neuester Zeit hat K. Lauch⁴⁾ an absolut chemisch reinen, durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Platinschichten folgende optischen Konstanten bestimmt:

	für $\lambda = 5780 \text{ \AA.-E.}$	für $\lambda = 5460 \text{ \AA.-E.}$
Brechungsquotient N	1,92	1,83
Absorptionskoeffizient k	4,05	3,85
Absorptionsindex \varkappa	2,10	2,09
Reflexionsvermögen R in %	69,2	67,9

¹⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8, 453 (1902).

²⁾ B. Pogány, ebenda 49, 540 (1916).

³⁾ W. Meier, ebenda 31, 1017 (1910).

⁴⁾ K. Lauch, ebenda 74, 55 (1924).

Aus seinen zahlreichen Untersuchungen zog K. Lauch den Schluß, daß die reinste Schicht den kleinsten N aufweist.

Reflexionsvermögen. E. Hagen und H. Rubens ¹⁾ untersuchten das Reflexionsvermögen an einem Platinstreifen im Ultraviolett und Ultrarot und fanden in Prozenten der auffallenden Strahlung:

λ	$\mu\mu$	λ	$\mu\mu$
251	33,8	550	61,1
288	38,8	600	64,2
305	39,8	650	66,3
326	41,4	700	69,0
357	43,4	800	70,3
385	45,4	900	73,6
420	51,8	1000	75,5
450	54,7	1200	77,7
500	58,4	1500	79,0

Platin, das im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet weit undurchlässiger ist als Gold und Silber, ist im ultraroten Spektralgebiet viel durchlässiger als diese beiden Metalle.

Später fanden beide Forscher ²⁾ bei der Bestimmung des Reflexionsvermögens im Ultrarot von viel größerem λ , an Pt hergestellt durch Elektrolyse und Kathodenzerstäubung:

λ in μ	Elektrolyse	Kathodenzerstäubung	λ in μ	Elektrolyse	Kathodenzerstäubung
0,65	66,8	63,8	7,0	95,5	93,0
1,0	72,9	70,4	8,0	95,1	92,5
1,5	77,7	75,3	9,0	95,4	92,5
2,0	80,6	79,8	10,0	95,9	93,1
3,0	88,8	88,5	11,0	95,6	92,7
4,0	91,5	91,6	12,0	96,5	94,9
5,0	93,5	90,8	14,0	96,4	94,7

Die Werte für 8 bis 14 der ersten Kolumne sind nicht an elektrolytisch niedergeschlagenem Spiegel, sondern an massivem Platin beobachtet worden.

Später haben K. Försterling und V. Fréedericksz ³⁾ Brechungsindex n , Adsorptionskoeffizient z , Reflexionsvermögen R , an einem durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Spiegel bestimmt mit:

φ	λ in μ	z	n	R
82°	1,00	1,83	3,42	77%
84	1,52	1,76	4,71	81
85	1,97	1,65	5,92	83
86	3,29	1,62	7,50	86
86 30'	3,41	1,56	8,82	88
87	4,65	1,41	10,9	89

φ ist der Haupteinfallswinkel. λ ist der mittlere Wert aus je zwei dem jeweiligen Haupteinfallswinkel entsprechenden beobachteten Wellenlängen.

¹⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 1 (1902).

²⁾ Dieselben, ebenda **11**, 881 (1903).

³⁾ K. Försterling u. V. Fréedericksz, ebenda **40**, 228 (1913).

Nach H. v. Wartenberg¹⁾ ist R für gelbes Licht von:

$$\lambda = 579 \mu \quad R = 71,3 \%$$

Ältere Angaben siehe u. a. bei de la Provostaye und Desains,²⁾ W. A. Miller,³⁾ W. Wien⁴⁾ und P. Drude.⁵⁾

Über Reflexionsvermögen von Platinschwarz siehe bei T. Royds⁶⁾ und C. Féry.⁷⁾

T. Royds gab Werte für zweierlei Fällungen, R_1 in 15 Minuten, R_2 in 3 Minuten gefälltes Platin. λ in μ :

λ	R_1	R_2
0,8	0,17	1,30
8,7	0,59	5,70
25,5	0,93	7,08
51,0	0,79	6,08
51,0	1,1	7,4

A. Partzsch und W. Hallwachs⁸⁾ untersuchten das Reflexionsvermögen aus Quarz an Platin, indem sie eine Quarzplatte mit Platin bestäubten. Auch stellten sie den Verlauf des Reflexionsvermögens in seiner Abhängigkeit von der Menge des durchgehenden Lichtes dar. Im sichtbaren Lichte, $\lambda =$ etwa 400 $\mu\mu$, bekamen sie folgende Werte:

Dauer der Bestäubung in Minuten	Reflektiertes Licht			Durchgehendes Licht %	Absorbiertes Licht			Schichtdicke in 10^{-6} cm
	Schicht vorn %	Schicht hinten %	Verhältnis		Schicht vorn %	Schicht hinten %	Verhältnis	
unbestäubt	9,1	9,1	1,00	91,0	0	0	—	0
unbestäubt	9,2	9,2	1,00	91,0	0	0	—	0
5	10,8	7,2	1,50	80,8	8,4	12,0	1,43	1,0
3*	10,5	7,2	1,46	80,8	8,7	12,0	1,38	1,0
5	12,4	6,5	1,90	77,8	9,8	15,7	1,60	1,2
10	12,7	5,8	2,23	68,7	18,6	25,5	1,37	2,3
10	13,2	5,4	2,43	65,0	21,8	29,6	1,37	2,7
15,3	17,2	5,7	3,00	54,8	28,0	39,5	1,41	4,2
20	29,3?	9,5	3,06?	38,5	32,2?	52,0	1,61?	7,5
30	26,7	10,6	2,52	34,6	38,7	54,8	1,42	8,6
20*	29,5	13,2	2,24	30,0	40,5	56,8	1,40	10
25*	41,7	21,3	1,96	19,1	39,2	59,6	1,52	15
30*	41,0	21,7	1,89	16,8	42,2	61,5	1,46	16
45*	47,5	33,4	1,42	10,0	42,5	56,6	1,33	22
120*	49,8	34,2	1,46	ca. 0,5	49,7	65,3	1,31	ca. 50

¹⁾ H. v. Wartenberg, Chem. ZB. I, 1098 (1910).

²⁾ de la Provostaye u. Desains, Ann. chim. phys. 30, 276 (1850).

³⁾ W. A. Miller, Phil. Transact. 152, 875 (1863).

⁴⁾ W. Wien, Wied. Ann. d. Phys. 35, 59 (1888).

⁵⁾ P. Drude, Ann. d. Phys. 39, 348 (1890).

⁶⁾ T. Royds, Phil. Mag. 21, 172 (1911).

⁷⁾ C. Féry, C. R. 148, 779 (1909).

⁸⁾ A. Partzsch u. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. 41, 247 (1913).

Die nachstehende Kurve gibt den Verlauf des Reflexionsvermögens für ein- und austretendes Licht in seiner Abhängigkeit von der Menge des durchgehenden Lichtes wieder.

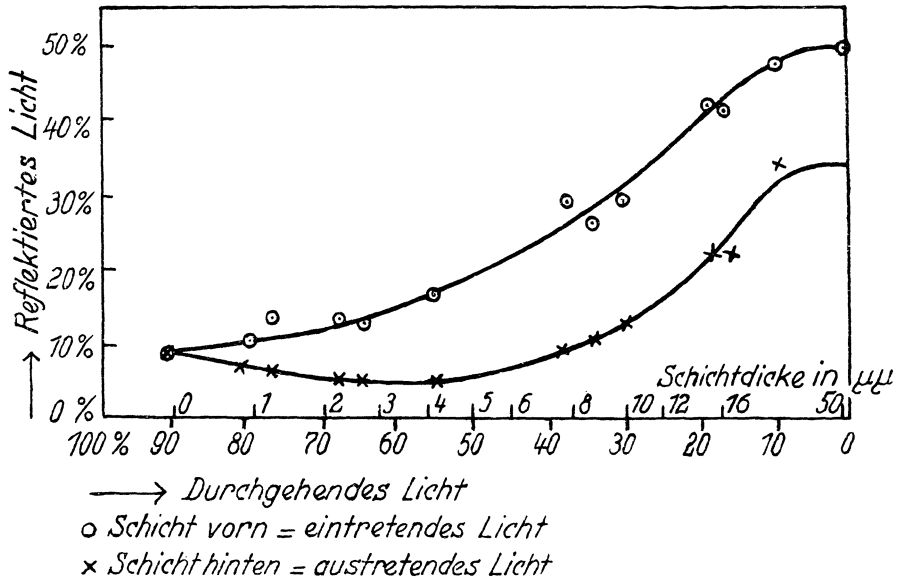


Fig. 84. Sichtbares Licht; $\lambda = \text{ca. } 400 \mu\mu$.
 Nach A. Partzsch und W. Hallwachs.

Für ultraviolettes Licht $\lambda = \text{etwa } 300 \mu\mu$ fanden A. Partzsch und W. Hallwachs folgende Werte:

Dauer der Bestäubung in Minuten	Reflektiertes Licht			Durchgehendes Licht %	Absorbiertes Licht			Schichtdicke in 10^{-6} cm
	Schicht vorn %	Schicht hinten %	Verhältnis		Schicht vorn %	Schicht hinten %	Verhältnis	
unbestäubt	8,0	8,0	1,00	82,6	—	—	—	0
unbestäubt	7,9	7,9	1,00	82,6	—	—	—	0
5	9,9	5,8	1,71	67,4	15,1	21,0	1,39	1,0
3*	8,5	5,7	1,49	66,4	17,6	22,7	1,29	1,0
5	10,2	5,7	1,78	66,6	15,7	22,5	1,43	1,2
10	11,4	5,2	2,20	58,0	23,7	33,1	1,40	2,3
10	12,8	5,0	2,56	53,6	27,2	38,4	1,41	2,7
15,3	15,7	6,0	2,62	46,9	31,6	45,9	1,45	4,2
20	21,6	8,5	2,55	36,2	37,5	53,8	1,43	7,5
30	22,0	9,9	2,22	28,4	45,8	61,0	1,33	8,6
20*	25,8	11,7	2,21	24,7	46,1	62,8	1,36	10
25*	28,1	14,7	1,91	19,2	50,0	65,2	1,30	15
30*	31,8	18,1	1,76	13,6	52,7	67,0	1,27	16
45*	28,6	19,4	1,47	9,1	60,9	70,5	1,16	22
120*	26,4	19,3	1,37	ca. 0,5	73,0	80,6	1,10	ca. 50

In beiden Tabellen sind die mit * bezeichneten Bestäubungen unter Verwendung eines anderen Akkumulators hergestellt, so daß die Werte mit denen ohne * nicht vergleichbar sind.

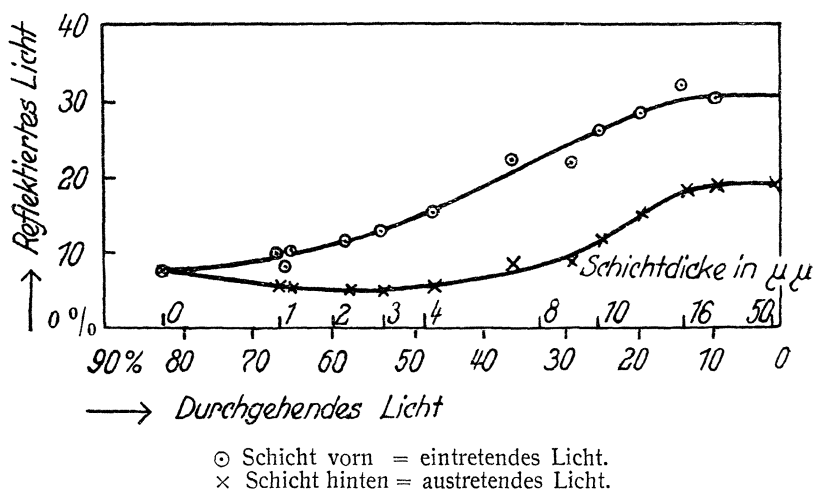


Fig. 85. Ultraviolettes Licht; λ ca. $300 \mu\mu$. Nach A. Partzsch und W. Hallwachs.

Fig. 85 gibt wieder den Verlauf des Reflexionsvermögens abhängig von der Menge des durchgehenden Lichtes wieder. Es ergab sich aus diesen

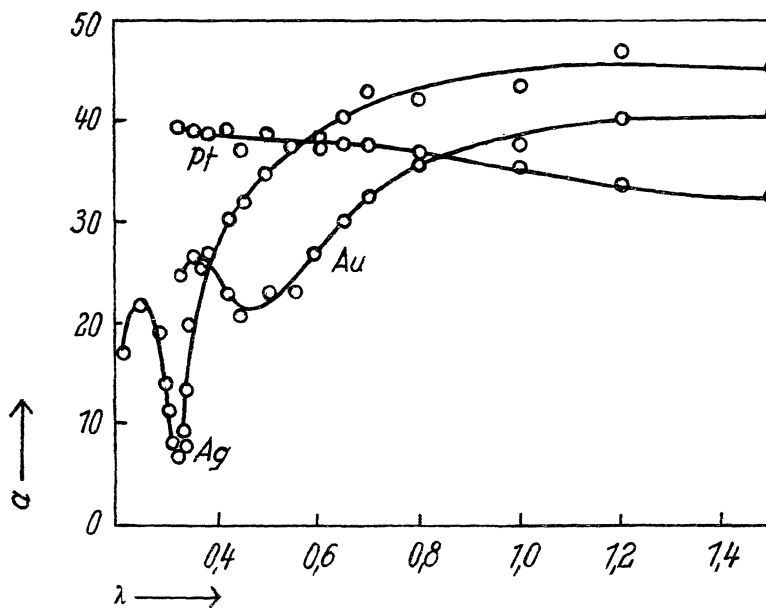


Fig. 86. Absorptionskonstante α für Ag, Au, Pt nach E. Hagen und H. Rubens.

Versuchen, daß bei Lichtdurchgang von hinten 40% mehr Licht in der Schicht stecken blieben, wie bei solchen von vorne. Der Reflexionskoeffizient aus Quarz in Platin nimmt von Null an wachsender Schicht zuerst ab, um bei etwa 3 $\mu\mu$ ein Minimum und bei 7 $\mu\mu$ den Anfangswert wieder zu erreichen.

Absorption. Der Absorptionskoeffizient beträgt nach H. v. Wartenberg¹⁾ für Licht von $\lambda = 579 \mu\mu$ 4,4. Nach den Untersuchungen von E. Hagen und H. Rubens²⁾ ist die Absorption durch Platin sehr stark und nahezu für alle Wellenlängen gleichmäßig; es zeigt sich nur geringe Zunahme der Durchlässigkeit mit wachsender Wellenlänge. Die vorstehende Kurve (Fig. 86) gibt die Absorptionskonstante für Ag, Au und Pt in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge (für $\lambda = 0,2 - 1,5 \mu$) dargestellt.

Die Werte von W. Meier³⁾ über das Absorptionsvermögen sind S. 1017 bei Brechungsquotienten angegeben.

Über Absorption und Extraktionskoeffizienten siehe ferner bei W. Rathenau,⁴⁾ J. Trowbridge,⁵⁾ L. Holborn und F. Henning.⁶⁾ Dann siehe S. 1020 die Untersuchungen von A. Partzsch und W. Hallwachs.

E. P. Lewis und A. C. Hardy⁷⁾ prüften das Reflexionsvermögen im Ultraviolett (zwischen 1800 und 1850 Å.-E.) und benutzten dabei als Elektrode Methylviolett, dem sie eine besondere lichtelektrische Empfindlichkeit auf Grund von Versuchen mit einer Quarzplatte in diesem Spektralbereich beimessen. Sie fanden:

Benutzte Elektrode	Methylviolett	
	13°	45°
Reflexionsvermögen in Prozenten beim Einfallswinkel		
Platin	20	21
(zum Vergleich): Flintglas	10	—
gewöhnliches Glas	13	13,5
Kalkspat	13	14
Quarz	9	10

Strahlungsintensität. E. L. Nichols⁸⁾ hat Charakter und Intensität der von glühendem Platin ausgesandten Strahlen bei verschiedenen Temperaturen untersucht: Zwei Pt-Drähte werden je durch einen galvanischen Strom glühend gemacht, der eine auf gleichbleibender Temperatur gehalten, der andere gewechselt; die Temperatur dieses zweiten wurde durch Ausdehnung bestimmt. In der Tabelle ist θ die daraus berechnete Celsiustemperatur, F sind die Werte der Spektralstellen der Kirchhoffschen Skala; die Werte für die In-

¹⁾ H. v. Wartenberg, Ber. phys. Gesellsch. **8** [I], 118 (1910).
²⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 450 (1902).
³⁾ W. Meier, l. c.
⁴⁾ W. Rathenau, Die Absorption des Lichtes in Metallen. Berlin 1889, 18.
⁵⁾ J. Trowbridge u. W. C. Sabine, Chem. ZB. 1889 [1], 362.
⁶⁾ L. Holborn u. F. Henning, ebenda 1905, I, 1211.
⁷⁾ E. P. Lewis u. A. C. Hardy, Phys. Review **14**, 271; Chem. ZB. 1921, III, 1183.
⁸⁾ E. L. Nichols, Am. Journ. Sc. [3] **18**, 146. Nach Jahresber. über die Fortschritte d. Chem. **32**, 157 (1879).

tensität selbst sind Vergleichszahlen, wobei für das Gelb des am stärksten erwärmten Drahtes die Intensität mit 1 angenommen ist.

	1294°	1238°	1188°	1081°	910°
609 Rot (B)	1,7071	0,9470	0,5512	0,0922	0,0097
813 Orange	1,2102	0,6322	0,3667	0,0576	0,0043
1017 Gelb (D)	1,0000	0,5147	0,2774	0,0382	0,0013
1221 Grüngelb	0,3665	0,1844	0,0668	0,0120	0,0004
1422 Grün (vor E)	0,1975	0,0946	0,0147	0,0046	—
1629 Grün (E)	0,1086	0,0512	0,0238	0,0019	—
1833 Grünblau	0,0758	0,0351	0,0131	0,0009	—
2037 " (vor F)	0,0445	0,0216	0,0075	0,0005	—
2241 Blau	0,0391	0,0176	0,0061	0,0002	—
2445 Indigo	0,0282	0,0123	0,0037	0,0006	—
2648 "	0,0256	0,0108	0,0029	0,0003	—
2853 " (G)	0,0160	0,0071	0,0017	—	—

J. Violle¹⁾ bestimmte die Strahlungsintensität, indem er als Einheit die Intensität des bei 954° C — als dem Schmelzpunkt des Silbers nach den damaligen Messungen — ausgesendeten Lichtes annahm. Daraus ergibt sich die Intensität J desselben Lichtes bei der Temperatur t aus:

$$\log J = - 8,244929 + 0,011475 t - 0,000002969 t^2:$$

t in °	J
800	0,108
900	0,475
1000	1,82
1100	6,10
1200	17,8
1700	45,2
1400	100
1500	194
1600	327
1700	482
1775	587

Später hat J. Violle²⁾ bei einigen Temperaturen für verschiedenes Licht die Intensität der Strahlung gemessen:

bei θ	$\lambda = 655$	$\lambda = 589,2$	$\lambda = 535$	$\lambda = 482$
	C	D	E	F
775°	0,00300	0,00060	0,00030	--
954	0,01544	0,01105	0,00715 (?)	—
1045	0,0505	0,0402	0,0265	0,0162
1500	2,371	2,417	2,198	1,899
1775	7,829	8,932	9,759	12,16

¹⁾ J. Violle, C. R. **88**, 171 (1879). Nach Jahresber. üb. d. Fortschritte der Chemie etc. **32**, 158 (1879).

²⁾ Derselbe, C. R. **92**, 867 (1881).

Nach F. Paschen¹⁾ beträgt die Gesamtstrahlung des Pt bei verschiedenen Temperaturen in absoluter Zählung:

T	$S_{\text{beob.}}$	$S_{\text{korr.}}$	$S_{\text{ber.}}$
523 ^o	3,954	8,95	5,415
573	6,696	11,70	8,884
623	11,07	16,07	13,98
673	17,52	22,52	21,21
723	26,45	31,45	31,31
773	38,95	43,95	45,04
823	56,62	61,62	63,33
873	80,25	85,25	87,22
923	110,7	115,7	117,9
973	150,8	155,8	156,9
1023	201,1	206,1	206,3
1073	265,0	270,0	267,1
1123	340,8	345,8	342,5
1173	431,3	436,3	432,1
1223	538,0	543	544,0
1273	682,0	687	674,7
1323	839,8	844,8	833,0
1373	1031,0	1036	1020
1423	1241	1246	1235
1473	1485	1490	1491
1523	1769	1774	1785
1573	2108	2113	2126
1623	2516	2521	2521
1673	2968	2973	2974
1723	3451	3456	3590

S sind die beobachteten Werte, $S_{\text{korr.}}$ sind die korrigierten Strahlungen, $S_{\text{beob.}} + 5 = S_{\text{korr.}}$

In umstehender Kurve sind die beobachteten Werte für S eingetragen und verglichen mit den Werten berechnet nach: P. Stefani,²⁾ H. F. Weber,³⁾ Rosetti⁴⁾ (Fig. 87).

In neuerer Zeit fand Ch. Féry⁵⁾ für die Strahlung (S) bei verschiedenen Temperaturen:

θ	S	Sl	L
900 ^o	22	0	0
1000	30	0,0018	0,00064
1100	40	0,0060	0,00161
1200	54	0,0225	0,00447
1300	72	0,072	0,0107
1400	96	0,185	0,0207
1500	123	0,405	0,0352
1600	152	0,740	0,0521

Sl ist die leuchtende Strahlung und L die Ausbeute an Licht.

¹⁾ F. Paschen, Ann. d. Phys. **49**, 64 (1893) und Verbesserungen: ebenda **60**, 703 (1897).

²⁾ P. Stefani, Wiener Ber. [1] **79**, 391 (1879).

³⁾ H. F. Weber, Sitzber. Berliner Ak. 1888, 933.

⁴⁾ Rosetti, Reale Acc. d. Linc. [3] **2**, 64 (1878).

⁵⁾ Ch. Féry, Ann. chim. phys. [7] **27**, 479 (1902).

O. Wiedeburg¹⁾ bestimmte das relative Strahlungsvermögen an Pt mit 0,2% Iridium 0,28 mm dick ohne Änderung der Politur:

1,247; 1,236; 1,232; 1,245; 1,235; im Mittel 1,239.

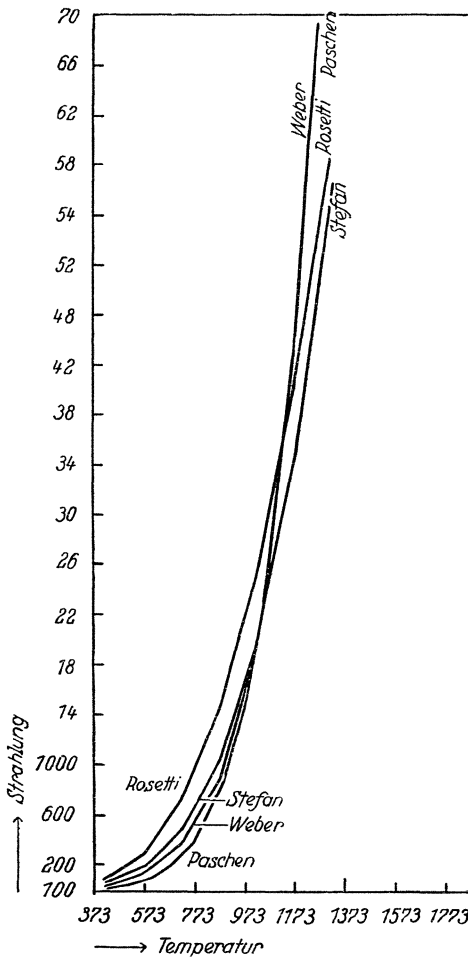


Fig. 87. Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur nach F. Paschen.

Setzt man die Silberplatte als Einheit, so beträgt der Wert für Pt = 1,23 bei $100^\circ \Theta$.

E. Hagen und H. Rubens²⁾ fanden für die Gesamtstrahlung bei 100° , bezogen auf Ag = 1, einen ganz anderen Wert 4,65 bei $100^\circ \Theta$ und an vollkommen reinem Material.

L. Holborn und F. Kurlbaum³⁾ berechneten durch photometrische Messungen den Strahlungsunterschied zwischen der Strahlung des Platins und eines absolut schwarzen Körpers. Der Unterschied der an einem schmelzenden Metall gefundenen „schwarzen“ Temperatur gegen die Celsiuskala gibt die Abweichung der Metall-emission von der schwarzen Strahlung für rotes Licht. Den Pt-Schmelzpunkt mit 1725°C angenommen, wäre der schwarze Körper bei derselben Helligkeit um 210°C kälter.⁴⁾ Durch das optische Pyrometer kann man den Unterschied zwischen Platinstrahlung und schwarzer Strahlung auch unterhalb der Schmelztemperatur verfolgen. In der folgenden Tabelle ist Θ die Platintemperatur, Σ die aus der Stromstärke der Glühlampe des auf das Platin gerichteten Photometers berechnete schwarze Temperatur:

¹⁾ O. Wiedeburg, Ann. d. Phys. **66**, 104 (1899).

²⁾ E. Hagen u. H. Rubens, ebenda **11**, 888 (1903).

³⁾ L. Holborn u. F. Kurlbaum, ebenda **10**, 240 (1903).

⁴⁾ Die Werte sind korrigiert nach den neuen Schmelzpunktsbestimmungen; L. Holborn u. F. Kurlbaum nehmen 1780° für den Schmelzpunkt und die Differenz daher mit 235°C an.

Σ	Θ	$\Theta - \Sigma$
641 ⁰	681 ⁰	40 ⁰
742	792	50
760	817	57
767	815	48
771	818	47
902	979	77
905	979	74
907	977	65
919	988	69
1054	1149	95
1056	1150	94
1058	1153	95
1061	1158	97
1230	1361	131
1230	1363	133
1232	1369	137
1240	1370	130
1413	1571	158
1418	1574	156
1418	1575	157
1418	1573	155

$\Theta - \Sigma$ ist innerhalb der Versuchsfehler, die etwa 10⁰ C betragen, eine linnare Funktion von Θ innerhalb des beobachteten Gebietes. Bei höheren Temperaturen dürfte der Wert stärker ansteigen, um bei 1755⁰ den Wert von 210⁰ C zu erreichen.

Für die verschiedenen Farben geben die Schmelzpunkte des Pt C. W. Waidner und K. Burgess an, gemessen als schwarzer Körper, mit dem optischen Pyrometer:

Rotes Licht	Schmelzpunkt bei $\Theta = 1541^0$
Grünes Licht	„ „ 1587
Blaues Licht	„ „ 1612

Das rote entfernt sich also am meisten.

M. v. Pirani¹⁾ hat die auf Grund seiner Bestimmung des elektrischen Widerstandes und der Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Widerstand und Temperatur und auf direktem Wege ermittelten Unterschiede zwischen der schwarzen Temperatur im Rot und der wahren Temperatur festgestellt; er hat Formeln gegeben, um die Beobachtungsergebnisse zu extrapolieren. Die Messungen ergaben an zwei Fällen für die schwarze und wahre Temperatur sehr große Unterschiede.

W. Möller²⁾ fand für die Intensitätswerte des vom drehbaren glühenden Platinstreifen unter verschiedenen Azimuten ausgestrahlten Lichtes die Werte der folgenden Tabelle; daneben sind die Cosinuszahlen angegeben:

¹⁾ M. v. Pirani, Verhandl. Dtsch. Phys. Ges. **8**, 301 (1910).

²⁾ W. Möller, Ann. d. Phys. **24**, 280 (1885).

Emanations- winkel	Intensitäten	Cosinus- zahlen
0°	1000	1000
10	983	985
20	938	940
30	865	866
40	769	766
50	684	643
60	504	500
70	347	342
80	179	174

F. Henning und W. Heuse,¹⁾ die eine neue Methode zur Bestimmung des Emmissionsvermögens glühender Körper ausgearbeitet haben, fanden an vier verschiedenen Kugeln für Rot von $\lambda = 0,647$ und Grün von $\lambda = 0,536$ die folgenden Werte, wobei $E =$ Emmissionsvermögen ist:

	Kugel Nr.	θ	E
Rot	4	1045	0,343
"	2	1335	0,361
"	2	1348	0,380
"	2	1384	0,363
"	4	1406	0,337
"	3	1411	0,330
"	2	1417	0,341
"	2	1423	0,336
"	2	1425	0,352
"	2	1425	0,330
"	2	1427	0,337
"	3	1598	0,365
"	3	1661	0,378
"	1	1710	0,363
"	2	1714	0,342
Grün	4	1396	0,359
"	1	1425	0,386
"	1	1437	0,361
"	2	1447	0,363

Als Mittelwerte ergeben sich für $\lambda = 0,647$ $E = 0,348$ und für $\lambda = 0,536$ $E = 0,363$. Weder von der Kugel noch von der Temperatur ergibt sich eine Abhängigkeit. Die Werte stimmen gut überein mit denen, die man aus dem bei Zimmertemperatur gemessenen Reflexionsvermögen erhält.

P. D. Foote²⁾ leitete für das totale Emmissionsvermögen E die Beziehung $E = 0,5736 \sqrt{rT} - 0,1769 rt$ ab, worin r den räumlichen spezifischen Widerstand, T die absolute Temperatur bezeichnet und fand für Platin innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung dieser Beziehung.

¹⁾ F. Henning u. W. Heuse, Z. f. Phys. **16**, 63 (1923).

²⁾ P. D. Foote, Journ. Washington Acad. Sc. **5**, 1. Nach Chem. ZB. 1915 [I], 355.

F. Henning¹⁾ empfiehlt zur Berechnung der Strahlungsintensität im sichtbaren Gebiete folgende Werte für das Emissionsvermögen zu verwenden, die aus Messungen von Reflexionsvermögen bei Zimmertemperatur abgeleitet werden:

λ in 0,001 mm	
0,45	0,45
0,50	0,42
0,55	0,39
0,60	0,36
0,65	0,33
0,70	0,31

Die Emission und Absorption von Photoelektronen am Platin hat O. Stuhlmann²⁾ untersucht. Der Photoeffekt zeigte für alle Wellenlängen von $\lambda = 2260 - 3131$ Abhängigkeit von der Dicke der Schichten, die ein stark ausgeprägtes Maximum zeigten. Bei sehr dünnen Schichten wird nicht alles Licht absorbiert, sondern zur Elektronenemission verwendet. Die Dicken der maximalen Elektronenemission für Platin waren:

$\lambda = 226$	Dichte der Schicht = 4,4 $\mu\mu$
" " 230	" " " " 8,1 "
" " 253	" " " " 14,5 "
" " 313	" " " " 35 "

Für die Grenzwellenlänge fand O. Stuhlmann³⁾ $\lambda_0 = 284$.

Sch. Ling Tings⁴⁾ Untersuchungen der Elektronenemission von heißem Platindraht ergaben logarythmische Kurvenform in Übereinstimmung mit dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten bei Elektronen, aber die Steigerung der logarythmischen Kurve ist nur halb so groß, als sie nach dem Maxwell'schen Gesetze bei der tatsächlichen Temperatur des Glühdrahtes erwartet werden sollte.

Platin und Strahlungen.

Aktivierbarkeit. Der Abfall der durch Thorium induzierten⁵⁾ Aktivität nach F. v. Lerch⁶⁾ durch untenstehende Tabelle dargestellt, wird durch das Material des Metalles beeinflusst:

Stunden 0	log A (A = Aktivität) 2,00
1	1,99
5	1,86
23	1,40
30	1,20
54	0,62

A ist gemessen durch die Geschwindigkeit, mit der sich die Nadel auflud. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Metalle aufladen, ist verschieden und Palladium zeigt nach etwa 17 Stunden die doppelte Aktivität, als das Platin. Die Emanation hat nach F. v. Lerch daher die Fähigkeit, sich im Pd, aber

¹⁾ F. Henning, JB. d. Radioakt. **17**, 60 (1920).

²⁾ O. Stuhlmann jr., Physical. Review. **13**, 109 (1919).

³⁾ O. Stuhlmann, Physical. Review. **15**, 549 (1920).

⁴⁾ Sch. Ling Ting, Proc. Roy. Soc. London **98**, 374 (1921); Chem. ZB. 1921 [III], 1309.

⁵⁾ E. Rutherford, Phil. Mag. 1900. — P. Curie, Physikal. Ztschr. **4**, 305 (1903). — E. Rutherford u. F. Soddy, Z. f. phys. Chem. **42**, 81, 175 (1902); Phil. Mag. 1903.

⁶⁾ F. v. Lerch, Ann. d. Phys. **12**, 745 (1903).

nicht im Pt zu lösen. Beim Pt erhält sich die Aktivität wie ein Niederschlag auf einem Metall. Die chemischen Einflüsse, die Abnahme der induzierten Aktivität durch Behandlung mit Reagenzien ergab bei Lerchs Untersuchungen nachstehendes:

	Abnahme der Aktivität in Prozenten
In kaltem Wasser ab gespült	0
In heißem Wasser ab gespült	0
20 Minuten in siedendem Wasser	30
In kochender, verdünnter HCl ab gespült	68
20 Minuten in kochender, verdünnter HCl	97,2
In verdünnter HCl ab gespült	57
35 Minuten in konzentrierter HCl	63
In chlorhaltiger HCl ab gespült	59
In verdünnter H ₂ SO ₄ ab gespült	45
In kochender, verdünnter H ₂ SO ₄ ab gespült	65
In konzentrierter H ₂ SO ₄ ab gespült	54
¹ / ₂ Stunde in konzentrierter H ₂ SO ₄	66
45 Minuten in verdünnter HNO ₃	58
45 Minuten in konzentrierter HNO ₃	58
Ab gespült mit kochender, verdünnter HNO ₃	60
30 Minuten in kochender, verdünnter HNO ₃	80
In HF ab gespült	70
15 Minuten in konzentrierter Essigsäure	41
15 Minuten in verdünnter Essigsäure	50
15 Minuten in lauwarmer schwefliger Säure	25
Ab gespült mit Essigsäureanhydrit	23
Ab gespült mit Pikrinsäure	20
Ab gespült mit NH ₃	23
1 Stunde in NH ₃	50
Mit verdünnter NaOH-Lösung ab gespült	10
³ / ₄ Stunden in verdünnter, kochender NaOH-Lösung	21
15 Minuten in KCN	22
In lauwarmem Chlorwasser ab gespült	14
In Bromwasser ab gespült	14
In lauwarmer Kaliumpermanganatlösung ab gespült	2
In KCl-Lösung	18
In Bariumcarbonatlösung	1
In Bariumnitrat und Kaliumjodid	0
In Ammoniumphosphatlösung	0
Mit Alkohol, mit Äther gewaschen	0
In Methylalkohol, Aceton, Zuckerlösung	0
In Toluol	2
In Benzol	2
In Petroleum	10

Durch Glühen wird die Aktivität nach E. Rutherford teilweise entfernt aber nicht zerstört, sondern (nach Fanny Cook Gates)¹⁾ nur verdampft und kondensiert sich an den umgebenden Gefäßwänden. L. v. Lerch gibt folgende

¹⁾ F. Cook Gates, Phys. Rev. **85** (1903).

Tabelle der Abnahme mit der Temperatur, die mittels Strahlung bestimmt wurde (dünner aktivierter Platindraht durch Strom geglüht, photometriert):

2 Minuten geglüht	800°	. . .	100%
dann 1/2 Min. "	1020	. . .	84
" 1/2 " "	1260	. . .	48
" 1/2 " "	1460	. . .	1
<hr/>			
5 Sek. geglüht	1250°	. . .	53%
5 " "	1420	. . .	20
5 " "	1570	. . .	8
5 " "	1690	. . .	0,5
Einige Sekunden auf 1700° C inaktiv.			

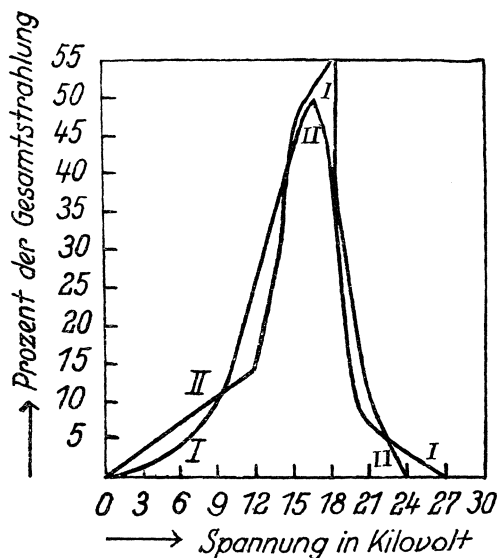
Verhalten gegen Röntgenstrahlen. Platin sendet, von Röntgenstrahlen getroffen, außer den sekundären Röntgenstrahlen auch noch negative elektrische Teilchen aus. Diese sekundären Kathodenstrahlen sind oft untersucht und ihre Geschwindigkeit gemessen worden. Einige wichtigere Angaben seien hier gebracht. A. Bestelmeyer¹⁾ hat das magnetische Spektrum dieser sekundären Kathodenstrahlen, erzeugt durch Röntgenstrahlen, aufgenommen und an Pt für die Geschwindigkeit Werte gefunden zwischen:

$5,9 \times 10^9$ bis $9,6 \times 10^9$ cm/sec (wobei $e/m = 1,7 \times 10^7$ ist).

P. D. Innes²⁾ fand ähnliche genauer begrenzte Werte, wobei auch die photographische Methode Anwendung fand:

Für harte Strahlen: $6,4 \times 10^9$ bis $8,1 \times 10^9$,
für weiche Strahlen: $6,1 \times 10^9$ bis $7,5 \times 10^9$.

J. Laub³⁾ fand für verschieden harte Strahlen die in nebenstehender Kurve wiedergegebenen Werte (Fig. 88). Kurve I zeigt, daß der größte Teil



I Spannung der Röntgenröhre = 35,000 Volt.
II. " " " = 65,000 "

Fig. 88. Sekundärstrahlung nach J. Laub.

¹⁾ A. Bestelmeyer; Ann. d. Phys. **22**, 429 (1907).

²⁾ P. D. Innes, Proc. Roy. Soc. **79**, 442 (1907).

³⁾ J. Laub, Ann. d. Phys. **26**, 712 (1908).

der Sekundärstrahlen im Gebiete 10000 bis 20000 Volt liegt; die Maximalgeschwindigkeit ist 24000 Volt. Bei der härteren Röntgenröhre von der Spannungsdifferenz 65000 Volt war die Maximalgeschwindigkeit 27000 Volt; bei einer Röhre von etwa 100000 Volt betrug sie 29500 Volt.

Intensitäts- und Absorptionsindex der Röntgenstrahlen von Platin und Kohle untersuchte H. Kirschbaum¹⁾ Für eine Reihe von Werten der Elektrodenspannung werden zwei Antikathoden von sehr verschiedenem Atomgewicht miteinander verglichen; die sich ergebenden Werte faßt Fig. 89 zusammen. Als Maßstab der Intensität ist in dieser Kurve die Ionisierungsstromstärke in der benutzten Ionisierungszelle bzw. der ihr proportionale Galvanometerausschlag angegeben.

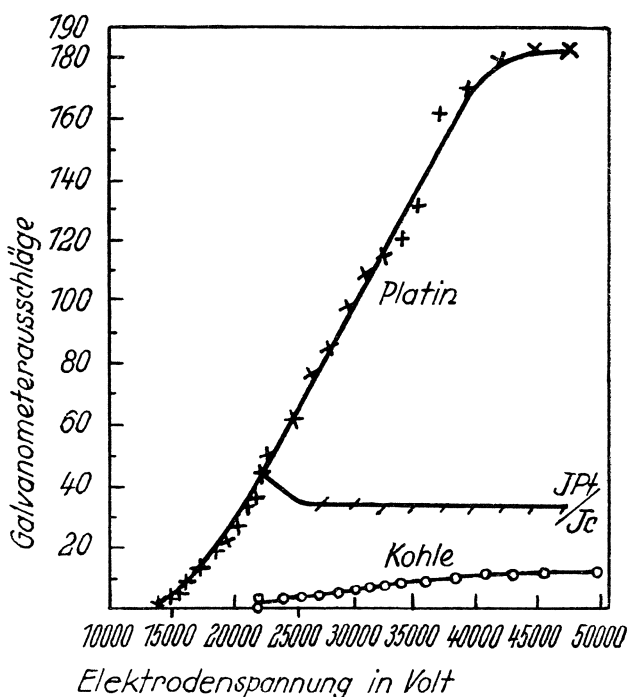


Fig. 89. Vergleich der Intensitäten der Röntgenstrahlung von Platin und Kohle nach H. Kirschbaum.

Dann wurde der Aluminium-Absorptionsindex der Röntgenstrahlung nach der Ionisierungsmethode für beide Antikathoden bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind Mittelwerte sowohl was die Röntgenstrahlungen in verschiedenen Azimuten, als auch was die Strahlungen verschiedener Absorbierbarkeit in demselben Emissionsazimut betrifft. Für alle Elektrodenspannungen 15000 und 50000 Volt ist der Absorptionsindex der Pt-Strahlung merklich kleiner, als der für C. Der Absorptionsindex K nimmt mit wachsender Elektrodenspannung im Intervall 15000 bis 25000 Volt viel mehr ab, als im Intervall 25000 bis 50000 Volt, in welchem letzterem Intervall die Änderung des Ab-

¹⁾ H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **46**, 85 (1915).

sorptionsindex sehr wenig empfindlich für eine Änderung der Elektroden-
spannung ist.

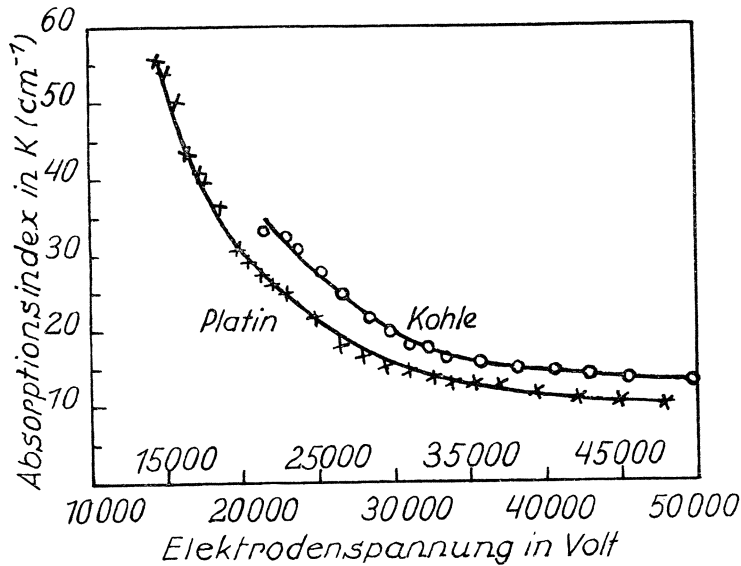


Fig. 90. Absorptionsindex von Pt- und C-Strahlung in Abhängigkeit von der Elektroden-
spannung nach H. Kirschbaum.

H. Kirschbaum hat dann die Beziehung zwischen dem elektrischen Absorptionsindex und der durch die photographische Methode erhaltenen spezifischen Schwärzungsdifferenz (Entwicklungsschwärzung einer Bromsilber-gelatineschicht) untersucht. In Fig. 90 ist für Platin- und Kohlestrahlung die Beziehung zwischen dem elektrischen Absorptionsindex und der spezifischen Schwärzungsdifferenz graphisch dargestellt. Es wird für eine jede Elektroden-
spannung einem bestimmten Werte der spezifischen Schwärzungsdifferenz ein bestimmter elektrischer Absorptionsindex der Pt- oder C-Strahlung zugeordnet. Dadurch ist es möglich für eine beobachtete spezifische Schwärzungsdifferenz einen elektrischen Absorptionsindex aufzusuchen.

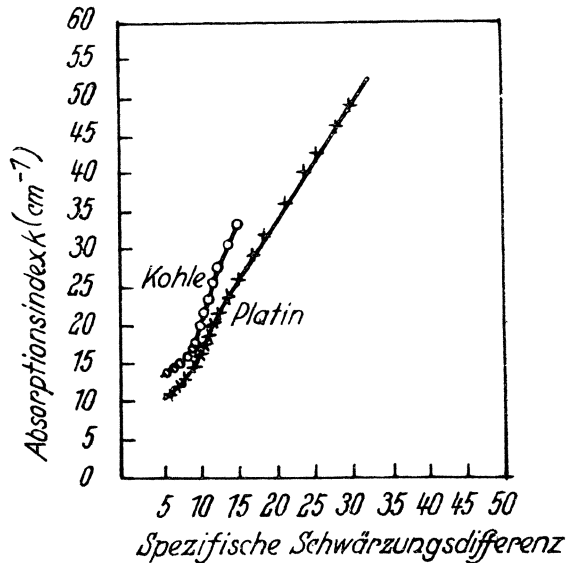


Fig. 91. Beziehung zwischen dem elektrischen Absorptionsindex und der spezifischen Schwärzungsdifferenz nach H. Kirschbaum.

J. Laub¹⁾ fand bei Anwendung harter Röhren (Platinantikathode) bei einer Versuchsanordnung in der durch Einbringung einer 1—4 mm dicken Aluminiumplatte um eventuell weniger durchdringende Teile zu absorbieren, bei verschiedenen Körpern wie Platin, Eisen, Blei, Kohle, Schwefel Eigenstrahlung. Die Ergebnisse für Platin sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Platin, Dicke 0,0085 cm.

Die Eigenstrahlung wird durch 0,004 cm Aluminium geschwächt um Prozent:	Nachdem vorher durch Aluminium absorbiert waren Prozent:	Spezif. Absorptionskoeffizient:
20,0	0	$\left(\frac{\lambda}{\rho}\right) \text{ Al}$ 21,5
20,4	45,2	
21,0	62,3	
19,4	74,3	

Die Eigenstrahlung wird durch 0,01 cm Aluminium geschwächt um Prozent:	Nachdem vorher durch Aluminium adsorbiert waren, Prozent:
34,4	84,0
27,5	92,5
25,2	96,3

Härteste Röhre.

Parallele Funkenstrecke über 22 cm.

Weiche Primärstrahlen absorbiert durch 4 mm Aluminium.

Die Eigenstrahlung wird durch 0,01 cm Aluminium geschwächt um Prozent:	Nachdem vorher durch Aluminium adsorbiert waren, Prozent:	Spezif. Absorptionskoeffizient:
17,9	0	$\left(\frac{\lambda}{\rho}\right) \text{ Al}$ 7,2
18,7	46	
17,3	63,5	
18,0	83,0	

Verhalten gegen Kathodenstrahlen. Kathodenstrahlen von verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit lösen in gasförmigen und festen Körpern sekundäre Kathodenstrahlen von außerordentlich geringer Geschwindigkeit aus, wie P. Lenard zuerst an festen Körpern nur vermutet,²⁾ später durch unmittelbare Beobachtung am Interferenzschirm gezeigt³⁾ hat.

Primärgeschwindigkeit 1000 Volt löst Sekundärgeschwindigkeit etwa 10,8 Volt an der Pt-Platte aus. Deutlicher Einfluß des Einfallswinkels ließ sich nicht feststellen. Platinmohr war weniger wirksam als blankes Platinblech.

J. J. Thomson⁴⁾ wies beim Bestrahlen mit Kathodenstrahlen die Abgabe eines Gases aus dem bestrahlten Platin neben anderen Gasen nach, welches das Atomgewicht 3 hat. Zu Beginn der Bestrahlung befand sich unter diesen Gasen auch die Spur von Helium.

¹⁾ J. Laub, Ann. d. Phys. **46**, 799 (1915).

²⁾ P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 449 u. 714 (1903).

³⁾ Derselbe, ebenda **15**, 485 (1904).

⁴⁾ J. J. Thomson, Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**, 201; Chem. ZB. 1913, II, 215.

Nach J. Meyer¹⁾ ist Pt für n-Strahlen undurchlässig. Nach E. Bichat²⁾ bewirken n-Strahlen keine Sekundärstrahlen am Pt.

Verhalten gegen Radiumstrahlen. Versuche von K. A. Hofmann, L. Gonder und V. Wöflfl.³⁾ Palladium und Platin als Sulfid gefällt, sind nach 2monatigem Verweilen in einer Lösung, enthaltend die 200fache Menge Uransalze, sehr schwach aktiv, höchstens $\frac{1}{5}$ von der α - und β -Wirkung des Urans. Auch nach monatelangem Eintauchen von blanken Streifen aus Pd und Pt in konzentrierte Uranchloridlösung war die erlangte α - und β -Aktivität kaum nachweisbar. Durch nicht konzentriert aktives, sondern nur von heterogenen Stoffen befreites Radiobleisalz werden die Platinmetalle Ir, Pd, Rh und Pt außerordentlich kräftig induziert, wenn sie mit diesem, als Chlorid gelöst, drei Wochen lang in Berührung bleiben und danach durch Formalin oder Hydroxylamin abgeschieden werden. Die Entladungszeiten der unter gleichen Bedingungen mit nur sehr wenig Radiobleisalz aktivierten Metalle standen für 100 Volt Spannungsverlust im Verhältnis:

$$\text{Ir} : \text{Rh} : \text{Pd} : \text{Pt} = 5 : 15 : 18 : 20 \text{ Sek.}$$

Die anfangs gegen 20 Uraneinheiten betragende β -Aktivität verschwindet bei Zimmertemperatur innerhalb von 6 Wochen, die α -Aktivität erst nach einem Jahr. Der Abfall ist so langsam, daß erst nach Ablauf von 14 Tagen ein nach wenigen Sekunden zählender Unterschied gegenüber dem Anfangswert zu beobachten ist. Bei voller Rotglut wird die α -Aktivität sogleich vernichtet, während die β -Wirkung erhalten bleibt. Pt als Metall gefällt, zeigt keine stärkere α -Wirkung als das aus einem anderen Teil derselben Lösung niedergeschlagene Sulfid.

Die Platinmetalle, am stärksten Ir, dann Pd und Pt als Chloride, wurden in salzsaurer Lösung durch den 50fachen Überschuß an Wismut-Poloniumsalz stark aktiviert. Gleich nach Abscheidung durch Ameisensäure oder Hydrazinsulfat zeigten sie am Elektroskop gegen 100 α -Uraneinheiten. Die wiederum in Königswasser gelöst und aus der eingedampften und dann mit Wasser aufgenommenen Filtratlösung (um ja alles Wismut zu entfernen) durch Hydrazinsalz ausgefällten Metalle zeigten noch immer eine etwa 40 mal so bedeutende α -Aktivität, als die des Uranoxydes und das Abklingen bis auf $\frac{1}{10}$ des anfänglichen Wertes dauerte 4—5 Monate.

F. Paschen⁴⁾ wies durch verschiedene Anordnung an Pt bei Bestrahlung mit Ra auftretende Sekundärstrahlung, hervorgerufen durch die β - und γ -Strahlen, nach, die mit der Geschwindigkeit der Ra-Strahlung zunimmt.

Beim Durchgang durch eine Platinfolie werden α Strahlen diffus zerstreut nach L. Meitner.⁵⁾ Sie ließ α -Strahlen zwischen zwei kongruenten, vertikal übereinander aufgestellte Blenden gehen und legte die zu prüfende Pt-Folie über die untere Blende und bestimmte die Entladungsströme I_1 bei Verwendung

¹⁾ J. Meyer, C. R. **138**, 1316 (1904).

²⁾ E. Bichat, ebenda **138**, 896 (1904).

³⁾ K. A. Hofmann, L. Gonder u. V. Wöflfl, Ann. d. Phys. **15**, 615 (1904).

⁴⁾ F. Paschen, Phys. Z. **5**, 502 (1904).

⁵⁾ L. Meitner, ebenda **8**, 489 (1907); Chem. ZB. II, 1379 (1907).

nur einer, I_2 bei Verwendung beider Blenden. Ohne Zerstreuung müßte I_1/I_2 bei gleicher Entfernung der beiden Blenden gleich bleiben. Bei eintretender Zerstreuung, wenn die Entfernung der Blenden $d = a$ (worin a die Länge der Blenden ist), muß durch Auflegen der Metallfolie I_1/I_2 vergrößert werden. Wenn aber $d = 2a$ ist, muß eine Verkleinerung dieses Verhältnisses eintreten. Im ersteren Falle $d = a$ war wenn $\log I_1/I_2 = 1$ ist, dieser Wert für Platin 1,09. Im zweiten Falle konnte eine Verkleinerung beobachtet werden.

H. Rausch von Traubenberg¹⁾ hat die Reichweite der α -Strahlen im Platin untersucht. Dabei war der absorbierende Körper — das Pt — in Keilform zwischen Strahlungsquelle und Sidot-Schirm angebracht. K ist die Keildicke, Z die Zahl im periodischen System, A das Atomgewicht, δ_s die Dichte, R_s die Reichweite, berechnet nach Formel 1, 2, 3. Bei diesen Formeln wurde die Reichweite als Funktion von Atomgewicht und Dichte dargestellt, in 1. bezogen auf Sauerstoff als Normalsubstanz nach der Formel:

$$1. \quad R_s = \frac{\sqrt{A_s}}{\delta_s} \cdot \frac{\delta_N}{\sqrt{A_N}} \cdot R_N.$$

Der Index N bezieht sich dabei auf Sauerstoff.

Die Abweichungen verschwinden, wenn man an Stelle des N die Stellenzahl Z einsetzt und nach Formel:

$$2. \quad R_s = \frac{\sqrt{Z_s}}{\delta_s} \cdot \frac{\delta_N}{\sqrt{Z_N}} \cdot R_N$$

berechnet. Wenn man von Wasserstoff als Normalsubstanz ausgeht, findet man nach H. Rausch von Traubenberg:

$$3. \quad \frac{\sqrt[3]{A_s}}{\delta_s} \cdot \frac{\delta_N}{\sqrt{A_N}} \cdot \frac{\sqrt[3]{Z_s}}{A_s} \cdot R_N.$$

Z	78
A	195,2
δ	21,4
K	11,8
R (beobachtet)	12,8
R_1	13,8
R_2	12,3
R_3	12,6

Eigenstrahlungen. Nach J. Cr. Chapman²⁾ emittiert Platin und mit ihm die übrigen Elemente der „Gruppe L“ (Wo, Au, Bi, Th, U) bei geeigneter Erregung sekundäre homogene X-Strahlen, die den von den Elementen der „Gruppe K“ emittierten Strahlen ähneln. Durch eine Methode, die erlaubt, die getrennten Strahlen zu subtrahieren, konnte die Homogenität dieser Strahlung nachgewiesen werden. Die Werte für die Adsorptionskoeffizienten im Aluminium konnten bestimmt werden.

¹⁾ H. Rausch v. Traubenberg, Phys. Ztschr. **21**, 588 (1920).

²⁾ J. Cr. Chapman, Proc. Roy. Soc. London **86**, 439 nach Chem. ZB. 1912, II, 176.

W. Kaufmann¹⁾ demonstrierte durch eine besondere Anordnung die Wirkung dieser fluoreszierenden Röntgenstrahlen, welche die Elemente der „Gruppe L“ emittieren und konnte am Platin (und Blei) zwischen 5 und 6 mm Funkenstrecke eine recht kräftige Fluoreszenzstrahlung, deren Eigenschaften zwischen denen der Ag- und Zn-Strahlung gelegen sind, zeigen. Die K-Strahlung konnte wegen zu großer Erregungshärte — über 100 000 Volt — nicht nachgewiesen werden.

Die Platinantikathode sendet X-Strahlen aus, deren Intensitätsverteilung zuerst W. C. Röntgen²⁾ studierte und fand, daß sie eine angenähert gleichmäßige ist und erst bei einem Emanationswinkel von 80° eine geringe Abnahme der Strahlung bemerkbar ist. Weitere Untersuchungen rühren von B. Walter³⁾ und später, als der Nachweis von der Polarisation der X-Strahlen erbracht war, von E. Bassler her.⁴⁾ Versuche hat auch J. Stark⁵⁾ ausgeführt. Am eingehendsten hat sich mit der räumlichen Intensitätsverteilung der X-Strahlen W. Friedrich⁶⁾ beschäftigt. Er fand, daß die Intensität dieser Strahlen, die durch eine überall genau gleiche und zwar 2 mm dicke Röhren-glaswand hindurchgegangen sind, sowohl nach der photographischen, wie nach der elektrischen Methode untersucht, abhängig vom Winkel ist, den die Achse des die X-Strahlen erzeugenden Kathodenstrahlbündels mit der Achse eines X-Strahlbündels bildet (Azimut). Das Maximum der Intensität ist nicht normal auf die Ausbreitungsrichtung der Kathodenstrahlen, sondern ist nach der Seite des Azimuts um weniger als 90° verschoben und die Größe der Verschiebung steigt mit der Härte der Strahlen. Die Intensitätsverteilung, nach der elektrischen Methode gemessen, ergibt nach W. Friedrich im Mittel einen Intensitätsunterschied der Strahlungen mit Azimut 150° und 80° um 20 %₀. Mit abnehmendem Azimut nimmt die Härte der X-Strahlen zu. Bei Azimut 0° konnte ein Minimum der Intensität der X-Strahlen einer Platinantikathode, die durch 0,01 mm Aluminium gegangen sind, photographisch nachgewiesen werden.

Nach A. Remelé⁷⁾ sendet Platin in voller Glühhitze Strahlen aus, die durch schwarzes Papier hindurch auf die photographische Platte einwirken.

Nach R. Blondlot⁸⁾ sendet Platin- (und Cu- und Ag-) Draht als Lichtquelle vorwiegend Strahlen aus, welche im Gegensatz zu den n-Strahlen nicht nur keine Aufhellung eines schwach leuchtenden Punktes bewirken, sondern im Gegenteil eine Abschwächung erzeugen. Sie liegen im spektralen Gebiet geringster Brechbarkeit abwechselnd mit gewöhnlichen n-Strahlen. Diese Strahlen werden von R. Blondlot n_1 -Strahlen genannt.

J. A. Le Bel⁹⁾ schloß aus Beobachtungen des Schmelzens von dünnem Platindraht innerhalb einer durch den elektrischen Strom geglühten Spirale aus dickerem Platindraht und daraus, daß bei thermoelektrischen Temperaturmessungen an einer Platinspirale aus dünnem Draht, die sich in einem elek-

¹⁾ W. Kaufmann, Phys. Z. **14**, 472; Chem. ZB. 1913, II, 214.

²⁾ W. C. Röntgen, Sitzber. Berliner Ak. 1897, 395.

³⁾ B. Walter, Fortschritte auf d. Gebiet d. Röntgenstr. **11**, (1907).

⁴⁾ E. Bassler, Ann. d. Phys. **28**, 808 (1909).

⁵⁾ J. Stark, Phys. Z. **10**, 579 (1909).

⁶⁾ W. Friedrich, Ann. d. Phys. **39**, 377 (1912).

⁷⁾ A. Remelé, Eer. Dtsch. Phys. Ges. **6**, 804 (1909).

⁸⁾ R. Blondlot, C. R. **138**, 545 (1904); Chem. ZB. 1904, I, 979.

⁹⁾ J. A. Le Bel, C. R. **152**, 129 (1911); Ann. d. Phys. Beibl. **35**, 1262 (1911).

trisch erwärmten Metallzylinder befand, höhere Temperaturen abgelesen werden konnten als am Metallzylinder, daß von Pt (und anderen Metallen) eine Strahlung ausgehe, die vom Temperaturabfall im Metall abhängig sein muß, welche die beobachtete Übertemperatur hervorgerufen habe. Aus Versuchen schloß J. A. Le Bel, daß diese Strahlen von Glimmer, dünnen Metallblättchen und Glas durchgelassen werden.

G. W. C. Kaye¹⁾ hat die Zusammensetzung der X-Strahlen von verschiedenen Metallen untersucht und für die Pt-Strahlung gefunden: Bei Al-Schirmen treten 60% einer Pt—L-Strahlung, 30% einer weicherer Komponente und 10% Endstrahlung auf. An Pt-Schirmen kann man die Strahlung ohne Endstrahlung in zwei homogene Bestandteile, bestehend aus 60% harter Pt—L-Strahlen und 40% einer weicherer Strahlung, auflösen, die auch bei Spannungswechsel stets zu beobachten sind. Cu-Schirme gaben 70% Pt—L-Strahlung und 30% Endstrahlung.

Struktur des Platins.

Platin zeigt kristallinisches Gefüge. F. Mylius und R. Dietz²⁾ beschrieben das kristalline Gefüge des Bruches. Ausführlich hat sich A. H. Behrens³⁾ damit beschäftigt und Mittel und Wege angegeben, um an gewalzten Blechen die kristallinische Struktur wieder zum Vorschein zu bringen. W. Rosenhain⁴⁾

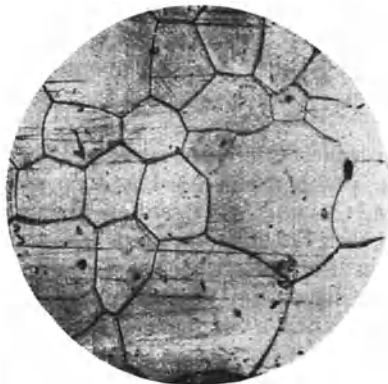


Fig. 92.

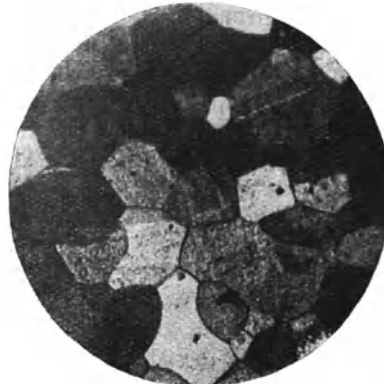


Fig. 93.

hat festgestellt, daß durch lang dauerndes Erhitzen Platinblech kristallinisch wird, eine an Schmelztiegeln ziemlich allgemeine Erscheinung. Doch ist bei solchem Glühen in offenen Flammen Verunreinigung nicht ganz ausgeschlossen. Th. Andrews⁵⁾ hat die kristallinische Struktur von gegossenem Platin nach-

¹⁾ G. W. C. Kaye, Proc. Roy. Soc. London **93**, 427 (1917); Chem. ZB. 1919, II, 68.

²⁾ F. Mylius u. R. Dietz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 3188 (1898).

³⁾ A. H. Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen 1894.

⁴⁾ W. Rosenhain, Proc. Roy. Soc. **70**, 252 (1902).

⁵⁾ Th. Andrews, ebenda **69**, 433 (1902).

gewiesen. L. Holborn, F. Henning und L. Austin¹⁾ fanden, daß chemisch reine Platinbleche nach kurzem elektrischen Glühen auf 1670° deutlich kristallinisches Gefüge annahmen, wie vorstehende Figuren (im auffallenden Licht, Vergrößerung 30 ×) zeigen (Fig. 92, 93).

Die folgenden 3 Bilder (Fig. 93a, b und c) geben Strukturbilder im auffallenden Lichte von Platin, das Rhodium und Iridium gelöst enthält (nach

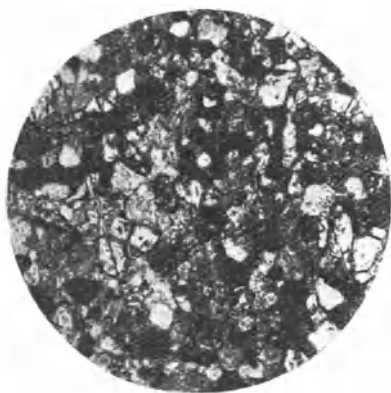


Fig. 93a. 90 Pt, 10 Rh (geätzt) nach L. Holborn, F. Henning u. L. Austin.



Fig. 93b. 90 Pt, 10 Ir nach L. Holborn, F. Henning u. L. Austin. 5 Stunden lang auf 1500° erhitzt.



Fig. 93c. 90 Pt, 10 Ir nach L. Holborn, F. Henning und L. Austin. 2 Stunden lang auf 1500° erhitzt.

L. Holborn, F. Henning und L. Austin l. c) wieder, das auf 1500° erhitzt worden war. Vergrößerung 30 ×.

¹⁾ L. Holborn, F. Henning u. L. Austin, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. R.-A. Berlin 4, 96 (1918).

S. F. Shemtschushny¹⁾ schließt aus seinen Untersuchungen über die Struktur von gediegenem Platin und den Studien an einer Reihe russischer Platinerze, daß sie ihrer Struktur nach sich nicht von metallischen Legierungen unterscheiden, deren Komponenten feste Lösungen verschiedener Konzentration bilden. Zum Teil sind sie feste Lösungen von Metallen der Pt-Gruppe mit denen der Fe-Gruppe (Fe, Cu, Ni). Osmiridium hat sich vor Beginn der Kristallisation der Platinmasse ausgeschieden. Platin hat sich aus dem flüssigen Zustande während der Erstarrung des Magmas abgeschieden.

H. Mark und K. Weissenberg²⁾ haben röntgenographisch die Struktur gewalzten Platins untersucht und gefunden, daß man zwei nicht zusammenhängende Gruppen von Gitterlagen feststellen kann. Die erste ist dadurch ausgezeichnet: Walzrichtung $(11\bar{2})$, Querrichtung $\parallel(111)$ und Foliennormale $\parallel(\bar{1}10)$. Die Streuung \parallel der Walzrichtung beträgt etwa $\pm 8^\circ$, die der 111-Ebene $\pm 35^\circ$. Die zweite Gruppe ist eine 100-Richtung mit einer Streuung von etwa 8° parallel der Walzrichtung und eine 100-Ebene mit einer Streuung von etwa 40° parallel der Walzebene. Bei Pt sind die beiden Kristallitlagen angenähert gleich stark vertreten.

Vgl. darüber auch N. Uspenski und S. Konobejewski.³⁾

Durch die Messung der Fallgeschwindigkeit mikroskopischer Partikelchen bei verschiedenen Gasdrücken kann man nach R. Bär⁴⁾ Versuchen deren Radius und Dichte lediglich unter Zugrundelegung eines Widerstandsgesetzes bestimmen. Die Platinpartikelchen, sowohl solche, die im Kurzschlußfunken des elektrischen Gleichstromes in Luft erzeugt worden waren, als auch die im Wechselstromfunken zerstäubten Teilchen, die einen Radius von $2\text{--}10 \cdot 10^{-5}$ cm haben, besitzen entweder eine schwammige Struktur oder zeigen große Abweichungen von der Kugelgestalt. An 15 Teilchen wurden die Fallgeschwindigkeiten gemessen und gezeigt, daß man zu ganz falschen Resultaten der Radien kommt, wenn man die Teilchen als Kugeln annimmt und demgemäß die bekannte Dichte von 21,4 den Berechnungen zugrunde legt.

Bei der ultramikroskopischen Untersuchung sehr dünner, durch Verdampfung im Hochvakuum erhaltener Metallniederschläge erhielt L. Hamburger⁵⁾ bei Platin einen grauschwarzen Niederschlag, der optisch unauflösbar ist und beim Erhitzen gelbbraun wird. Unter dem Ultramikroskop erschienen dann Ultramikronen.

Zugfestigkeit, Elastizität, Kompressibilität. Platin gehört zu den duktilsten Metallen und besitzt größte Zugfestigkeit. Wird nur übertroffen von Gold und Silber. Von dieser Eigenschaft wird beim Drahtziehen Gebrauch gemacht.

Für die Zugfestigkeit fand P. Phillips⁶⁾ bei langsamer Dehnung unter Einwirkung von konstantem Zug nach der Gleichung $x = a + b \log t$ erst bei einer Last über 500 kg einen von 0 verschiedenen Wert für b . t ist die

¹⁾ S. F. Shemtschushny, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **51**, 417 (1919). Ref. Chem. ZB. 1923, III, 731.

²⁾ H. Mark u. K. Weissenberg, Z. f. Phys. **14**, 328 (1923) und **16**, 314 (1923).

³⁾ N. Uspenski u. S. Konobejewski, ebenda **16**, 215 (1923).

⁴⁾ R. Bär, Ann. d. Phys. **59**, 393 (1919).

⁵⁾ L. Hamburger, Koll. Z. **23**, 177 (1918).

⁶⁾ P. Phillips, Phil. Mag. **9**, 527 (1905).

Zeit, die jeweils seit Beginn der Wirkung der Last (L) verflissen ist. Über die Änderung von b mit der Belastungszunahme geben folgende Zahlen Aufschluß:

$L = 500 \text{ kg}$	$b \times 10^4 = 0$
654	1,525
771	2,265
854	3,22
952	5,39
1050	6,73
1141	11,35
1247	26,40
1354	46,40
1455	138,0
1560	Bruch des Drahtes.

Der Draht hatte eine Dicke von 0,0506 cm und war 5 Minuten mit 8,5 Amp. angelassen worden. L auf 1 qcm Querschnitt. Die nachstehende Kurve (Fig. 94) zeigt den Verlauf des Versuches im ersten Teil im Vergleich mit Kupfer, Silber und Gold im gleichen Belastungsgebiet.

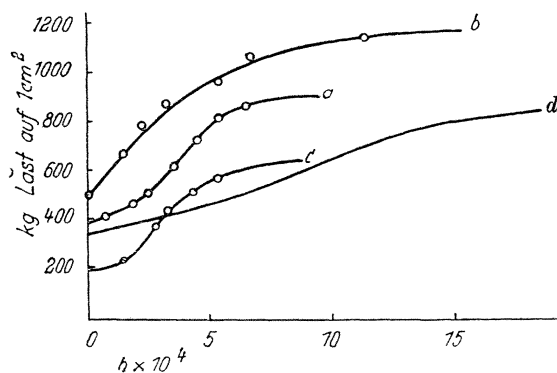


Fig. 94. Zugfestigkeit nach P. Phillips.
 $a = \text{Kupfer}; b = \text{Platin}; c = \text{Gold}; d = \text{Silber}.$

Bei tiefen Temperaturen haben F. A. und C. L. Lindemann¹⁾ die Zugfestigkeit untersucht. Sie ist bei:

$T = 20,4^{\circ}$	8600 kg/qcm
81	7250
290	5080

Die kubische Kompressibilität ist nach E. Grüneisen:²⁾

$$\kappa \cdot 10^{12} [\text{C.G.S.}] = 0,40.$$

Später verglich derselbe Forscher³⁾ die Kompressibilität eines Stabes mit einem Rohr und gab folgende Werte (E ist Elastizitätsmodul, μ die Verhältniszahl, Querkontraktion: Längsdilatation, E und μ sind bei den Stäben nach Interferenzmethoden direkt gemessen, bei Rohren ist μ aus E und κ berechnet,

¹⁾ F. A. u. C. L. Lindemann, Nernstfestschr. Berlin 1912, 264.

²⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 398 (1908).

³⁾ Derselbe, ebenda **33**, 1262 (1910).

wobei E aus Longitudinalschwingungen, κ nach der Mallockschen Methode bestimmt sind. κ der Stäbe ist aus E und μ berechnet):

	Dichte	E kg/qmm	μ	$\kappa \cdot 10^6$ qcm/kg
Stab	21,39	17080	0,39	0,40
Rohr	21,44	16770	0,39	0,39

Für die Veränderlichkeit von κ bei verschiedenen Temperaturen fand E. Grüneisen weiter bei:

$\Theta = -189^\circ$	$\kappa \cdot 10^6 = 0,374$
16,8	0,392
133	0,401
164	0,404

Mit steigender Temperatur wächst die Kompressibilität und mit steigendem Druck nimmt der Ausdehnungskoeffizient ab. In nachstehender Kurve sind die Messungen in Vergleich mit Al, Fe, Cu und Ag zusammengestellt (Fig. 95). Als Ordinate ist nicht κ selbst, sondern das

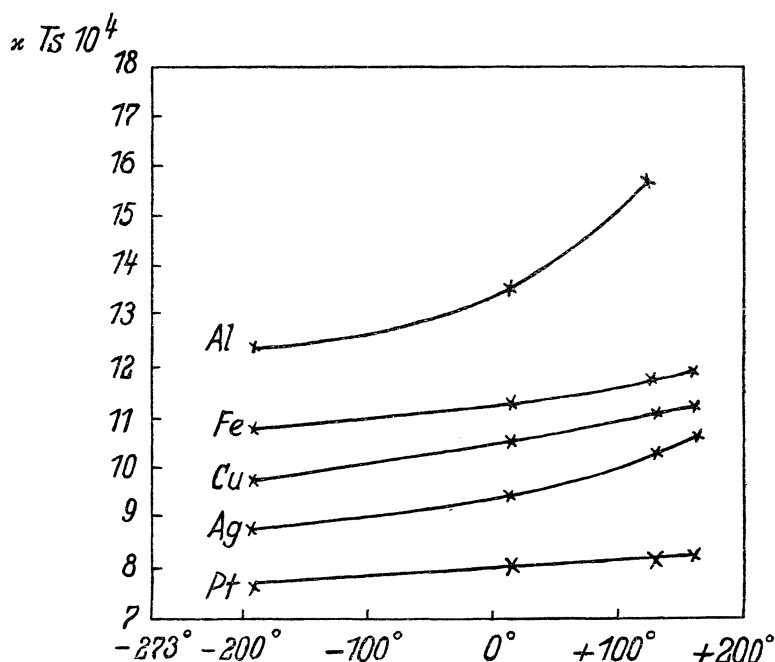


Fig. 95. Kompressibilität bei verschiedenen Temperaturen nach E. Grüneisen.

Produkt aus κ und der absoluten Schmelztemperatur T_s aufgetragen, weiß dann die Kurven näher aneinanderrücken und so leichter vergleichbar sind.

Den Kompressionsmodul φ gibt E. Grüneisen an (kg/qmm) mit 25 200. Die Untersuchung von Th. W. Richards¹⁾ ergab, daß die Kompressibilität

¹⁾ Th. W. Richards, Z. phys. Chem. 61, 198 (1908).

als Volumänderung zwischen 100 und 500 Atm. Druck mit 0,21 ausgedrückt in Megabars $\times 10^6$ gefunden wurde. Die Dichte des verwendeten Platins betrug 21,31.

Nach J. J. Buchanan¹⁾ beträgt die lineare Kompressibilität an Platin von Dichte 21,5 bestimmt mit einem Piezometer besonderer Konstruktion pro 1 Million und 1 Atm. Druck 0,1835. $\delta = 21,5$.

Ältere Bestimmungen des Elastizitätsmoduls ergaben nach den Untersuchungen von G. Wertheim²⁾ an Drähten:

	Elastizitätskoeffizient nach:			Dichte
	Längs-schwingungen	Quer-schwingungen	Ver-längerungen	
Dünner ausgezogener Draht	16176	15928	—	21,166
Dünner angelassener Draht	14292	14373	—	20,753
Mittlerer ausgezogener Draht	17165	17153	17044	21,275
Mittlerer angelassener Draht	15611	15355	15518	21,083
Dicker ausgezogener Draht .	16159	15814	—	21,259
Dicker angelassener Draht .	15560	15683	—	21,207
Dicker gerissener Draht . .	—	16748	—	20,987

Den Wert für den **Elastizitätsmodul E** hat E. Grüneisen³⁾ nach verschiedenen Methoden ermittelt an chemisch reinem Platin:

	E
I. Methode der freien Transversalschwingungen (letzte Ziffer ungenau) . . .	17170
II. Korrigiert wegen ungleichmäßigem Querschnitt	17021
III. Methode statischer Drehungen	17080

F. Kohlrausch gibt in seinem Lehrbuch [X. Aufl., S. 231 (1905)] als Mittelwert 17000 an.

Nach späteren Angaben E. Grüneisens⁴⁾ ist der Elastizitätsmodul bei 18° gleich 17020.

Cl. Schaefer⁵⁾ gibt den Elastizitätsmodul mit 16029 an.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Elastizität zu studieren, bestimmte A. Mallock⁶⁾ das Verhältnis von J. Youngs Modul bei 0° absol. zu dem bei 0° C und fand für Platin:

S = Schmelzpunkt in absoluter Temperatur	Verhältnis von J. Youngs Modul bei 0° absol. zu dem bei 0° C
2045°	1,27

Es gilt annähernd die Beziehung:

$$\frac{M_{\vartheta_2}}{M_{\vartheta_1}} = \frac{S \text{ absolut}}{S \text{ in Celsiusgraden}}$$

darin ist M_{ϑ_2} der Modul beim absoluten Nullpunkt, M_{ϑ_1} der bei 0° C.

¹⁾ J. J. Buchanan, Proc. Roy. Soc. London **73**, 296 (1904).

²⁾ G. Wertheim, Ann. d. Phys. 2. Erg.-Bd. 60 (1848).

³⁾ E. Grüneisen, ebenda **22**, 838 (1907).

⁴⁾ Derselbe, ebenda **25**, 828 (1908).

⁵⁾ Cl. Schaefer, ebenda **5**, 233 (1901).

⁶⁾ A. Mallock, Proc. Roy. Soc. London **95**, 429 (1919); Chem. ZB. 1919, III, 300.

Der Torsionsmodul F , berechnet aus der Schwingungszahl/sec. n , der Stablänge l und der Dichte δ , nach der Formel:

$$F = \frac{4 n^2 l^3 \delta}{9810} \left[\frac{\text{kg}}{\text{qmm}} \right]$$

ergibt für Platin nach E. Grüneisen¹⁾ $F = 6220 \text{ kg/qmm}$ bei 18° C .

Nach Cl. Schaefer²⁾ ist der Torsionsmodul 6593,6.

K. R. Koch und C. Dannecker³⁾ untersuchten die Torsionselastizität bis zu Temperaturen, die dem Schmelzpunkt naheliegen. In der folgenden Tabelle ist F der Torsionsmodul (Elastizitätsmodul) und K das Dämpfungsverhältnis:

θ	F	K
0°	7240	1,001
100	7250	1,001
200	7240	1,001
300	7220	1,001
400	7200	1,001
500	7110	1,002
600	6940	1,024
700	6550	1,067
800	5740	1,108
900	5110	1,103
1000	4710	1,101
1100	4390	1,112
1200	4130	1,13
1300	3890	1,14
1400	3660	1,17
1500	3470	1,21
1600	3300	1,27
1700	2860	über 1,5

Die Dicke des Drahtes betrug 1,507 mm, die Länge 372,0 mm. Bemerkenswert ist die geringe Abhängigkeit des Torsionsmoduls von der Tem-

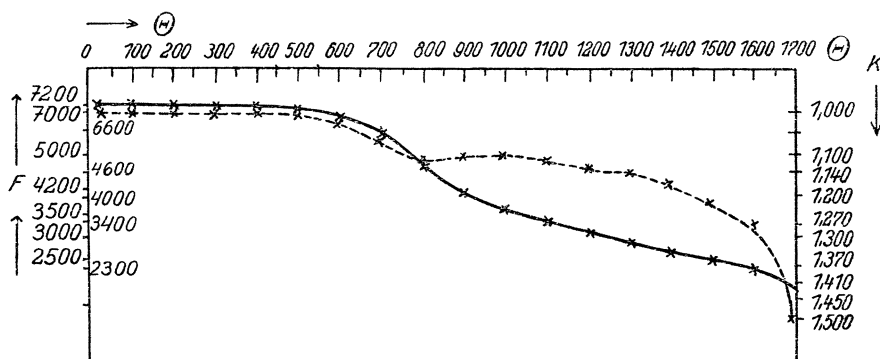


Fig. 96. Torsionsmodul bei hohen Temperaturen nach K. R. Koch und C. Dannecker.

peratur im Intervall 0—400°. In vorstehender Kurve (Fig. 96) sind die Ordinaten im umgekehrten Sinne gezählt, so daß sich auch die Dämpfungs-

¹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **25**, 828 (1908).

²⁾ Cl. Schaefer, ebenda **5**, 233 (1901).

³⁾ K. R. Koch u. C. Dannecker, ebenda **47**, 197 (1915).

kurven (gestrichelt) gleich den Kurven des Torsionsmoduls für höhere Temperaturen zur Abszissenachse senken.

Innere Reibung, innerer Druck. Die innere Reibung untersuchten C. E. Guye und S. Mintz¹⁾ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur an Pt-Drähten. Wenn man von der hohen Temperatur zur niedrigen Anfangstemperatur zurückkehrt, findet man nicht die ursprünglichen Werte des logarithmischen Dekrements wieder; diese Änderungen sind geringer, je höher die Temperatur war, bis zu der man erhitze.

C. E. Guye und H. Schapper²⁾ haben dann die innere Reibung bei tiefen Temperaturen untersucht und an einem Draht von 23 cm Länge und einem Durchmesser von 0,8117 mm

gefunden:

bei 100°	{	C ₀ 2,976
		O 1,143''
		N × 10 ⁻¹¹ . 5,769
bei 50°	{	C ₀ 3,457
		O 1,135''
bei 0°	{	C ₀ 4,596
		O 1,133''
bei - 80°	{	C ₀ 4,276
		O 1,123''
bei - 195°	{	C ₀ 3,024
		O 1,111''
		N × 10 ⁻¹¹ . 6,698

C₀ ist der Dämpfungskoeffizient, reduziert auf unendlich kleine Schwingungen; O die Oszillationsperiode; N der zweite Elastizitätsmodul.

Th. W. Richards³⁾ berechnete den inneren Druck des Platins nach der Gleichung $\pi = R/V \cdot \alpha$, worin R die Gaskonstante, V das Atomvolumen und α der Ausdehnungskoeffizient ist. (V = 9,1; α = 26,4). Danach $\pi = 347,000$. Die Zahlen für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten sind mit 10⁶ zu multiplizieren, der innere Druck ist in Megabar zu nehmen. Der Wert gilt für 1 Atm. Druck und 20° C. Von den untersuchten isotropen Metallen wird Platin nur vom Wolfram in der Größe des inneren Druckes übertroffen.

Schmelzpunkt.

Zusammenstellung von Schmelzpunktsangaben in zeitlicher Folge unter Fortlassung älterer Angaben von Werten über 2000° θ .

θ	Autor	Jahr
1560—1580	J. Becquerel ⁴⁾	1862
1460—1480	E. Becquerel ⁵⁾	1863
1900	H. St. Claire Deville ⁶⁾	1863
1775	J. Violle ⁷⁾	1878

¹⁾ C. E. Guye u. S. Mintz, Arch. sc. phys. et nat. Genève **26**, 263 nach Chem. ZB. II, 1225 (1908).

²⁾ C. E. Guye u. H. Schapper, C. R. **150**, 962 ((1910).

³⁾ Th. W. Richards, Journ. chem. Soc. **46**, 1419 (1924).

⁴⁾ J. Becquerel, C. R. **55**, 826 (1862).

⁵⁾ E. Becquerel, ebenda **57**, 855 (1863).

⁶⁾ H. St. Claire Deville, ebenda **56**, 195 (1863).

⁷⁾ J. Violle, Journ. d. Phys. Serie VII, 69 (1878).

θ	Autor	Jahr
1700	R. Pictet ¹⁾	1879
1775	Th. Erhard und A. Schertel ²⁾	1879
1725	Seger ³⁾	1885
2000	H. St. Claire Deville und H. Debray ⁴⁾	1885
1757	C. Barus ⁵⁾	1894
1780	L. Holborn und W. Wien ⁶⁾	1895
1760	W. Holman, R. R. Lawrence, L. Barr ⁷⁾	1896
1710 ± 5	J. A. Harker ⁸⁾	1905
1710	L. Holborn und F. Henning ⁹⁾	1905
1745	W. Nernst und H. v. Wartenberg ¹⁰⁾	1906
1753	C. W. Waidner und G. K. Burgess ¹¹⁾	1907
1789	L. Holborn und S. Valentiner ¹²⁾	1907
1755	A. L. Day und R. B. Sosman ¹³⁾	1910
1745—1755	O. Goecke ¹⁴⁾	1911
1750	K. R. Koch und C. Dannecker ¹⁵⁾	1915

J. Violle¹⁶⁾ berechnete aus der spezifischen Wärme den Schmelzpunkt mit 1779⁰.

Nach C. Féry und C. Chenéveau¹⁷⁾ beträgt der Schmelzpunkt eines Platindrahtes (gemessen mit dem optischen Pyrometer) beim Durchleiten eines elektrischen Stromes 1690⁰ als Mittel mehrerer Messungen, bei horizontaler Aufstellung des Drahtes, bei vertikaler Stellung ergab sich als Mittelwert 1710⁰. Im Feuer des Merker-Brenners als Mittelwert für den Schmelzpunkt 1740⁰, bei welcher Temperatur sich eine kleine Perle am Ende des vertikal gestellten Drahtes ergibt. Im Gebläse erhielten C. Féry und C. Chenéveau, je nachdem sie Oxydationsflamme oder Reduktionsflamme anwandten, Werte zwischen 1700 und 1750⁰.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch ungleichförmigen Druck von 1 Atm. ergibt sich nach J. Johnston¹⁸⁾ aus der Gleichung:

$$\Delta T_1 = \frac{T}{41,30 Q \cdot \delta} = 0,084,$$

¹⁾ R. Pictet, Phil. Mag. 1879, 446.

²⁾ Th. Erhard u. A. Schertel, Bg.- u. hütt. Z. **38**, 127 (1879).

³⁾ Seger, ebenda **44**, 181 (1885).

⁴⁾ H. St. Claire Deville u. H. Debray in Th. Carselley, Melting and boiling point tables, London 1885, 10.

⁵⁾ C. Barus, Am. Journ. **48**, 332 (1894); vgl. auch dessen Buch: Messungen hoher Temperaturen, Leipzig 1892.

⁶⁾ L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. d. Phys. **56**, 376 (1895).

⁷⁾ W. Holman, R. R. Lawrence u. L. Barr, Phil. Mag. **42**, 47 (1896).

⁸⁾ J. A. Harker, Proc. Roy. Soc. **76**, 235 (1905).

⁹⁾ L. Holborn u. F. Henning, Sitzber. Berliner Ak. **12**, 331 (1905).

¹⁰⁾ W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Verh. d. dtsh. Phys. Ges. **8**, 48 (1906).

¹¹⁾ C. W. Waidner u. G. K. Burgess, Bull. of the Bureau of Standards, Washington **3**, 205 (1907).

¹²⁾ L. Holborn u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. **22**, 44 (1907).

¹³⁾ A. L. Day u. R. B. Sosman, Am. Journ. **29**, 161 (1910).

¹⁴⁾ O. Goecke, Z. f. angew. Chem. **24**, 1459 nach Chem. ZB. 1911, II, 1412.

¹⁵⁾ K. R. Koch u. C. Dannecker, Ann. d. Phys. **47**, 216 (1915).

¹⁶⁾ J. Violle, C. R. **85**, 546 (1877).

¹⁷⁾ C. Féry u. C. Chenéveau, C. R. **148**, 401 (1909).

¹⁸⁾ J. Johnston, Z. anorg. Chem. **76**, 357 (1912).

aus den Werten $T_1 = 2028$ ($\Theta = 1755$) = Schmelzpunkt; Q die Schmelzwärme = 27,2; $\delta = 21,5$. Von den Elementen K, Na, Pb, Al, Sn, Cd, Ag, Bi, Cd, Cu, Zn, Pt stehen Zn, Pt mit gleicher Größe als die letzten in Anordnung nach der Größe dieser Schmelzpunktserniedrigung.

Verdampfung.

J. H. T. Roberts¹⁾ hat, da die Gewichtsverluste der Platinmetalle bis dahin nur gravimetrisch untersucht worden sind, die bei hohen Temperaturen abgegebenen Metallteilchen als Kondensationskerne für Wasserdampf wirken lassen und dadurch eine sehr empfindliche Methode zur Bestimmung dieser Abgabe geschaffen. Bei 500° gibt Pt schon materielle Teilchen ab, ohne daß auch nach tagelanger Einwirkung ein Gewichtsverlust wahrnehmbar wäre, dieser läßt sich vielmehr durch die Wage erst bei 1000—1100° feststellen. Dabei dürfte sich ein endothermes Oxyd bilden, denn der Gewichtsverlust eines in Sauerstoff erhitzten Platindrahtes hat sich nahezu dem Gasdruck proportional erwiesen. Versuche lassen auf ein Verhältnis Pt:2O, in Luft 2Pt:O schließen.

Die Sublimationsdrücke von Platin hat J. Langmuir²⁾ aus den experimentell gefundenen Werten der Verdampfungsgeschwindigkeit im Vakuum abgeleitet:

Absolute Temp.	Dampfdruck in mm	Absolute Temp.	Dampfdruck in mm
1000°	$324,0 \times 10^{-20}$	1550°	$13,7 \times 10^{-9}$
1050	6415×10^{-20}	1600	$48,4 \times 10^{-9}$
1100	$9,7 \times 10^{-18}$	1650	156×10^{-9}
1150	115×10^{-18}	1700	465×10^{-9}
1200	1110×10^{-18}	1750	1300×10^{-9}
1250	8910×10^{-18}	1800	3500×10^{-9}
1300	$6,11 \times 10^{-12}$	1850	8800×10^{-9}
1350	$36,2 \times 10^{-12}$	1900	$21,3 \times 10^{-6}$
1400	188×10^{-12}	1950	$49,5 \times 10^{-6}$
1450	867×10^{-12}	2000	107×10^{-6}
1500	3610×10^{-12}	Schmelzp. 2028	164×10^{-6}

Nach J. A. M. van Liempt³⁾ ist aus diesen Zahlen und der Schmelzwärme 5300 cal. die Formel für die Dampfdrucklinie:

$$\pi = -26210 \tau + 6,43.$$

π ist der Briggsche Logarithmus des Druckes in Atmosphären und τ der reziproke Wert der absoluten Temperatur.

Wärmeleitfähigkeit.

Für die Wärmeleitfähigkeit fand W. Meissner:⁴⁾

¹⁾ J. H. T. Roberts, Phil. Mag. [6] 25, 270; Chem. ZB. 1913, I, 1098.

²⁾ J. Langmuir, Phys. Rev. 1914, 384.

³⁾ J. A. M. van Liempt, Z. anorg. Chem. 114, 107 (1920).

⁴⁾ W. Meissner, Ann. d. Phys. 47, 1038 (1915).

$$\lambda_0 = 0,699 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} = 0,167 \text{ g cal. cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} \text{ sec}^{-1},$$

$$\lambda_{18} = 0,701 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}.$$

T	$\frac{\lambda}{\lambda_0}$	$\frac{\lambda}{\lambda_0}$
373,8	1,01	0,99
294,2	1,00	1,00
273,1	1,00	1,00
91,4	1,09	0,92
20,7	5,2	0,19 ₂

Über die Bezeichnungen siehe bei elektrischer Leitfähigkeit S. 1063.

J. H. Gray¹⁾ gab für λ den Wert zwischen 10 und 97⁰ von 0,1861 an; T. Barrat²⁾ 0,165 bei 17⁰ und 0,170 bei 100⁰.

W. Jaeger und H. Diesselhorst³⁾ fanden für reines Platin von Dichte 21,39:

$$\text{bei } 18^{\circ} \quad \lambda = 0,696 \cdot 0,239,$$

$$\text{bei } 100^{\circ} \quad \lambda = 0,725 \cdot 0,239.$$

Für unreines, gegossenes Platin von Dichte 21,39:

$$\text{bei } 18^{\circ} \quad \lambda = 0,516 \cdot 0,239.$$

E. Hagen und H. Rubens⁴⁾ gaben für die Wärmeleitfähigkeit zwischen 0 und 800⁰ die Gleichung: $w_t = w_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$, worin $\alpha = + 3,64 \times 10^{-8}$ und $\beta = - 4,0 \times 10^{-7}$ ist.

Nach einem neuen Verfahren haben T. Barrat und R. M. Winter⁵⁾ das thermische Leitvermögen von Platin in Draht- oder Stabform gemessen. Sie gingen aus von der Formel:

$$k = \frac{H^2}{p q h V^2} \cdot \text{ctg}^2 \alpha l,$$

darin ist: k das thermische Leitvermögen des Drahtes, p sein Umfang, q die Fläche seines Querschnittes, l seine Länge, h das Emissionsvermögen seiner Oberfläche, V die Temperatur des heißen Endes und αl die Größe $\sqrt{\frac{h p}{q k}}$. Bei großem l nähert sich $\text{ctg} \alpha l$ der Einheit und dann ist:

$$k = \frac{H^2}{p q k V^2} \cdot$$

¹⁾ J. H. Gray, Phil. Trans. Roy. Soc. London **186**, 185 (1895); Proc. Roy. Soc. **56**, 199 (1894).

²⁾ T. Barrat, Proc. Phys. Soc. London **26**, 397 (1913/14).

³⁾ W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Abhandl. Phys.-Techn. R.A. Berlin **3**, 269 (1900). 2—4 zitiert nach K. Schulz, Fortschritte der Min. etc. **9**, 361 (1924).

⁴⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Sitzber. Berliner Ak. 1910, 467; Chem. ZB. 1910, II, 4.

⁵⁾ T. Barrat u. R. M. Winter, Ann. d. Phys. **77**, 1 (1925).

Aus Versuchen nach der letzten Formel ergaben sich:

Material	„k“ Kalorien 1 cm, sec. Grad	
	17° C	100° C
reines Platin	0,165	0,170
Platin mit 10% Ir	0,074	0,075
„ „ 15 „	0,056	0,059
„ „ 20 „	0,042	0,042
„ „ 10 Rh	0,072	0,073

Ältere Bestimmungen sind von G. Wiedemann und R. Franz¹⁾ ausgeführt, die auch die älteren Zahlen für die elektrische Leitfähigkeit mit ihren Werten für die Wärmeleitfähigkeit in einen gewissen Zusammenhang in der Größe der Werte brachten, wenn man diese Leitfähigkeiten in Verhältniszahlen zu den an Silber gefundenen Werten bringt.

Ausdehnungskoeffizient.²⁾

Nach J. F. Daniell³⁾ ist die Länge eines Stabes, die bei 62° gleich 1 ist, bei t° gleich l_t:

$$\begin{aligned}
 t = \quad & l_t = 1,000735 \\
 t = \quad & l_t = 1,002995 \\
 \text{Schmelztemperatur} & \\
 \text{(nicht geschmolzen)} & l_t = 1,009926
 \end{aligned}$$

M. G. v. Pancker⁴⁾ errechnete für den linearen Ausdehnungskoeffizienten α für 1° Temperaturerhöhung aus 25 Bestimmungen:

$$\alpha = 0,000011612 \text{ mit einem mittleren Fehler von } 0,01059.$$

An reinsten Handelsware (der damaligen Zeit!) bestimmten F. Crace-Calvert, R. Johnston und G. Cl. Lowe⁵⁾ zwischen 0 und 100° für α = 0,00068.

Nach Tissot⁶⁾ beträgt der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient zwischen 16 und 82° α = 0,000008917 mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,0713.

H. Fizeau⁷⁾ fand für α_(linear) = 0,0000088206.

A. Matthiessen⁸⁾ fand für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten an gereinigtem Pt bei 9,56 und 97° bei 3 Versuchen:

$$V_t = V_0 (1 + 10^{-4} \cdot 0,2516 t + 10^{-6} \cdot 0,0134 t^2),$$

bei 7,52° und 97° bei 3 Versuchen:

$$V_t = V_0 (1 + 10^{-4} \cdot 0,2591 t + 10^{-6} \cdot 0,0074 t^2).$$

¹⁾ G. Wiedemann u. R. Franz, Pogg. Ann. **89**, 497 (1853).

²⁾ Zusammengestellt nach K. Schulz, Fortschr. d. Min. Krist. Petrogr. **4—7**, (1914—1922).

³⁾ J. F. Daniell, Phil. Trans. Roy. Soc. London 1830, 257 u. 1831, 443.

⁴⁾ M. G. v. Pancker nach ZB. für Naturw. u. Anthropolog. **1**, 233 (1853).

⁵⁾ F. Crace-Calvert, R. Johnson u. G. Cl. Lowe, Proc. Roy. Soc. London **10**, 315 (1895/60).

⁶⁾ Tissot, Fortschr. d. Phys. **30**, 338 (1867).

⁷⁾ H. Fizeau, C. R. **64**, 314, 771 (1867); Pogg. Ann. **132**, 292 (1867).

⁸⁾ A. Matthiessen, Pogg. Ann. **130**, 50 (1867); Proc. Roy. Soc. London **15**, 220 (1866).

Daraus folgt als Mittelwert:

$$V_t = V_0 (1 + 10^{-4} \cdot 0,2554 t + 10^{-6} \cdot 0,0104 t^2).$$

H. Fizeau¹⁾ fand später

für gegossenes reinstes Platin: $\alpha = 0,00000899$,

für Platin mit $\frac{1}{10}$ Teil Iridium: $\alpha = 0,00000884$.

Die berechnete Verlängerung der Längeneinheit bei der Erwärmung von 0 auf 100°:

$$100 \left(\alpha + 10 \frac{\Delta \alpha}{\Delta t} \right)$$

ist:

für reines Platin = 0,000907,

für Platin mit $\frac{1}{10}$ Teil Iridium = 0,000892.

R. Benoit²⁾ stellte 27 Beobachtungen mit dem Fizeauschen Apparat bei Temperaturen zwischen 2,016 und 80,783° an. Gemessen wurde mit Quecksilberthermometer aus Kristallglas I, aus hartem Glas II und mit einem Wasserstoffthermometer III.

$$\alpha \text{ I} = 10^{-9} (8840,5 + 1,89 t^2),$$

$$\alpha \text{ II} = 10^{-9} (8855 + 1,74 t^2),$$

$$\alpha \text{ III} = 10^{-9} (8901 + 1,21 t^2).$$

H. Le Chatelier³⁾ gibt für reines Platin an:

$$t = 1000^\circ, \quad \alpha_t = 0,0000113,$$

für Platin mit Iridium:

$$t = 1000^\circ, \quad \alpha_t = 0,0000105.$$

α_t ist die mittlere lineare Ausdehnung, t die höchste Temperatur auf die erhitzt wurde und auf die der Ausdehnungskoeffizient zu beziehen ist.

Nach Th. Seliwanow⁴⁾ liegt α zwischen 0 und 1600—1700° bei 0,00000975. α nimmt bis etwa 150° rasch, bei höheren Temperaturen langsam zu.

An chemisch reinem Pt von Heraeus bestimmten L. Holborn und A. Day⁵⁾ durch mikroskopische Beobachtung bei 0, 20, 250, 500, 750, 1000° die Wärmeausdehnung. Bis 750° stimmten die Werte überein; dann traten bis 1000° Abweichungen auf, die 1% der gesamten Ausdehnung erreichen. Für die Ausdehnung λ der Längeneinheit fanden sie:

$$\lambda = 10^{-9} (8868 t + 1,324 t^2).$$

Wenn man die Gleichung von R. Benoit oben extrapoliert, so erhält man erst bei 1000° einen Unterschied von 1% gegenüber der obenstehenden.

¹⁾ H. Fizeau, C. R. **68**, 1125 (1869); Pogg. Ann. **138**, 26 (1869).

²⁾ R. Benoit, Trav. et Mém. d. Bureau internat. des Poids et Mesures **6**, 1 (1888).

³⁾ H. Le Chatelier, C. R. **108**, 1096 (1889).

⁴⁾ Th. Seliwanow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 151 (1891); Beibl. z. Ann. d. Phys. **15**, 757 (1891).

⁵⁾ L. Holborn u. A. Day, Sitzber. Berliner Ak. 1900, 1009; Ann. d. Phys. **4**, 104 (1901).

L. J. TERNEDEN¹⁾ bestimmte den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 19 und t° ; die letzte Zahl der Tabelle ist extrapoliert:

$t = 100^{\circ}$	$\alpha = 8950 \times 10^{-9}$
$t = 200$	$\alpha = 9050 \times 10^{-9}$
$t = 300$	$\alpha = 9175 \times 10^{-9}$
$t = 400$	$\alpha = 9350 \times 10^{-9}$
$t = 500$	$\alpha = 9530 \times 10^{-9}$
$t = 600$	$\alpha = 97550 \times 10^{-9}$
$t = 700$	$\alpha = 10000 \times 10^{-9}$
$t = 800$	$\alpha = 10441 \times 10^{-9}$

K. Scheel²⁾ erhielt für einen Temperaturbereich von $56-16^{\circ}$ für reines Pt:

$$l_t = l_0 (1 + 8,806 \cdot 10^{-6} \cdot t + 0,00195 \cdot 10^{-6} \cdot t^2).$$

Aus den R. Benoitschen Werten ergibt sich im nahezu gleichen Temperaturintervall in guter Übereinstimmung:

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + 8,901 \cdot 10^{-6} t + 0,00121 \cdot 10^{-6} \cdot t^2),$$

während für hohe Temperaturen nach L. Holborn und A. Day sich die Werte ergeben:

$$\lambda_t = \lambda_0 (1 + 8,868 \cdot 10^{-6} t + 0,001324 \cdot 10^{-6} \cdot t^2).$$

Nach H. Kamerlingh-Onnes und J. Clay³⁾ bekommt man für die lineare Ausdehnung zwischen $+18^{\circ}$ und -182° die Bedingung:

$$l_t = l_0 \left[1 + \left\{ 905,3 \cdot \frac{t}{100} + 49,4 \cdot \left(\frac{t}{100} \right)^2 \right\} \cdot 10^{-6} \right]$$

und für die kubische Ausdehnung im gleichen Temperaturgebiet:

$$v_t = v_0 \left[1 + \left\{ 2716 \cdot \frac{t}{100} + 148,4 \cdot \left(\frac{t}{100} \right)^2 \right\} \cdot 10^{-6} \right].$$

Nach H. G. Dorsey⁴⁾ ist im Temperaturbereich zwischen $+20^{\circ}$ und -180° $\alpha = 815 \times 10^{-9}$.

F. Henning⁵⁾ fand für die lineare Ausdehnung, gemessen in Millimetern von 1 m langen Stäben, zwischen den Temperaturen $+16^{\circ}$ und t° C, berechnet aus seinen Versuchen:

	Platin	Platin-Iridium (80% Pt, 20% Ir)
$t = -191$	- 1,649	- 1,553
$t = +250$	2,158	2,006
$t = +500$	4,623	4,321
$t = +750$	7,254	6,813
$t = +1000$	10,051	9,483

K. Scheel⁶⁾ (vgl. oben) gibt bei neuen Untersuchungen für die lineare Ausdehnung im Temperaturbereich $+16^{\circ}$ und -190° an:

$$l_t = l_0 (1 + 8,615 \cdot 10^{-6} t + 0,00370 \cdot 10^{-6} t^2)$$

und für das Temperaturgebiet $+100^{\circ}$ und -190° :

$$l_t = l_0 (1 + 8,749 \cdot 10^{-6} t + 0,003141 \cdot 10^{-6} t^2 - 0,00000694 \cdot 10^{-6} t^3).$$

¹⁾ L. J. TERNEDEN, Beibl. z. Ann. d. Phys. **26**, 551 (1902); Dissert., Rotterdam 1901.
²⁾ K. Scheel, Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. R.A. 1904, 49.
³⁾ H. Kamerlingh-Onnes u. J. Clay, Versl. v. de gew. Vergad. Akad. v. Wet. Amsterdam, Wis-en natuurk. Afd. **15**, 151 (1906); Proc. Amsterdam **9**, 199 (1906).
⁴⁾ H. G. Dorsey, Phys. Rev. **25**, 88 (1907); Beibl. z. Ann. d. Phys. **32**, 845 (1908).
⁵⁾ F. Henning, Ann. d. Phys. **22**, 631 (1907).
⁶⁾ K. Scheel, Verhandl. Dtsch. Phys. Ges. **9**, 3 (1907).

K. Scheel und W. Heuse¹⁾ prüften gleich darauf die thermische Ausdehnung nach der Methode von H. Fizeau und mit einem Komparator.

Ausdehnung für 1 m	Zwischen t und 16°	Zwischen -183 und $+16^{\circ}$
Zwischen $-192,5$ und $+16^{\circ}$	1668 μ	1601 μ
„ $-188,1$ „ $+16^{\circ}$	1640 μ	1604 μ
	Mittel: 1603 μ	

Nach den Komparatorbeobachtungen wird die thermische Ausdehnung des Platins zwischen -185° und $+16^{\circ}$ durch die Gleichung ausgedrückt:

$$l_t = l_0 (1 + 8,911 \cdot 10^{-6} t + 0,00491 \cdot 10^{-6} t^2).$$

Diese Werte stehen mit denen von H. Kamerlingh-Onnes und J. Clay gefundenen im Widerspruche.

Um diesen Unterschied gegenüber K. Scheel aufzuklären, berechneten H. Kamerlingh-Onnes und J. Clay²⁾ ihre Versuche nochmals und kombinierten die Beobachtungen bei tiefen Temperaturen nur mit den unmittelbar darauf bei Zimmertemperatur vorgenommenen und nicht wie früher mit dem Mittel aus den Beobachtungen bei Zimmertemperatur vor und nach der Abkühlung. Danach wird der Unterschied etwas geringer. Sie gaben folgende Gleichung zwischen $+16^{\circ}$ und -183° :

$$l_t = l_0 \left[1 + \left\{ 877,7 \cdot \left(\frac{t}{100} \right) + 35,7 \cdot \left(\frac{t}{100} \right)^2 \right\} \cdot 10^{-6} \right].$$

In Vereinigung mit den Messungen von R. Benoit ergibt sich für das Temperaturgebiet $+80^{\circ}$ und -183° :

$$l_t = l_0 \left[1 + \left\{ 875,3 \cdot \left(\frac{t}{100} \right) + 31,6 \cdot \left(\frac{t}{100} \right)^2 - 1,49 \cdot \left(\frac{t}{100} \right)^3 \right\} \cdot 10^{-6} \right].$$

Im Temperaturbereich von -183 und $+16^{\circ}$ würde man für einen 1 m langen Stab nach H. Kamerlingh-Onnes u. J. Clay (bestimmt durch das Kathetometer) den Wert von 1637 μ , nach K. Scheel (mit dem Fizeauschen Apparat) nur 1594 μ , nach K. Scheel und W. Heuse (mit dem Komparator) 1610, mit dem Fizeauschen Apparat 1610 μ erhalten. Im Bereich von -78 und $+16^{\circ}$ erhält man nach H. Kamerlingh-Onnes und J. Clay nach der Kathetometermethode 822 μ , nach K. Scheel und W. Heuse mit dem Komparator 809 μ .

E. Grüneisen³⁾ errechnete für den linearen Ausdehnungskoeffizienten aus den Untersuchungen bis 1908:

$t = -150^{\circ}$	$\alpha \times 10^6 = 7,4$
$t = -100$	$\alpha \times 10^6 = 7,9$
$t = -0$	$\alpha \times 10^6 = 8,9$
$t = -100$	$\alpha \times 10^6 = 9,2$
$t = -850$	$\alpha \times 10^6 = 11,2$

E. Grüneisen⁴⁾ fand die Änderung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten

¹⁾ K. Scheel u. W. Heuse, Phys. Ztschr. **8**, 756 (1907) und Verh. Dtsch. Phys. Ges. **9**, 449 (1907).

²⁾ H. Kamerlingh-Onnes u. J. Clay, Verslag gew. Vergad. Akad. Wet. Amsterdam, Wis-en natuurr. Afd. **16**, 243 (1907); Proc. Amsterdam **10**, 342 (1907).

³⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 214 (1908).

⁴⁾ Derselbe, ebenda **33**, 76 (1910).

durch Druckerhöhung von 1 auf 1000 kg pro qcm zwischen zwei Temperaturintervallen:

		bei 1 kg/qcm	bei 1000 kg/qcm
zwischen	+ 17 und - 190°	8,01 und	$7,981 \times 10^{-6}$,
"	+ 17 " - 100°	9,00 "	$8,976 \times 10^{-6}$.

S. Valentiner und J. Wallot¹⁾ untersuchten die lineare Ausdehnung bei tiefen Temperaturen nach der Methode von H. Fizeau-Pulfrich.

Platin von Heraeus.

Temperaturbereich	Mittlere absolute Temp.	$\alpha \cdot 10^8$	Δ	$\alpha \cdot 10^8$ graphisch ausgeglichen
- 0,6° bis + 21,5°	283,6	885	12	881
- 11,3 bis - 0,6	267,2	874	26	871
- 40,7 bis - 11,3	247,1	857	9	858
- 53,8 bis - 40,7	225,9	842	21	844
- 58,0 bis - 53,8	217,2	828	64	338
- 106,3 bis - 58,0	190,9	816	6	816
- 161,4 bis - 106,3	139,2	757	5	757
- 192,3 bis - 161,4	96,2	666	9	666

In nachstehender Fig. 97 schließen sich die eingezeichneten ausgezogenen Kurven möglichst eng den Beobachtungen an, sollen aber die Beobachtungs-

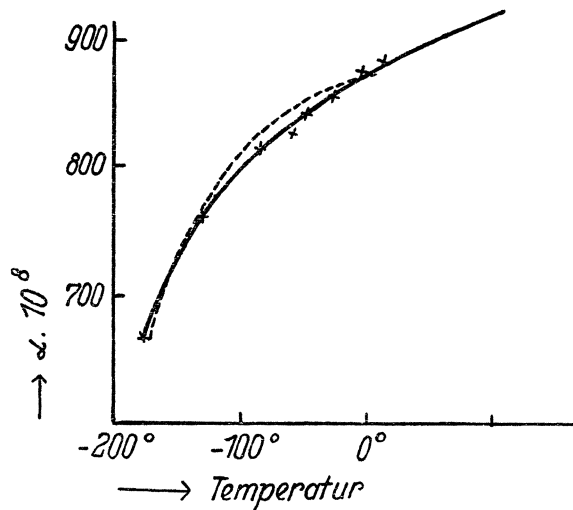


Fig. 97. Ausdehnungskoeffizient von Pt nach S. Valentiner und J. Wallot.

fehler ausgleichen. Bei ihrer Zeichnung ist die Genauigkeit der einzelnen Versuche berücksichtigt, für die die Größe Δ ein Maß ist, die angibt, um welchen Betrag sich α ändern würde, wenn die entsprechende Längenänderung, aus der der Wert gewonnen wurde, um $\frac{5}{100}$ halbe Wellenlänge der roten Wasserstofflinie falsch gemessen wäre. Die graphisch ausgeglichenen Werte, die in obiger Tabelle die letzte Kolumne füllen, sind nach S. Valentiner und J. Wallot die bisher sichersten Werte der Ausdehnungskoeffizienten.

¹⁾ S. Valentiner u. J. Wallot, Ann. d. Phys. 46, 837 (1915).

Spezifische Wärme.

1. Mittlere spezifische Wärme. Eine Zusammenstellung nach K. Schulz¹⁾ bringt Mittelzahlen aus oft mehreren Versuchen. Die Werte sind in zeitlicher Folge aneinandergereiht.

Nr.	Autor	Material	Zwischen θ_1 und θ_2	Mittlere spezifische Wärme c	Größte Abweichung der Einzelwerte vom Gesamtmittel	Zahl der Versuche
1.	V. Regnault ²⁾	reinst, dünn gewalzt und gegüht	98—99 u. 12—13°	0,03243	—	7
2.	"	reinst, in Stange	98 „ 12	0,03197	—	1
3.	"	Platin-Schwamm	99 „ 11	0,03294*)	—	2
4.	H. Kopp ³⁾	geschmolz. Stücke und dicker Draht	52 „ 20	0,0325	0,0010	4
5.	J. Violle ⁴⁾	—	100 „ 0	0,0323	—	—
6.	"	—	780—787 und 0	0,0365	—	—
7.	"	—	985 „ 0	0,0376	—	—
8.	"	—	1028 „ 0	0,0379	—	—
9.	"	—	991 „ 0	0,0375	—	—
10.	"	—	1005 „ 0	0,0376	—	—
11.	"	—	1023 „ 0	0,0377	—	2
12.	"	—	1006 „ 0	0,0376	—	—
13.	"	—	1002 „ 0	0,0376	—	—
14.	"	—	993 „ 0	0,0377	—	—
15.	"	—	989 „ 0	0,0379	—	—
16.	"	—	979 „ 0	0,0376	—	—
17.	"	—	1168 „ 0	0,0388	—	—
18.	"	—	1194 „ 0	0,0388(5)	—	—
19.	"	—	100 „ 0	0,0323	—	—
20.	"	—	200 „ 0	0,0329	—	—
21.	"	—	300 „ 0	0,0335	—	—
22.	"	—	400 „ 0	0,0341	—	—
23.	"	—	500 „ 0	0,0347	—	—
24.	"	—	600 „ 0	0,0353	—	—
25.	"	—	700 „ 0	0,0359	—	—
26.	"	—	800 „ 0	0,0365	—	—
27.	"	—	900 „ 0	0,0371	—	—
28.	"	—	1000 „ 0	0,0377	—	—
29.	"	—	1100 „ 0	0,0383	—	—
30.	"	—	1200 „ 0	0,0389	—	—
31.	H. Tomlinson ⁵⁾	Draht	60—100 „ 0	0,03198 ϵ + 0,000063 ϵ^2	—	—
32.	R. Bunsen ⁶⁾	—	100 „ 8	0,03234	—	1
33.	"	—	100 „ 0	0,032672	0,000147	4
34.	J. Joly ⁷⁾	gewalzt, Reinheit unsicher	100 „ 14	0,0328	—	7

*) Von K. Schulz berechnet.

¹⁾ K. Schulz, Fortschr. der Min., Krist. u. Petrogr. **2**, 259 (1912); **3**, 273 (1913).

²⁾ V. Regnault, Ann. chim. phys. **73**, 5 (1840); Pogg. Ann. **51**, 44, 213 (1840).

³⁾ H. Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm., 3. Suppl.-Bd. 1864 u. 1865.

⁴⁾ J. Violle, C. R. **85**, 543 (1877).

⁵⁾ H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. London **37**, 107 (1884).

⁶⁾ R. Bunsen, Wied. Ann. **31**, 1 (1887).

⁷⁾ J. Joly, Proc. Roy. Soc. **41**, 352 (1887).

Nr.	Autor	Material	Zwischen θ_1 und θ_2	Mittlere spezifische Wärme c	Größte Abweichung der Einzelwerte vom Gesamtmittel	Zahl der Versuche
35.	L. Schütz ¹⁾	„rein“ Merk in Blechstreifen	Wasserbad u. 15—20	0,03295	0,00003	2
36.	„	—	*)	0,03037	—	1
37.	A. Bartoli und E. Stracciati ²⁾	mit Spuren von Iridium	100 und 16—20°	0,032238	0,000038	6
38.	U. Behn ³⁾	reines Pt	+ 18 und — 79	0,0311	—	3
39.	„	„	+ 18 „ — 186	0,0293	—	2
40.	W. A. Tilden ⁴⁾	—	+ 15 „ — 182	0,0292	—	—
41.	„	reines Pt	+ 15 „ + 100	0,0315	—	—
42.	„	„	15 „ 435	0,0338	—	—
43.	„	rein, in Stangen	15 „ 100	0,03147	—	—
44.	L. Kunz ⁵⁾	—	930 „ 0	0,0359	—	—
45.	„	—	946 „ 0	0,0377	—	—
46.	„	—	960 „ 0	0,0377	—	—
47.	„	—	1018 „ 0	0,0378	—	—
48.	Alb. Wigand ⁷⁾	rein, Heraeus	21 „ 0	0,05417	—	1
49.	„	„	32 „ 0	0,03145	0,00068	3
50.	„	„	54 „ 0	0,03181	0,00025	3
51.	„	„	97 „ 0	0,03204	0,00012	3
52.	„	„	133 „ 0	0,03216	0,00003	3
53.	„	„	162 „ 0	0,03223	0,00010	—
54.	„	„	199 „ 0	0,03230**)	—	—
55.	W. Schlett ⁸⁾	Handelsware von Heraeus III	50 „ 0	0,03168	—	3—4
56.	„	„ I	„ „	0,03143	—	„
57.	„	„ II	„ „	0,03118	—	„
58.	„	III gegossen	„ „	0,03168	—	„
59.	„	III zu 2 mm gehämmert u. gewalzt	„ „	0,03134	—	„
60.	„	zu 0,5 mm kalt gezogen	„ „	0,03150	—	„
61.	„	II gegossen	„ „	0,03118	—	„
62.	„	30 Minuten weiß geglüht	„ „	0,03145	—	„
63.	„	Pt II	8,37 „ und 0	0,03055	—	„
64.	„	„	9,86 „ 0	0,03072	—	„
65.	„	„	49,36 „ 0	0,03144	—	„
66.	„	„	50,45 „ 0	0,03118	—	„
67.	„	„	96 „ 0	0,03198	—	„
68.	„	„	111 „ 0	0,03206	—	„
69.	„	„	207 „ 0	0,03236	—	„
70.	„	„	299 „ 0	0,03276	—	„
71.	W. P. White ⁹⁾	—	500 und 0	0,03348	—	—

*) Im CO₂-Bad bei etwa - 60 bis - 78° abgekühlt.

***) Extrapoliert.

¹⁾ L. Schütz, Wied. Ann. **46**, 177 (1892).

²⁾ A. Bartoli u. E. Stracciati, Rendiconti d. Ist. Lombardo **28**, 524 (1895).

³⁾ U. Behn, Wied. Ann. **66**, 237 (1898).

⁴⁾ W. A. Tilden, Proc. Roy. Soc. London **71**, 220 (1903).

⁵⁾ Derselbe, ebenda **66**, 244 (1900).

⁶⁾ L. Kunz, Ann. d. Phys. **14**, 309 (1904).

⁷⁾ Alb. Wigand, ebenda **22**, 64 (1907).

⁸⁾ W. Schlett, ebenda **22**, 201 (1908); Inaug.-Diss. Marburg 1907.

⁹⁾ W. P. White, Am. Journ. Chem. Soc. **28**, 334 (1909).

Nr.	Autor	Material	Zwischen Θ_1 und Θ_2	Mittlere spezifische Wärme c	Größte Abweichung der Einzelwerte vom Gesamtmittel	Zahl der Versuche
72.	W. P. White	—	500 und 0	0,03355	—	—
73.	"	—	700 " 0	0,03423	—	—
74.	"	—	" " 0	0,03428	—	—
75.	"	—	900 " 0	0,03515	—	—
76.	"	—	" " 0	0,03514	—	—
77.	"	—	1100 " 0	0,03573	—	—
78.	"	—	" " 0	0,03578	—	—
79.	"	—	1300 " 0	0,03640	—	—
80.	"	—	" " 0	0,03647	—	—
81.	"	—	1500 " 0	0,03675	—	—
82.	"	—	" " 0	0,03682	—	—
83.	Th. W. Richards u. F. G. Jackson ¹⁾	mit etwas Iridium	— 190,2 und 20,5	0,0779	—	—

Als Mittelzahl aus den bis 1910 bestimmten besten Werten gab E. Grüneisen²⁾ an:

zwischen — 190 und 17 . . . 0,0287,
" — 17 " 100 . . . 0,0219.

O. Byström³⁾ hat in eigenartiger Weise die spezifische Wärme berechnet, so daß seine Angaben weder die wahre noch die mittlere spezifische Wärme im allgemeinen Sinne sind. Man wird diese Werte daher ohne sehr umfangreiche Umrechnung nicht mit den anderen Werten vergleichen können:

bei	spezifische Wärme
0°	0,032386
50	0,032480
100	0,032668
150	0,032950
200	0,033326
250	0,033796
300	0,034750

Bei den Versuchen von J. Violle (Tabelle S. 1054), wurde für Nr. 5 die Regnaultsche Methode verwendet, für höhere Temperaturen wurde in Gasöfen erhitzt. Aus allen Versuchen folgt für Temperaturen t zwischen 0 und 1200°, für c zwischen 0 und t^0 die Relation $c = 0,0317 + 0,000006 t$; daraus ist c berechnet in den Werten 19—30 der Tabelle.

W. Schlett (Nr. 55), S. 1055, schnitt aus einem Stück Platin 3 Bolzen mit oberem Durchmesser von 8 mm, 40 mm hoch, nach unten zu einer Spitze gedreht. Auf sie beziehen sich die Werte 55—57. Man sieht, daß gleich der Dichte auch die spezifische Wärme bei Proben des Metalles gleicher Herkunft, in unmittelbarer Nähe entnommen, verschieden ist und zwar entspricht der größeren Dichte die kleinere spezifische Wärme. Über die Ursache siehe bei Dichte, S. 1015. Auch bei den Werten 58—62 ergibt sich durch Hämmern, Walzen, Ziehen, Glühen Abnahme der spezifischen Wärme im Gegensatz zur Dichte. Die dichtere Form hat die geringere spezifische Wärme (Richarzsche Regel).

¹⁾ Th. W. Richards u. F. G. Jackson, Z. f. phys. Chem. **70**, 414 (1910).

²⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 69 (1910).

³⁾ O. Byström, Öfversigt af Kongl. Vet. Förh. Stockholm **17**, 307 (1860); zitiert nach K. Schulz.

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v untersuchte bei einigen Temperaturen O. M. Corbino.¹⁾ Die Werte sind in natürlichen, nur das Verhältnis ausdrückenden Zahlen:

bei 510°	$c_v = 215$
" 740	$c_v = 219$
" 956	$c_v = 225$
" 1210	$c_v = 233$
" 1525	$c_v = 244$

Für den Einfluß des **Druckes** auf die mittlere spezifische Wärme des Platins ergibt sich für Zimmertemperatur nach E. Grüneisen²⁾ die Gleichung:

$$-10^6 \times \frac{1}{c_p} \frac{\delta c_p}{\delta p} = 0,19 \text{ cm}^2/\text{kg},$$

worin als Einheit für c_p die spezifische Wärme des Wassers bei Zimmertemperatur, für p der Druck 1 kg/cm^2 angenommen ist.

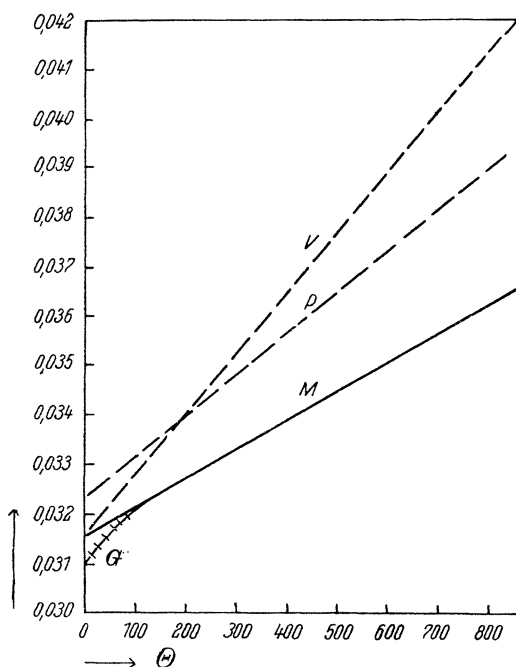


Fig. 98. Spezifische Wärme nach den Versuchen von J. Violle (V), Pouillet (P), W. Gaede (G), A. Magnus, nach der Berechnung von A. Magnus.

A. Magnus³⁾ bestimmte die spezifische Wärme des reinen Platins zwischen Zimmertemperatur und 900° in fünf Stufen an einem $115,5 \text{ g}$ schweren Stück. Die Resultate ließen sich durch die Gleichung:

$$c = 0,03159 + 5,8468 \cdot 10^{-6} t$$

ausdrücken, die im Gebiete von etwa 150° bis mindestens 850° gilt. Für niedrigere Temperatur gelten die Gaedeschen Werte. Diese (G.), die von

¹⁾ O.M. Corbino, Atti Rend. R. Acc. d. Linc. **22**, I, 684 nach Chem. ZB. 1913, II, 342.

²⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 77 (1910).

³⁾ A. Magnus, Ann. d. Phys. **48**, 983 (1915).

J. Violle (V.), von Pouillet (P.) und die eigenen (M.) hat A. Magnus nach obiger Formel berechnet in untenstehender Kurve eingetragen. Die sechs Einzelmessungen W. Gaedes (durch Striche bezeichnet), lassen sich durch eine Parabel mit der Gleichung:

$$c = 0,03159 + 13,6 \cdot 10^{-6} t - 0,028 \cdot 10^{-6} t^2$$

gut darstellen, die bei etwa 130° in die Neubestimmte gerade Linie übergeht. Die Abweichungen der Messungen von J. Violle und Pouillet erklärt A. Magnus durch die Unsicherheit der Messung hoher Temperaturen in früherer Zeit.

Wahre spezifische Wärme. J. Violle¹⁾ erhielt aus seinen Untersuchungen nach der Gleichung $\gamma = 0,0317 + 0,000012 t$ für Temperaturen zwischen 0 und 1200° :

$$\begin{aligned} \gamma &= 0,0329 \text{ bei } 100^{\circ} \\ \gamma &= 0,0377 \text{ „ } 500 \\ \gamma &= 0,0437 \text{ „ } 1000 \\ \gamma &= 0,0461 \text{ „ } 1200 \end{aligned}$$

W. Gaede²⁾ fand an möglichst reinem Platin (von $\delta = 21,407$):

$$\begin{aligned} \gamma &= 0,03129 \text{ bei } 17,5^{\circ} \\ \gamma &= 0,031456 \text{ „ } 32,0 \\ \gamma &= 0,031675 \text{ „ } 47,8 \\ \gamma &= 0,031798 \text{ „ } 62,2 \\ \gamma &= 0,031927 \text{ „ } 77,2 \\ \gamma &= 0,032046 \text{ „ } 92,2 \end{aligned}$$

Die von J. Violle abweichenden Werte werden dadurch erklärt, daß zu J. Violles Zeit nach einer Mitteilung von Heraeus an W. Gaede es nicht möglich war, absolut reines Platin herzustellen.

W. P. White³⁾ fand bei seinen Untersuchungen durch graphische Berechnung aus den Werten von c :

$$\begin{aligned} \gamma &= 0,0356 \text{ bei } 500^{\circ} \\ \gamma &= 0,0368 \text{ „ } 700 \\ \gamma &= 0,0380 \text{ „ } 900 \\ \gamma &= 0,0390 \text{ „ } 1100 \\ \gamma &= 0,0400 \text{ „ } 1300 \\ \gamma &= 0,0407 \text{ „ } 1500 \end{aligned}$$

Aus den bis 1908 ermittelten Zahlen rechnete E. Grüneisen⁴⁾ die wahre spezifische Wärme:

$$\begin{array}{ll} \text{bei } -150^{\circ} & \gamma = 0,0275 \text{ (in g-Cal.)} \\ \text{„ } -100 & \gamma = 0,0295 \\ \text{„ } -0 & \gamma = 0,0318 \\ \text{„ } 100 & \gamma = 0,0332 \\ \text{„ } 875 & \gamma = 0,042 \end{array}$$

Die **Atomwärme** des Platins ist nach O. M. Corbino⁵⁾

$$\begin{array}{ll} \text{bei } 560^{\circ} & 6,47 \\ \text{„ } 1500 & 7,37 \end{array}$$

Elektrische Leitfähigkeit.

Wenn die elektrische Leitfähigkeit in ihren zahlenmäßigen Ergebnissen auch hier der großen allgemeinen Bedeutung Rechnung tragend, etwas aus-

¹⁾ J. Violle, C. R. **85**, 543 (1877).

²⁾ W. Gaede, Dissert. Freiburg 1902; Phys. Ztschr. **4**, 105 (1902—1903).

³⁾ W. P. White, Am. Journ. **28**, 334 (1909).

⁴⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 214 (1908).

⁵⁾ M. Corbino, Atti Rend. R. Acc. d. Linc. **22**, 689 (1913).

fürlicher behandelt erscheint, als andere physikalische Eigenschaften, so sind hier doch nur neuere Angaben in Auswahl gebracht worden.

Nach J. Dewar und J. A. Fleming¹⁾ ist die Leitfähigkeit von reinem Platin in (Ohmzentimeter)⁻¹ bei 18° = 9,17 × 10⁴.

Es folgen nun eingehende Widerstandsmessungen mit Ausschluß der alten Angaben.

O. Ehrhardt²⁾ fand an ausgeglühtem Draht:

W	Θ	W	Θ
37,97 S.-E.	602,0°	26,81 S.-E.	275,5°
36,58	561,5	24,54	212,9
35,80	534,0	23,46	133,5
32,45	437,5	21,22	124,0
29,42	349,0	18,54	53,6
29,36	348,1	16,91	14,4

Aus Bestimmungen von H. L. Callendar³⁾ ergeben sich, an 2 Pt Thermometern bestimmt (I und II), die Werte unter $W_{\text{gef.}}$, während sich die Werte unter $W_{\text{ber.}}$ ergeben, berechnet nach der Formel $W = W_0 (1 + \alpha t - \beta t^2)$:

Thermometer Nr.	Temperatur in Θ	$W_{\text{gef.}}$	$W_{\text{ber.}}$
I	49,9°	1,173	1,173
I	88,0	1,304	1,304
I	98,9	1,335	1,335
I	138,7	1,480	—
I	179,1	1,620	—
I	205,5	1,707	1,706
II	207,2	1,7172	1,712
II	210,1	1,7270	1,722
I	210,2	1,723	1,722
II	215,7	1,7467	1,746
II	233,8	1,8057	1,809
II	236,6	1,8156	1,810
II	239,4	1,8254	1,819
II	257,7	1,8842	1,881
II	263,4	1,9038	1,900
I	266,8	1,9163	1,9109
II	278,2	1,9530	1,948
II	281,5	1,9629	1,959
I	280,3	1,960	1,955
II	293,6	2,0020	1,999
II	299,6	2,0217	2,018
II	317,8	2,0806	2,078
II	323,8	2,1003	2,097
II	331,1	2,1239	2,121
II	336,1	2,1394	2,137
II	339,1	2,1493	2,147
II	342,4	2,1591	2,157
II	346,0	2,1709	2,169
II	348,6	2,1788	2,177
I	353,6	2,1872	2,1902
I	398,0	2,3222	2,3358
I	468,9	2,5472	2,5479
I	579,7	2,8775	2,8636

¹⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. **35**, 281 (1893).

²⁾ O. Ehrhardt, Wied. Ann. **24**, 228 (1885).

³⁾ H. L. Callendar, Phil. Trans. Roy. Soc. London **178**, 192 (1888).

Angenommen ist auch hier W bei $0^\circ = 1,000$.

H. Le Chatelier¹⁾ gab für den Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur die Werte in Ohm:

$$W = 0,140 + 325 \times 10^{-6} \theta.$$

Zu ganz ähnlichen Werten wie H. L. Callendar kam später E. H. Griffiths²⁾ unter den gleichen Voraussetzungen für ein niedrigeres Temperaturgebiet:

θ	W
bei -20°	0,9288
" 0	1,000
" + 10	1,0352
" + 15	1,0525
" + 20	1,0700
" + 25	1,0874
" + 50	1,1745
" + 75	1,2608
" + 100	1,3468

J. Dewar und J. A. Fleming³⁾ bestimmte bei tiefen Temperaturen ϱ in B.-A.-Einheiten (1 B.-A. = 0,9866 wahre Ω) an chemisch reinem Platin:

θ	ϱ
bei $+100,2^\circ$	10912
" + 18	8698
" + 1	8248
" - 80	6133
" - 100	5295
" - 182	2821
" - 197	2290

K. Olszewski⁴⁾ fand:

θ	Ω
bei 0°	1000
" - 78,2	800
" - 182,5	523
" - 208	453

Später gab A. W. Witkowski⁵⁾ folgende Werte an:

t	Ω	t	Ω
bei $+50^\circ \theta$	1105,9	bei $-90^\circ \theta$	801,8
" 0	1000,0	" - 100	778,9
" - 10	978,5	" - 110	755,8
" - 20	956,9	" - 120	732,4
" - 30	935,2	" - 130	708,9
" - 40	913,4	" - 140	685,3
" - 50	891,4	" - 150	661,5
" - 60	869,3	" - 160	637,3
" - 70	847,0	" - 170	612,7
" - 80	824,5	" - 180	588,0

Bei ihren Untersuchungen über das Emissionsvermögen (S. 1019) gaben

¹⁾ H. Le Chatelier, C. R. **111**, 414 (1890).

²⁾ E. H. Griffiths, Phil. Trans. Roy. Soc. London **184**, 390 (1893).

³⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. [5] **34**, 331 (1892).

⁴⁾ K. Olszewski, Phil. Mag. **40**, 207 (1895).

⁵⁾ A. W. Witkowski, ebenda [5] **41**, 314 (1896).

E. Hagen und H. Rubens¹⁾ auch Zahlen für spezifischen Widerstand und Leitvermögen, berechnet nach der Formel:

$$w_t = w_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

worin $w_0 = 0,154$, $\alpha = 0,0024$, $\beta = 0,0000033$ ist.

Θ	Spez. Widerstand $w_t = w_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$	Leitvermögen κ_t
170	0,233	4,31
220	0,260	3,84
300	0,312	3,22
600	0,559	1,79
900	0,900	1,11
1200	1,33	0,751
1500	1,58	0,541

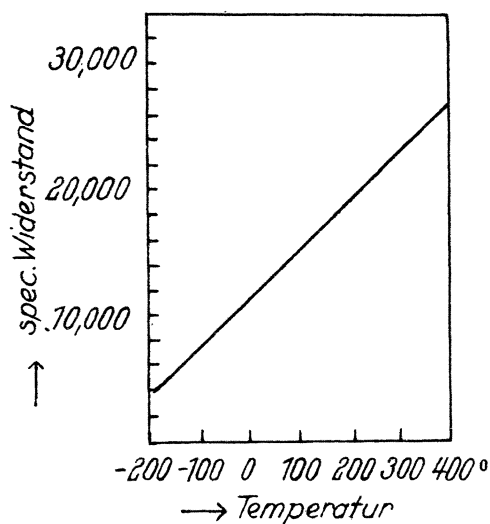


Fig. 99. Spezifischer Widerstand bei verschiedenen Temperaturen nach G. Niccolai.

Nach G. Niccolai²⁾ beträgt der spezifische Widerstand in absoluten elektromagnetischen Einheiten:

Θ	Widerstand	bei Θ	Widerstand
bei 400°	25985	bei 75°	14124
" 375	25132	" 50	13146
" 350	24254	" 25	12182
" 325	23361	" 0	11193
" 300	22490	" - 25	10234
" 275	21572	" - 50	9248
" 250	20648	" - 75	8207
" 225	19753	" - 100	7212
" 200	18885	" - 125	6218
" 175	17927	" - 150	5200
" 150	17032	" - 175	4192
" 125	16058	" - 189	3580
" 100	15102		

¹⁾ E. Hagen u. H. Rubens, Sitzber. Berliner Ak. 1903, I, 416.

²⁾ G. Niccolai, Atti Rend. R. Acc. d. Linc. **16**, 906 (1907).

Es ergibt sich hieraus die vorstehende Kurve (Fig. 99).

O. Berg¹⁾ fand bei seinen Messungen der Thermokraft (siehe Thomson-effekt):

	Θ	Widerstand	Thermokraft
bei	- 69,8°	69,02 · 10 ⁻⁵ Ω	2,416 · 10 ⁻³ Volt
"	- 11,8	92,10	0,668
"	0	96,78	0,300
"	+ 58,3	119,0	1,591
"	+ 80,9	127,5	—
"	+ 102,4	134,8	3,145

M. v. Pirani²⁾ gab Werte für das Verhältnis des Widerstandes zum Widerstand bei 20° C aus folgenden Messungen:

Θ	W	W/W_{20}
1515°	0,232	5,53
1400	0,220	5,25
1295	0,2095	5,0
1150	0,193	4,61
990	0,176	4,20
815	0,154	3,68
515	0,108	2,58
20	0,0419	1
77	0,0509	1,215

Tabelle für reines Platin:

Θ	W/W_{20}	Θ	W/W_{20}
0°	0,94	900°	3,95
100	1,28	1000	4,25
200	1,62	1100	4,52
300	1,96	1200	4,77
400	2,30	1300	5,01
500	2,64	1400	5,25
600	2,98	1500	5,48
700	3,32	1600	5,70
800	3,65		

Der Draht hatte 0,3 mm Durchmesser, spez. Widerstand war 0,107, der Temperaturkoeffizient 0,380% zwischen 0 und 100°.

O. M. Corbino³⁾ machte einige Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen und erhielt in willkürlichen Einheiten:

Θ	Widerstand
510°	215
740	219
956	225
1210	233
1525	244

W. Meissner⁴⁾ gab für reinstes Platin folgende Zusammenstellung seiner Meßresultate:

$$D_m = 0,2020 \text{ cm}; \quad L_m = 6,27_0 \text{ cm}; \quad R_0 = 1,911 \cdot 10^{-3} \Omega.$$

$$\rho_0 = 9,81 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}; \quad \rho_{18} = 10,51 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}; \quad \alpha_0 = 10,19 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1};$$

$$\alpha_{18} = 9,52 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

¹⁾ O. Berg, Ann. d. Phys. **32**, 516 (1910).

²⁾ M. v. Pirani, Verhandl. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 301 (1910).

³⁾ O. M. Corbino, Atti Rend. R. Acc. d. Linc. **22**, 689 (1913).

⁴⁾ W. Meissner, Ann. d. Phys. **47**, 1038 (1915).

$$\lambda_0 = 0,699 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} = 0,167 \text{ g-Cal. cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1} \text{ sec}^{-1};$$

$$\lambda_{18} = 0,701 \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}.$$

T	r	$10^8 \cdot \frac{\lambda}{\alpha}$	$18^8 \cdot \frac{\lambda}{\alpha}$	$\frac{\lambda}{\alpha} : \frac{\lambda_0}{\alpha_0}$
373,8	1,396	3,88	972	1,417
294,2	1,084	3,96	746	1,085
273,1	1	3,98	686	1
91,4	0,250	4,31	186	0,272
20,7	0,0063 ₁	0,80	22,5	0,032 ₈

D = mittlerer Durchmesser des Stäbchens.

L^m = mittlere Entfernung der Stromzuführungsscheiben.

R_0 = Widerstand des Stäbchens zwischen den Stromzuführungsscheiben bei $\theta = 0$.

ϱ_0, ϱ_{18} = spezifischer elektrischer Widerstand bei $\theta = 0$ und 18° .

α_0, α_{18} = elektrische Leitfähigkeit bei $\theta = 0$ und 18° .

λ_0, λ_{18} = thermische Leitfähigkeit bei $\theta = 0$ und 18° .

$r = R/R_0 = \alpha_0/\alpha =$ Widerstand zwischen den Stromzuführungsscheiben auf den Wert 1 bei 0° C bezogen.

T = absolute Temperatur.

Geringe Abweichungen bei Temperatur über 1000° erhielten L. Holborn und W. Wien.¹⁾ Die nebenstehende Kurve zeigt die Widerstände an reinem Platin. Bei 1000° stimmten 2 Messungen an verschiedenen Drähten noch überein, wichen aber darüber hinaus schon etwas ab.

Für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur gilt die Formel von H. L. Callendar:²⁾

$$R = 0,03771 T^{1/2} + 0,002520 T - 0,2450.$$

Messungen von L. Holborn³⁾ ergaben, daß diese über 0° allgemein gültige Formel erheblich unter dem Nullpunkt der Celsiusskala zu niedrige Werte ergibt und daß z. B. bei -190° diese Abweichung 2° beträgt. Bei $-23,5^\circ$ sind nach P. Chappuis und J. A. Harker⁴⁾ noch keine Abweichungen zu beobachten. J. Dewar⁵⁾ und namentlich H. Kamerlingh-Onnes und J. Clay⁶⁾ bestätigten dies. Später fand dann F. Henning,⁷⁾ daß die Callendarsche Formel bis herab zu -40° richtig ist, daß bei -78° (Temperatur der festen Kohlensäure) bereits eine um $0,08^\circ$ zu niedrige Temperatur sich

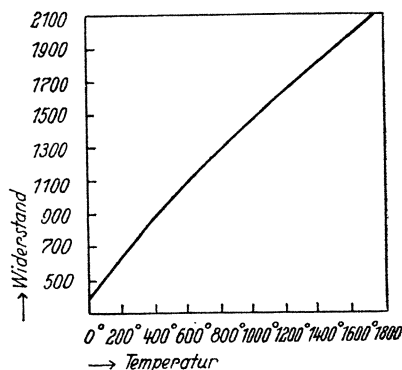


Fig. 100. Nach L. Holborn u. W. Wien.

bei -78° (Temperatur der festen Kohlensäure) bereits eine um $0,08^\circ$ zu niedrige Temperatur sich

¹⁾ L. Holborn u. W. Wien, Ann. d. Phys. **56**, 384 (1895).

²⁾ H. L. Callendar, Philos. Trans. Roy. Ac. London **178**, 194 (1878).

³⁾ L. Holborn, Ann. d. Phys. **6**, 242 (1901).

⁴⁾ P. Chappuis u. J. A. Harker, Trav. Mém. du Bur. intern. **12**, (1901).

⁵⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **73**, 250 (1904).

⁶⁾ H. Kamerlingh-Onnes u. J. Clay, Leiden Commun. Nr. 95c, 1906.

⁷⁾ F. Henning, Ann. d. Phys. **40**, 636 (1913).

ergibt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft beträgt diese Abweichung bereits 2° . F. Henning hat die Widerstandsverhältnisse $R = r/r_0$ in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Platinthermometer von $80-280^{\circ} T$ festgelegt. Je mehr die für $100^{\circ} \Theta$ gültigen Widerstandsverhältnisse R und also die mittleren Temperaturkoeffizienten α verschiedener Platinthermometer untereinander abweichen, um so mehr unterscheiden sich die Größen R bei tiefen Temperaturen ebenfalls. F. Henning arbeitete eine Methode aus, um nach genauer Eichung eines Platinthermometers, eine Widerstandstabelle für jedes bei nur einer Temperatur damit verglichene andere Thermometer aufzustellen.

Nach einer Zusammenstellung von L. Holborn¹⁾ ist der mittlere Widerstandskoeffizient $\alpha_{0,100} \cdot 10^5$ an reinem Platin zwischen 0 und 100° nach neueren Messungen:

$\alpha_{0,100} \times 10^5$		
367	nach	J. Dewar und J. A. Fleming ²⁾
388	„	L. Holborn und A. Day ³⁾
384	„	W. Jaeger und H. Diesselhorst ⁴⁾
392	„	F. Henning ⁵⁾
387	„	P. W. Bridgman ⁶⁾
392	„	L. Holborn ⁷⁾

Bei seinen Untersuchungen über die Änderung des Widerstandes R_0 (Widerstand bei 0°) und des Temperaturkoeffizienten $\alpha_{0,100}$ fand L. Holborn⁸⁾ für einen 0,1 mm dicken Draht, der zwischen den einzelnen Messungen bei 0 und 100° jedesmal $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf einer Temperatur Θ glühte, die aus Strom und Spannung berechnet wurde:

Θ	R_0	100 $\alpha_{0,100}$
—	6,3850	0,38556
780 ^o	6,2908	0,39155
1140	6,3093	0,39144
1300	6,3976	0,39119
1500	6,7133	0,39070

Man sieht daraus, daß bei Temperaturen über 1000° der Wert R_0 steigt. Auch andere Versuchsreihen zeigten diese gleichen Alterserscheinungen:

Θ	R_0	100 $\alpha_{1,00}$
—	13,4121	0,39123
700 ^o	13,3680	0,39266
700	13,3685	0,39262
1100	13,3930	0,39213
920	13,3926	—
900	13,3944	0,39215
830	13,3943	0,39215

¹⁾ L. Holborn, ebenda **59**, 146 (1919).

²⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. **36**, 271 (1893). — J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. **66**, 50 (1900).

³⁾ L. Holborn u. A. Day, Sitzber. Berliner Ak. 1899, 691.

⁴⁾ W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wissensch. Abhandl. d. Phys.-Techn. R.A. **3**, 269 (1900).

⁵⁾ F. Henning, Ztschr. f. Instrumentenkde. 1914, 116.

⁶⁾ P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Sc. **3**, 10 (1917).

⁷⁾ L. Holborn, Ann. d. Phys. **59**, 146 (1919).

⁸⁾ Derselbe, ebenda.

Θ	R_0	100 $\alpha_{1,00}$
—	5,9839	0,39150
730°	5,9812	0,39172
920	5,9815	0,39171
1100	5,9843	0,39144
970	5,9841	0,39146
970	5,9841	0,39146

Bei diesen zwei Versuchsreihen wurden die Widerstände auf den Glüh-temperaturen Θ , die den einzelnen Messungen von R_0 und α vorangingen, mehrere Stunden gehalten. Die Temperatur von 1100° beeinflusst die Werte von R_0 und α schon umgekehrt, als die Temperatur von 900°. Als höchsten Fixpunkt wird man also für Platinthermometer noch den Schmelzpunkt des Silbers verwenden können.

Für das Verhältnis R/R_0 bei einigen Temperaturen fand L. Holborn (Anlaßtemperatur 800°):

Θ	R/R_0
— 192°	0,2060
— 78	0,6860
+ 100	1,3920
+ 200	1,7724
+ 300	2,1412
+ 300	2,4984
+ 500	2,844

Für den mittleren Widerstandskoeffizienten 100 α fand er:

Θ	100 α
— 135°	0,4211
— 39	0,4026
+ 50	0,3920
+ 150	0,3804
+ 250	0,3688
+ 350	0,3572
+ 450	0,3456

Platin, das zu den Metallen mit kleinstem Widerstandsverhältnis gehört (klein bei Pt, Pd; groß bei Fe, Ni) ist dadurch charakterisiert, daß das Widerstandsverhältnis mit wachsender Temperatur verzögert ansteigt. Rhodium gehört nach dieser Eigenschaft zu den Metallen mit großem Widerstandsverhältnis und fällt dadurch aus der Reihe der Platinmetalle heraus. Bezieht man das Verhältnis nicht auf R_0 , sondern z. B. auf R_{-192} , so erhält man die folgenden Werte (Anlaßtemperatur 800°):

Θ	R/R_{-192}
— 78°	3,330
0	4,854
+ 100	6,757
+ 200	8,604
+ 300	10,39
+ 400	12,13
+ 500	13,81

E. Grüneisen¹⁾ hat für die Leitfähigkeit einatomiger Metalle bei tiefen Temperaturen die Beziehung abgeleitet: $\omega \sim T \cdot F \left(\frac{T}{\Theta} \right) \cdot \frac{C_p}{C_v}$, worin Θ die charakteristische Temperatur des Metalles nach der Debye'schen Theorie der

¹⁾ E. Grüneisen, Ber. Dtsch. Phys. Ges. 1918, 36.

Atomwärme bedeutet und F die Form der Debye'schen Atomwärmefunktion¹⁾ besitzen soll.

Später hat dann E. Grüneisen²⁾ die Beziehung zwischen Elektrizitätsleitung und tiefen Temperaturen ergänzt und eine abgeänderte Widerstandsformel aufgestellt:

$$\omega \sim T \cdot F\left(\frac{T}{\Theta_2}\right) \cdot [1 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2].$$

Von den drei Konstanten kommt Θ_2 nur in tiefer Temperatur zur Geltung, weil F in hoher Temperatur konstant wird; α_1 und α_2 kommen hauptsächlich bei hoher Temperatur zur Geltung. In der folgenden Tabelle für Platin ist das Verhältnis r des Widerstandes bei der absoluten Temperatur T zum Widerstand beim Eispunkt ($273,1^\circ$) nach obiger Formel berechnet und mit den von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werten dieses Verhältnisses verglichen. Die beobachteten Werte sind nach der Nernst'schen Regel,³⁾ die konstanten Zusatzwiderstand voraussetzt, auf reines Material umgerechnet.

$$\Theta_2 = 230; \quad \alpha_1 = + 0,0003; \quad \alpha_2 = - 0,0000004.$$

T	$\frac{r - 0,002}{1 - 0,002}$	$\frac{r - 0,0033}{1 - 0,0033}$	$\frac{r - 0,002}{1 - 0,002}$	$\frac{r - 0,0101}{1 - 0,0101}$	r berechnet
	Henning	Henning	Meissner	Kamerlingh-Onnes u. Clay	
14,2				0,00063	0,00094
17,9				0,00236	0,00239
20,3	0,0041			0,0041	0,00392
20,7			0,00432		0,00421
56,5				0,1012	0,1020
68,4				0,1512	0,1513
90,1	0,2438				0,2448
90,3				0,2452	0,2457
91,4			0,2485		0,2505
197,1	0,6934				0,6934
273,1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
373,1		1,3927			1,3941
373,8			1,3968		1,3968
473,1		1,7738			1,7739
573,1		2,1431			2,1326
673,1		2,5008			zu
773,1		2,8466			klein

In Fig. 101 ist in der Kurve das berechnete Korrektionsglied:

$$[1 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2]$$

als Funktion von T eingezeichnet. Die Kreuze und Kreise entsprechen den Beobachtungen und zwar den Quotienten aus den beobachteten und auf reines Material korrigierten Widerständen und den Ausdrücken konst. $T \cdot F\left(\frac{T}{\Theta_2}\right)$. Dabei ist konst. so gewählt, daß für $T = 273,1^\circ$ Rechnung und Beobachtung zusammenfallen.

¹⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789 (1912).

²⁾ E. Grüneisen, Phys. Ztschr. **19**, 382 (1918).

³⁾ W. Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 395 (1911).

Nach E. Grüneisen ist bei Platin die Darstellung der Beobachtungen in hoher Temperatur (über 200° C) nicht mehr ausreichend, obgleich der Korrektionsfaktor sich nur um einige Prozent von der Einheit entfernt. Dies

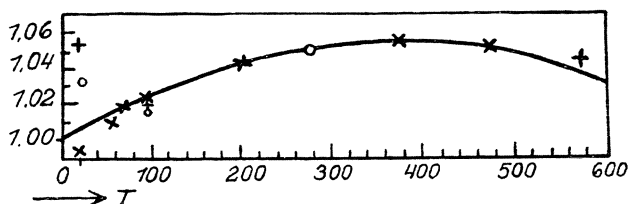


Fig. 101. Widerstandsänderung des Platins bei verschiedenen Temperaturen nach den Berechnungen von E. Grüneisen.

- Messungen von W. Meißner.
- × " " K. Kamerlingh-Onnes und J. Clay.
- + " " F. Henning.

hängt mit dem anderen Charakter der Widerstandsänderung des Platins in hoher Temperatur zusammen, der im negativen Koeffizienten α_2 zum Ausdruck kommt.

Versuche, um die Frage zu klären, ob tatsächlich beim absoluten Nullpunkt der Widerstand gleich 0 wird oder nahezu 0 erreicht, die dann später am Quecksilber gelöst wurde, ergab nach Untersuchungen von H. Kamerlingh-Onnes:¹)

Absolute Temperatur	$\frac{W_t}{W_0}$
273,09	1,0000
20,2	0,0171
14,2	0,0135
4,3	0,0119
2,3	0,0119
1,5	0,0119

W_t = gemessener Widerstand,
 W_0 = Widerstand bei 0° C.

also die überraschende Tatsache eines geringen, aber sehr konstanten Widerstandes (Erklärung durch Verunreinigungen von H. Kamerlingh-Onnes).¹) u. ²)

Vgl. hierüber auch die wertvolle Zusammenstellung von C. A. Crommelin.³)

Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit reiner Metalle ist um so höher, je reiner das Metall ist. Zur Erreichung der größten Höhe ist eine sorgfältige mechanische Behandlung des Metalles notwendig. Durch mechanische Beanspruchung nimmt der Temperaturkoeffizient ab. O. Fleussner⁴) stellte Versuche mit einem 0,1 mm dicken Draht an, der 1 m lang war.

¹) H. Kamerlingh-Onnes, Versl. Kongl. Akad. 1911, Nr. 119.

²) Derselbe, ebenda Nr. 120b.

³) C. A. Crommelin, Phys. Ztschr. 21, 274 (1920).

⁴) O. Fleussner, Ztschr. f. Physik 21, 166 (1924).

Untersucht wurde zwischen 100 und 0° und das Verhältnis des $R_{100}:R_0$ des Untersuchungsdrahtes und Vergleichdrahtes $\frac{\text{Vergleichsdraht}}{\text{Untersuchungsdraht}}$ ermittelt und in untenstehender Kurve für 5 Versuchsreihen graphisch wiedergegeben. Auf der Abszisse ist die Belastung in Gramm, auf der Ordinate der Temperaturkoeffizient als $\frac{\text{Vergleichsdraht}}{\text{Untersuchungsdraht}}$ aufgetragen. Die Änderungen sind sehr geringfügig. Durch bloße Belastung durch Zug, bei dem die mechanische Beanspruchung im wesentlichen aus einer Gleitung besteht, kann also keine nennenswerte Änderung hervorgerufen werden.

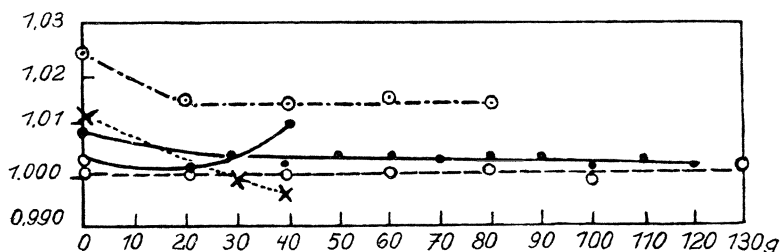


Fig. 102. Veränderung des Temperaturkoeffizienten mit mechanischer Beanspruchung nach O. Fleussner.

In neuester Zeit haben F. Henning und W. Heuse¹⁾ neue Messungen über die Gültigkeit der quadratischen Beziehung (nach H. L. Callendar) zwischen dem Widerstand des Platins und der Temperatur unter 0° ausgeführt. Die Abhängigkeit zwischen 0 und -193° des Widerstandes von der Temperatur läßt sich durch die empirische Gleichung 4. Grades ausdrücken:

$$R/R_0 = 1 + at + bt^2 + ct^4.$$

Der Widerstand R_0 bezieht sich auf die Temperatur schmelzenden Eises. Die drei individuellen Konstanten dieser Gleichung werden durch Bestimmung des R/R_0 am Erstarrungspunkt des Quecksilbers ($t = -38,37^{\circ}$), am normalen Sublimationspunkt der Kohlensäure ($t = -78,51^{\circ}$) und am normalen Siedepunkt des Sauerstoffes ($t = -183,00^{\circ}$) bestimmt. Bei reinem Platin kann der Faktor $c = 0,000508065$ gesetzt werden, so daß zur Ermittlung der beiden Konstanten a und b die Eichung nur an zwei Fixpunkten vorgenommen werden muß.

Für ihr Platinwiderstandsthermometer fanden F. Henning und W. Heuse die Werte in obiger Gleichung:

$$R/R_0 = 1 + 0,396952 \left(\frac{t}{100} \right) - 0,0064408 \left(\frac{t}{100} \right)^2 - 0,000508065 \left(\frac{t}{100} \right)^4.$$

Nachstehende Tabelle enthält den Vergleich der gefundenen Werte mit denen nach dieser Gleichung berechneten:

¹⁾ F. Henning u. W. Heuse, Ztschr. f. Physik **23**, 95 (1924).

θ	R_t/R_0	
	beobachtet	berechnet
- 21,73°	0,91345	0,91344
- 27,46	0,89048	0,89051
- 34,38	0,86278	0,86276
- 34,73	0,86162	0,86136
- 39,29	0,84287	0,84303
- 50,24	0,79884	0,79891
- 51,79	0,79203	0,79193
- 52,09	0,79118	0,79144
- 52,53	0,78977	0,78967
- 82,14	0,66938	0,66937
- 83,92	0,66222	0,66209
- 95,95	0,61271	0,61276
- 100,66	0,59331	0,59338
- 103,47	0,58177	0,58180
- 104,18	0,57891	0,57886
- 109,50	0,55683	0,55688
- 121,84	0,50577	0,50567
- 132,46	0,46164	0,46133
- 148,33	0,39471	0,39457
- 148,99	0,39172	0,39178
- 149,93	0,38770	0,38780
- 182,98	0,24638	0,24640
- 183,00	0,24629	0,24631
- 183,03	0,24611	0,24618
- 193,19	0,20220	0,20201
- 193,49	0,20075	0,20070

R. Suhrmann¹⁾ hat die Änderung des Widerstandes bei 400—1000° von im Vakuum geglühten Platinfolien unter Beachtung der beim Glühen auftretenden Strukturänderung durch vorheriges lang andauerndes Erhitzen der Folie in Wasserstoff und durch Beobachtung des Strahlungsvermögens und der lichtelektrischen Empfindlichkeit während der einzelnen Entgasungszustände untersucht. Der Widerstand nimmt mit der Entgasung zu, überschreitet ein Maximum und vermindert sich dann wieder. 8,5% der Zunahme sind auf Entgasung, 3,2% möglicherweise auf Strukturänderung, die spätere Verminderung um 2,5% sicher auf Strukturänderung zurückzuführen. Die prozentuale Widerstandszunahme bei verschiedenen Temperaturen verringert sich fast linear mit ansteigender Temperatur und wird von etwa 1000° an konstant. Die Deutung sucht R. Suhrmann in einer direkten und

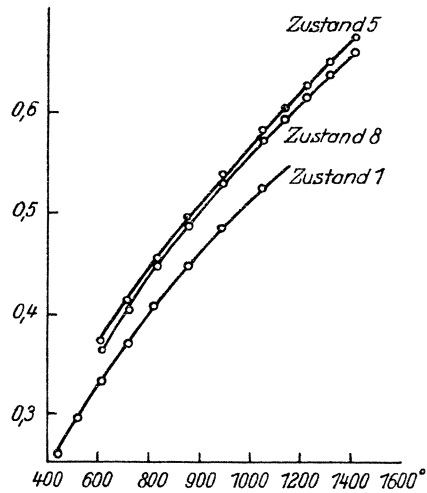


Fig. 103. Widerstand als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Entgasungszuständen. Nach R. Suhrmann.

¹⁾ R. Suhrmann, Ztschr. f. Physik 19, 1 (1923). Nach gemeinsam mit R. Fleischer ausgeführten Untersuchungen.

einer indirekten Gaswirkung, da das Entfernen der ins Raumgitter eingedrungenen Gasteilchen eine Verringerung des Leitvermögens bewirken muß, denn die Zahl der dissoziierten Elektronen nimmt hierdurch ab. Die spätere Entfernung des in den Lücken befindlichen Wasserstoffes hat dann eine Steigerung des Leitvermögens zur Folge, da sich nun die Platinteilchen enger aneinander lagern können.

Vorstehende Kurve (Fig. 103) gibt den Widerstand (Ordinate in Ohm) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen experimentell herbeigeführten Entgasungszuständen wieder.

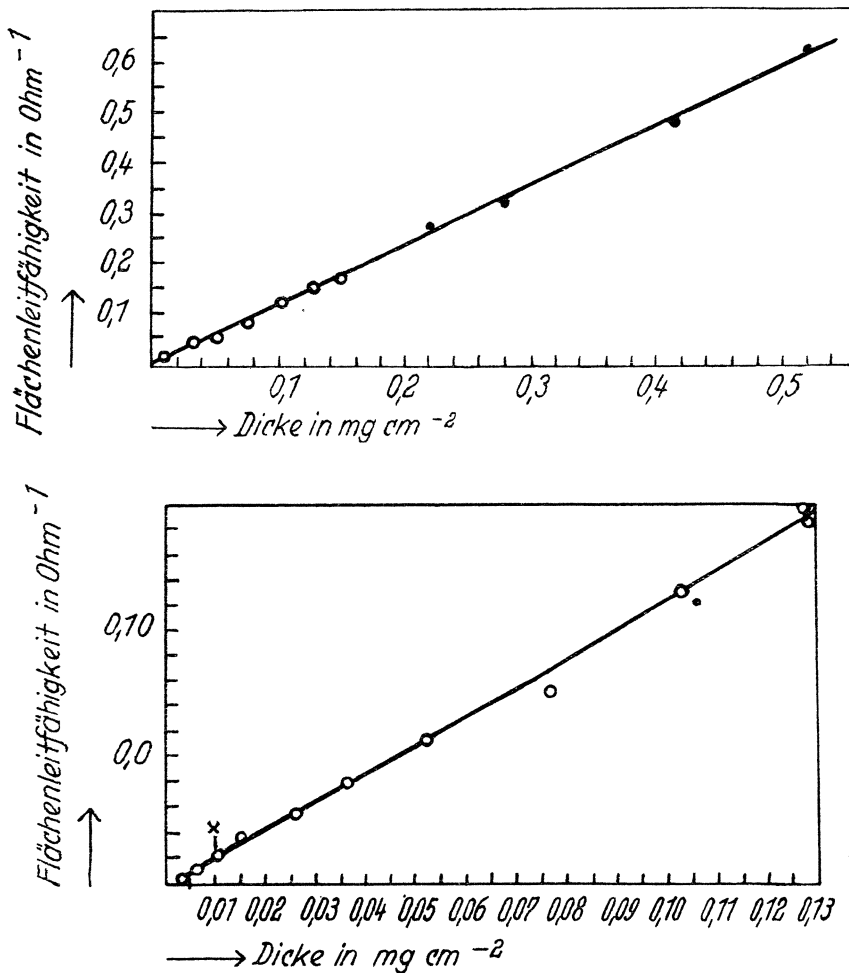


Fig. 104 u. 105. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Schichtdicke nach A. Riede.

Den spezifischen Widerstand dünner Platinschichten hat J. Patterson¹⁾ gemessen und gefunden, daß von $7 \mu\mu$ abwärts der spezifische Widerstand rapide wächst.

¹⁾ J. Patterson, Cambridge Proc. 9, 118 (1901).

Die zwei vorstehenden Kurven Fig. 104 u. Fig. 105 geben die Resultate wieder, die A. Riede¹⁾ bei Messungen der galvanischen Leitfähigkeit dünner Platinschichten anstellte, die durch Kathodenzerstäubung gewonnen worden waren. Die Messungen an den Spiegeln, für deren Dicke der mit der Wage gefundene Wert direkt eingesetzt wurde, sind durch Vollkreise bezeichnet; war die Dicke aus der Bestäubungszeit berechnet, so sind Hohlkreise eingetragen. Die erhaltenen Werte blieben mit der Zeit gut konstant, nur bei dünneren Schichten machte sich eine Widerstandsabnahme bemerkbar, die durch Erwärmen beschleunigt wurde. Der Grund dafür, daß dies bei den dickeren Schichten nicht der Fall war, dürfte nach A. Riede darin zu suchen sein, daß diese bei der Herstellung schon genügend heiß wurden. Fig. 105 gibt die Ergebnisse an den dünnen Schichten bei vergrößertem Maßstabe wieder. Der Knick bei 0,01 mg dürfte seinen Grund in mangelnder Planparallelität der Schicht haben. Man kann die gemessenen Werte als Summe zweier Leitfähigkeiten auffassen, die beide linear von der Dicke abhängen. Während aber die eine schon bei sehr kleinen Dicken beginnt, wird die andere erst bei größeren (etwa 50 $\mu\mu$) von Null verschieden.

Aus den Kurven ergibt sich die Gleichung:

$$L_{Pt} = (1,07 x - 0,0005) + (0,13 x - 0,0085),$$

worin L die Leitfähigkeit in Ohm^{-1} und x die Dicke in mg/cm^{-2} ist. Keine der Klammern kann negativ werden. Jeder sich ergebende negative Wert ist gleich Null zu setzen.

A. Riede führte also diesen Abfall darauf zurück, daß die Schichten unterhalb 7 $\mu\mu$ Dicke nicht genügend planparallel sind. B. Pogány²⁾ hat J. Pattersons Werte bestätigt gefunden; er erhielt:

Schichtdicke	Widerstand	Widerstand \times Dicke
1,0 $\mu\mu$	∞	∞
0,9	540000 Ohm	48000 Ohm
1,2	40000	48000
1,9	9280	17620
2,2	7790	17120
2,6	5472	14200
2,7	4500	12180
4,0	2044	8170
4,9	1139	5580
6,1	378	2310
6,6	239	1580
7,0	147,8	1034
11,7	92,0	1078
16,9	76,1	1280
26,1	40,7	1665

In nachstehender Fig. 106 ist die Größe der letzten Spalte der Tabelle, die dem spezifischen Widerstand proportional ist, als Funktion der Schichtdicke dargestellt.

An durch Kathodenzerstäubung erzeugten dünnen Metallschichten, die nach der Niederschlagung im Vakuum gehalten worden waren, zeigten die ge-

¹⁾ A. Riede, Ann. d. Phys. **45**, 881 (1914).

²⁾ B. Pogány, Ann. d. Phys. **49**, 538 (1916).

alterten stets eine Abnahme des Widerstandes sowohl in Luft als auch in Wasserstoff nach den Untersuchungen von E. W. Hobbs.¹⁾

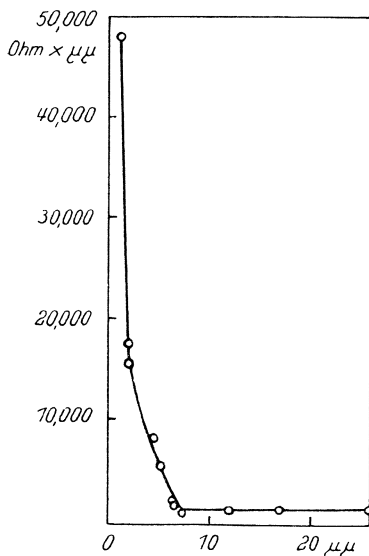


Fig. 106. Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes dünner Platinschichten von der Schichtdicke nach B. Pogány.

Vgl. über die Leitfähigkeit u. a.: C. W. Siemens,²⁾ R. Bennoit,³⁾ T. S. Humpidge,⁴⁾ L. Cailletet und E. Colardeau,⁵⁾ H. Le Chatelier,⁶⁾ J. Dewar und J. A. Fleming,⁷⁾ Dickson,⁸⁾ W. Jaeger und K. Diesselhorst,⁹⁾ J. Koenigsberger und O. Reichenheim,¹⁰⁾ J. Langmuir,¹¹⁾ L. Gürtler,¹²⁾ Th. Burger,¹³⁾ C. W. Waidner und G. K. Burgess,¹⁴⁾ W. Nernst,¹⁵⁾ A. Deckert.¹⁶⁾

Beeinflussung des elektrischen Widerstandes durch Druck, Zug, Torsion usw. Nach den Untersuchungen von G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm¹⁷⁾ erfährt der Widerstand bei allen untersuchten Metallen beim Übergang hart gezogener Drähte in weichgeglühte (erhitzte) Drähte eine Abnahme. Hart gezogene Metalldrähte leiten daher schlechter als ausgeglühte. Diese Änderung ist beim Platin verhältnismäßig geringfügig:

	Elektr. Widerst. reduziert auf 0°
Pt hart	0,98150
mit 20 Amp. geglüht, weich	0,97555
	<hr/> Abnahme 0,00595

Sie beträgt 0,61% gegenüber: 2,22 Al, 8,61 Ag, 0,26 Au, 2,14 Platin-Iridium und ist fast gleich der des Kupfers 0,63%.

Vorher waren über das Verhalten der Metalle unter Einfluß von Druck und Ziehen des Drahtes hart oder kalt verschiedene Ansichten geäußert worden;

- ¹⁾ E. W. Hobbs, *Phil. Mag.* **32**, 141 (1916).
- ²⁾ C. W. Siemens, *Proc. Roy. Soc.* 1871.
- ³⁾ R. Bennoit, *C. R.* **76**, 342 (1873).
- ⁴⁾ T. S. Humpidge, *Proc. Roy. Soc.* **39**, 16 (1885).
- ⁵⁾ L. Cailletet u. E. Colardeau, *Journ. chim. phys.* **7**, 289 (1884).
- ⁶⁾ H. Le Chatelier, *C. R.* **111**, 414 (1890).
- ⁷⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, *Phil. Mag.* **36**, 271 (1893).
- ⁸⁾ Dickson, ebenda **44**, 445 (1897).
- ⁹⁾ W. Jaeger u. K. Diesselhorst, *Sitzber. Berliner Ak.* 1899, 719; *Abhandl. Phys.-Techn. R.A.* **3**, 269 (1900).
- ¹⁰⁾ J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, *Phys. Ztschr.* **7**, 570 (1906).
- ¹¹⁾ J. Langmuir, *Am. Journ. Chem. Soc.* **28**, 1374 (1906).
- ¹²⁾ L. Gürtler, *Z. anorg. Chem.* **51**, 427 (1906).
- ¹³⁾ Th. Burger, *Phys. Ztschr.* **7**, 775 (1906).
- ¹⁴⁾ C. W. Waidner u. G. K. Burgess, *Bull. Bur. Standard* **6**, 149 (1903).
- ¹⁵⁾ W. Nernst, *Sitzber. Berliner Ak.* 1911, 306.
- ¹⁶⁾ A. Deckert, *Elektrotech. Ztschr.* **18**, 91 (1912).
- ¹⁷⁾ G. W. A. Kahlbaum u. E. Sturm, *Z. anorg. Chem.* **46**, 290 (1905).

vgl. die Arbeiten von S. Lussana¹⁾ und E. Lisell,²⁾ die wohl nach G. W. A. Kahlbaum und E. Sturm in erster Linie auf Verschiedenheit des Metalles und der Methoden zurückzuführen sind. Die Abnahme des Widerstandes haben beide gefunden. Aus diesen Änderungen, sowie aus den bei den verschiedenen Metallen gefundenen Änderungen der Dichten (vgl. S. 1012) schlossen beide Forscher auf eine durch äußere mechanische Einwirkung veranlaßte Änderung des molekularen Aufbaues der Stoffe, der allem Anscheine nach zu allotropen Modifikationen führt.

P. Cohn³⁾ erhitzte Platindraht durch längere Zeit auf einzelne Temperaturen und untersuchte in verschiedenen Zwischenräumen den Widerstand. Einige Zahlen aus seinen Tabellen ergeben:

1. Langsam gezogener (3 mm in 1 Sek.) Draht.

a) $\theta = 15^\circ$.

t in Min.	W	t in Min.	W
45	1,	31807	0,99953
95	0,999915	36507	0,99953
400	0,999825	71147	0,999525
2977	0,999665		
8788	0,999595		

b) $\theta = 60^\circ$.

t in Min.	W	t in Min.	W
	1,		
1	1,	357	0,999785
10	0,999995	920	0,99968
100	0,99987	1440	0,999625

c) $\theta = 100^\circ$.

t in Min.	W	t in Min.	W
	1,		
1	0,99993	80	0,99941
4,5	0,99981	400	0,999015
20	0,999625	910	0,998735
40	0,999825	1440	0,998545

d) $\theta = 140^\circ$.

t in Min.	W	t in Min.	W
	1,		
1	0,999585	80	0,99810
5	0,999225	130	0,99781
13	0,998955	400	0,99699
50	0,998375	1180	0,99610

e) $\theta = 180^\circ$.

t in Min.	W	t in Min.	W
	1,		
1	0,99876	270	0,99386
4	0,998005	540	0,993165
13	0,99705	1140	0,992528
30	0,996205	1690	0,992185
70	0,995305	3080	0,99178
170	0,994335		

¹⁾ S. Lussana, Nuovo Cim. **10**, 73 (1899).

²⁾ E. Lisell, Öfv. Kongl. Vetens. Ac. Förh. 1898, 697.

³⁾ P. Cohn, Ann. d. Phys. **41**, 83 (1890).

2. Schnell gezogen (etwa 5 cm in 1 Sek.).

a) $\theta = 15^\circ$.

t in Min.	W	t in Min.	W
35	1,	4326	0,99952
70	0,99990	35080	0,99942
220	0,999745	69514	0,999375

b) $\theta = 180^\circ$.

t in Min.	W	t in Min.	W
1	1,	170	0,99376
4	0,997825	270	0,993235
13	0,996745	810	0,992155
30	0,995825	1350	0,99174
70	0,99480		

Der Ausgangswiderstand bei 15° wurde bei diesen Versuchen als Einheitswert des Widerstandes angenommen.

In nachstehender Kurve wurde als Abszisse $\log t$ und als Ordinate die zugehörigen Widerstandswerte eingetragen. Man sieht, daß länger anhaltender

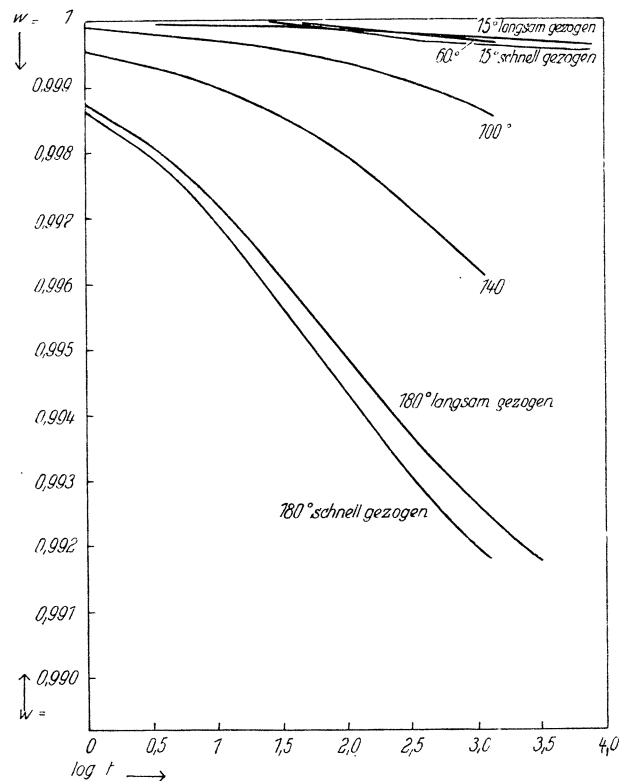


Fig. 107. Widerstandsänderung mit der Zeit nach P. Cohn.

Temperatureinfluß den Widerstand herabsetzt, die Leitfähigkeit erhöht und daß schnell gezogener Draht kleineren Widerstand hat, als langsam gezogener,

welcher Unterschied sich namentlich bei länger anhaltender Einwirkung erhöht, so daß z. B. die Widerstandsänderung gegenüber dem Ausgangsmaterial bei 180° bei rasch gezogenem Draht nach 1350 Minuten schon die gleiche ist, als bei langsam gezogenem Draht bei 3080 Minuten. Im allgemeinen schloß P. Cohn aus seinen Versuchen, daß sich die Widerstandsänderungen um so schneller vollziehen, je höher die Erhitzungstemperatur ist, daß also mit steigender Temperatur die Gesamtänderung zunimmt. Änderungen in der Ziehgeschwindigkeit bringen keine Änderungen in der Kurvenform mit sich, wohl aber äußert sich bei Pt die Ziehgeschwindigkeit dahin, daß ihre Vergrößerung eine Vergrößerung der Widerstandsänderung um etwa $\frac{1}{10}$ hervorruft. Die Beschleunigung der Änderung ist beim Silber größer, als beim Platin.

S. Lussana¹⁾ fand für die Abnahme des Widerstandes W unter steigendem Drucke p für einen Draht mit 0,48 mm Durchmesser bei 23° θ .

p in Atm.	W in Ohm
1	5,94565
100	5,94422
190	5,94295
300	5,94180
390	5,94093
500	5,94016
595	5,93964
680	5,93920
750	5,93886

Formeln für die Abhängigkeit des Widerstandes vom Druck gab ebenfalls S. Lussana²⁾ und A. Lafay.³⁾

Das Verhältnis von Widerstand / Ausdehnung untersuchte u. a. E. L. Nichols.⁴⁾

Für die Abhängigkeit des Widerstandes vom Elastizitätsmodul gab M. Ascoli⁵⁾ Werte für 2 Drähte an. Als Einheit ist der Widerstand W beim Elastizitätsmodul $M = 1,00000$ angenommen.

Draht I. Durchmesser 0,0415 cm; Widerstand ohne Änderung = 1,745 Ohm; L = Länge des Drahtes beim Beginn 89,564 cm.

L in cm	W	M
89,564	1,00000	1,00000
89,572	0,99991	0,99915
89,680	0,99871	1,00394
89,711	0,99836	1,00558
89,738	0,99806	1,00626
89,769	0,99772	1,00756
89,777	0,99763	1,00773
89,840	0,99693	1,01007
89,747	0,99796	1,01077
89,493	1,00079	1,01416
89,487	1,00086	1,01538
89,514	1,00056	1,01591

¹⁾ S. Lussana, N. Cimento **10**, 77 (1899).

²⁾ Derselbe, ebenda **5**, 307 (1903).

³⁾ A. Lafay, Ann. chim. phys. **19**, 290 (1910).

⁴⁾ E. L. Nichols, Phil. Mag. **13**, 38 (1882).

⁵⁾ M. Ascoli, Memorie Atti d. R. Accad. d. Linc. **4**, 406 (1887).

Draht II. Durchmesser 0,0304; Widerstand = 3,283 Ohm; L = Länge des Drahtes beim Beginn 89,836.

L in cm	W	M
89,836	1,00000	1,00000
89,865	0,99968	1,00023
89,880	0,99951	1,00157
89,923	0,99903	1,00417
89,961	0,99861	1,00524
89,991	0,99828	1,00626
90,117	0,99688	1,00906
90,119	0,99686	1,01113
90,067	0,99744	1,01259
89,957	0,99865	1,01391
89,859	0,99974	1,01499
89,871	0,99961	1,01603
89,909	0,99919	1,01471
89,927	0,99899	1,01495

Elektrischer Widerstand und Magnetismus. Nach K. Bamberger¹⁾ ändert sich der Widerstand des Platins gleich den anderen magnetisch indifferenten Metallen (wie Cu, Al, Ag, Zn, Sn, Pb) im magnetischen Felde nicht. Bei transversaler Magnetisierung im magnetischen Felde ist die Veränderung sehr gering nach L. Grunmach.²⁾ Die Reihe nach fallender Beeinflussung beträgt nach seinen im Verein mit F. Weidert ausgeführten Versuchen: (Wismut), Cadmium, Zink, Silber, Gold, Kupfer, Zinn, Palladium, Blei, Platin und Tantal. Aus den Versuchen ergab sich: für Draht von Heraeus von 0,05 mm Durchmesser von $W = 13,18 \Omega$ bei $20,47^\circ \Theta$:

J (Amp.)	H (Gauss)	Θ	ΔW (Ohm)	W_t (Ohm)	$\frac{\Delta W}{W_t}$
2,81	11,500	23,09	+ 0,0 ₃ 075	13,311	+ 0,0 ₄ 056
8,04	16,210	21,70	+ 0,0 ₃ 138	13,242	+ 0,0 ₄ 104

Darin ist:

J = Erregerstromstärke des Magneten in Ampère.

H = Feldstärke des Magneten in Gauss.

ΔW = Widerstandsänderung infolge der Magnetisierung.

W_t = Widerstand in Ohm im Felde Null, auf die Beobachtungstemperatur Θ umgerechnet.

$\frac{\Delta W}{W_t}$ = Widerstandsänderung in Teilen des Ganzen ausgedrückt.

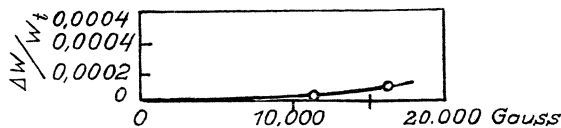


Fig. 108. Widerstandsänderung als Funktion der Feldstärke nach L. Grunmach und F. Weidert.

Die Widerstandsänderung als Funktion der Feldstärke wird durch nebenstehende Kurve dargestellt.

N. Dagostino³⁾ bestimmte an einem Draht vom Durchmesser 0,15 mm bei einem Widerstand von

13,48 Ohm die Veränderung x (x ist der Quotient aus Veränderung im Magnetfeld und dem totalen Widerstand) bei verschiedener Feldstärke H :

¹⁾ K. Bamberger, Widerstandsmessungen im Magnetfelde, Dissertation, Breslau 1901. Nach Beibl. d. Ann. d. Phys. **26**, 612 (1902).

²⁾ L. Grunmach, Ann. d. Phys. **22**, 170 (1907).

³⁾ N. Dagostino, Rend. R. Acc. d. Linc. **17**, 531 (1908).

<i>H</i>	<i>x</i> · 10 ⁶
2400	- 2,5
3690	- 6,1
4840	- 11
6510	- 20

G. Szivessy¹⁾ hat die Widerstandsänderung durch Okklusion von Sauerstoff (vgl. S.1104) festgestellt. Sie ist größer als beim Silber. Drei Drähte wurden untersucht. Bei Draht I (0,1 mm stark) wurde der Ausgangswiderstand nach Glühen durch 14 Stunden bei 2,15 Amp., dann 9 Stunden bei 2 Amp., endlich 12 Stunden bei 2 Amp. bestimmt, wobei sich ein konstanter Grenzwert ergab. 4 stündiges Glühen dieses Drahtes im Sauerstoff bei Dunkelrotglut durch 2 Amp. ergab eine Abnahme von 0,39%, nach weiterem Glühen in O-Strom durch 2,18 Amp. in der Dauer von 5 Stunden ergab sich eine Abnahme bei insgesamt also 4 + 5 = 9 Stunden von 2,30%. Draht II, 0,1 mm stark, wurde wieder bis zu konstantem Widerstand ausgeglüht; 5 stündiges Glühen im Sauerstoffstrom ergab Abnahme von 3,83% (Stärke des Glühens nicht angegeben). Ein III. Draht von gleicher Stärke, aber aus reinem Platin, während I und II käufliches Pt waren, ergab nach 2 stündigem Glühen bei Hellrotglut im O-Strom Steigen des Widerstandes um 2,19%.

Die Einwirkung von Wasserdampf auf die Leitfähigkeit untersuchten L. Holborn und W. Wien.²⁾

Nach den Messungen von L. Holborn und W. Wien²⁾ ruft Wasserstoff namentlich in Gegenwart von Kieselsäure enthaltenden Substanzen dauernde Widerstandsänderungen beim Platin hervor, besonders bei Temperaturen von 850° aufwärts. Bei den nachstehenden Versuchsergebnissen lagen die Platindrähte (etwa 16 cm lang und 0,03 cm stark) in einem nur außen glasierten Porzellanrohr. Die Widerstände wurden stets nach dem völligen Erkalten der Drähte gemessen. Drei verschiedene Platindrähte ergaben:

1. Pt-Draht.

	Widerstand bei 15 °
Zuerst ausgeglüht	0,239 Ohm
Zweimal in Luft bis 1100° erhitzt	0,238
Zweimal im Vakuum bis 1200° erhitzt	0,240
In Wasserstoff bis 1200° erhitzt	0,262
Im Vakuum bis 1200° erhitzt	0,253
Darauf abwechselnd in Luft, Vakuum und Wasserstoff bis 850° erhitzt	0,254
Darauf abwechselnd in Luft, Vakuum und Wasserstoff bis 400° erhitzt	0,257
In Wasserstoff erhitzt und abgekühlt	0,266

2. Pt-Draht.

Ausgeglüht	0,183
In Luft erhitzt bis 1250°	0,182
In Luft erhitzt bis 1200°	0,182
In Wasserstoff erhitzt bis 1250°	0,188
In Wasserstoff erhitzt bis 1250°	0,189

¹⁾ G. Szivessy, Ann. d. Phys. **23**, 970 (1907).

²⁾ L. Holborn u. W. Wien, Ann. d. Phys. **56**, 379 (1895).

3. Draht.

Anfangs	0,247
Mehrere Tage bei Zimmertemperatur in Wasserstoff	0,246
In Wasserstoff bis 1200° erhitzt	0,251
In Wasserstoff bis 1230° erhitzt	0,255

Diese Widerstandsänderung beruht nach L. Holborn und W. Wien auf der Bildung von Platinsilicium, denn beim elektrischen Glühen dieser Drähte in Wasserstoffatmosphäre, wobei die Drähte frei in weiten Glasröhren ausgespannt waren, deren Wandungen auch bei hellster Glut der Drähte nur schwach erwärmt wurden, konnte keine Widerstandsänderung festgestellt werden. Auch der Temperaturkoeffizient, nicht nur der absolute Betrag des Widerstandes, wurde bei den früheren geschilderten Versuchen verändert.

H. Kleine¹⁾ hat die Widerstandsänderung eines Platindrahtes in Abhängigkeit von der Gasbeladung untersucht und gefunden, daß einer Gasabgabe eine Widerstandsabnahme entspricht, Zunahme einer Gasaufnahme. Einer Änderung von $1,10^{-4} \Omega$ entsprechen $2,10^{-2}$ Volumteile. Während einer Gesamtglühdauer von 1200 Minuten nahm der Widerstand um 12% ab. Vorher in Wasserdampf geglühter Draht ergab Widerstandsänderungen, hervorgerufen durch Gasabgabe nur bei starkem Glühen und in entgastem Hochvakuum.

Der **spezifische Widerstand von Platinmohr** beträgt nach F. Streintz²⁾ aus je zwei Bestimmungen bei 10° und -77°:

$$W_t = 0,92 (1 + 0,00145 t) \Omega,$$

also 0,92 bei 0°, während aus der Le Chatelierschen Formel 0,14 für metallisches Platin erfolgt. Platinmohr hat sonach den ungefähr 6fachen Widerstand, als metallisches Pt. Das von F. Streintz verwendete Platinmohr hatte Dichte 11,6.

Thermoelektrische Eigenschaften.

Nach J. Becquerel³⁾ geht an der Berührungsstelle von kaltem mit erwärmtem Platin der Thermostrom vom warmen zum kalten (vgl. u. a. auch F. C. Henrici⁴⁾)

Nach W. Thomson⁵⁾ und Le Roux⁶⁾ entsteht dann, wenn ein Pt-Draht, der durch ein Gewicht gespannt ist, durch eine Lötstelle mit einem ungespannten Draht verbunden wird, ein Thermostrom, der vom ungespannten zum gespannten Draht fließt. Nach (zahlenmäßig nicht veröffentlichten) Unter-

¹⁾ H. Kleine, Ztschr. f. Phys. **33**, 391 (1925).

²⁾ F. Streintz, Ann. d. Phys. **3**, 8 (1900).

³⁾ J. Becquerel, Ann. chim. phys. **23**, 140 (1823).

⁴⁾ F. C. Henrici, Pogg. Ann. **80**, 169 (1850).

⁵⁾ W. Thomson, Phil. Trans. **146**, 711 (1856).

⁶⁾ Le Roux, Ann. chim. phys. **10**, 236 (1867).

suchungen von E. Cohn¹⁾ sind die thermoelektrischen Effekte der Spannung beim Platin zwar kleiner als beim Palladium, aber größer als beim Eisen.

Metalle werden durch allseitigen hydrostatischen Druck thermoelektrisch different gegenüber nicht komprimierten, wobei die entstandene Thermokraft nach E. Wagner²⁾ proportional dem Druck und der Temperaturdifferenz der Lötstellen ist. Bei Platin wurde für die thermoelektrische Kraft e (pro 1 kg/qcm und 1° Temperaturdifferenz der Lötstellen) als Mittelwert von Bestimmungen zwischen 0 und 29,7° der unteren Lötstelle und 98,7—98,8° der oberen Lötstelle bei Drucken bis zu 300 kg/qcm mit:

$$e = + 18,6 \cdot 10^{-12} \text{ Volt}$$

von E. Wagner bestimmt. Der Draht aus chemisch reinem Platin war 0,5 mm stark. Der Strom wird von der thermoelektrischen Kraft in der erwärmten Lötstelle vom nicht gedrückten zum gedrückten Metall getrieben.

Wird nach G. Borelius³⁾ ein weicher Metalldraht z. B. durch Walzen bearbeitet, ändert sich seine Thermokraft zuerst stark, um dann mehr konstant zu werden, ohne dies vollkommen zu erreichen. Hinreichend dünn gewordene Streifen zeigen eine charakteristische Abhängigkeit der Thermokraft von der Dicke. Das von G. Borelius unmittelbar vor dem Kontaktbruch erreichte Maximum bei seinen quantitativen Beobachtungen über Thermokräfte bei der Berührung ungleich warmer Drähte desselben Metalles (Pt von Heraeus), gibt die Thermokraft in der äußersten Oberflächenschicht an. Messungen ergaben:

	θ	Z	e_L	e_o	Bemerkung
Pt	—	—	— 4	+ 13	} Federnde Anlegung
0,2 mm	1050	20	16	8	
	1050	140	21	3	
	—	—	— 4	+ 9	
	1050	20	16	— 11	
	1050	140	21	— 19	

Z = Erhitzungsdauer in Minuten.

e_L = Thermokräfte in der Längsrichtung der Drähte

e_o = Thermokräfte in der Oberflächenschicht gegen das } in Volt.
vollständig bearbeitete Ausgangsmaterial

Die Tabelle umfaßt Mittelwerte zahlreicher Anlegungen.

J. Dewar und J. A. Fleming⁴⁾ fanden für reines Platin und Blei in CGS-Einheiten für 0° und θ° in Graden nach dem Normalplatinthermometer):

¹⁾ E. Cohn, Ann. d. Phys. **6**, 385 (1879).

²⁾ E. Wagner, Ann. d. Phys. **27**, 979 (1908).

³⁾ G. Borelius, Ann. d. Phys. **60**, 381 (1919).

⁴⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. **40**, 106 (1895)

EMK in CGS	Θ°	EMK in CGS	Θ°
-2963	+ 99,9	+ 109	- 6,0
-2537	+ 90,3	+ 153	- 9,8
-2192	+ 81,2	+ 280	- 21,9
-1820	+ 71,0	+ 453	- 38,9
-1467	+ 61,1	+ 498	- 56,7
-1175	+ 51,0	+ 475	- 64,9
- 891	+ 41,7	+ 415	- 80,7
- 885	+ 41,0	+ 352	- 90,2
- 683	+ 33,2	+ 101	-109,3
- 492	+ 25,4	- 415	-135,1
- 476	+ 24,6	-1204	-161,1
- 283	+ 15,6	-1922	-181,0
- 281	+ 15,5	-2469	-192,8
- 205	+ 12,3	-2659	-196,3
- 208	+ 11,6	-3093	-205,6

Gegenüber Kalium fand H. C. Barker¹⁾ folgende Werte für EMK in Mikrovolt, wenn die Temperaturdifferenz Θ ist und die eine Berührungsstelle auf nahezu 0° konstant gehalten worden war:

EMK in Mikrovolt	Θ°	EMK in Mikrovolt	Θ°
840	89,60	490	51,88
820	87,52	480	50,84
810	86,38	470	49,62
800	85,28	460	48,71
790	84,09	450	47,32
780	83,00	440	46,73
770	81,91	430	45,58
760	80,72	420	44,46
750	79,80	410	43,36
740	78,76	400	42,36
730	77,54	390	41,26
720	76,54	380	40,24
710	75,47	370	39,56
700	74,40	360	38,37
690	73,24	350	37,34
680	72,02	340	36,24
670	70,86	330	35,14
660	69,80	320	34,34
650	68,64	310	33,02
640	67,55	300	32,40
630	66,52	270	28,64
620	65,44	260	27,70
610	64,30	200	21,22
600	63,32	170	17,70
590	61,92	160	16,40
580	60,98	150	15,34
560	59,20	130	13,56
550	58,14	120	12,44
540	57,19	100	10,18
530	56,01	90	9,02
520	54,93	80	7,88
510	54,12	70	6,82
500	52,96		

¹⁾ H. C. Barker, Am. Journ. **24**, 159 (1907).

Nachstehende Kurve gibt die Werte graphisch (Fig. 109).

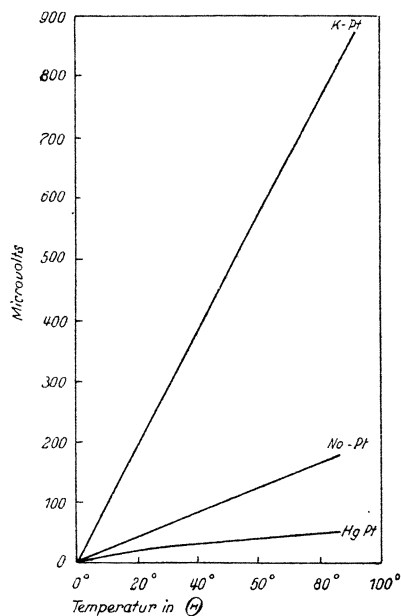


Fig. 109. Thermoelektromotorische Kraft gegen K, Na und Hg nach H. C. Barker.

Den thermoelektrischen Strom zwischen Platin und Natrium untersuchte H. C. Barker¹⁾ in gleicher Weise, wie bei Pt-K.:

EMK in Mikrovolt	Θ°
170	84,24
160	79,29
150	73,60
140	68,14
130	63,46
120	58,29
110	52,79
100	47,85
90	41,51
80	37,32
70	32,16
30	12,64

Vgl. die Kurve Fig. 109.

Gegen Quecksilber ist die EMK nach H. C. Barker¹⁾ in gleicher Weise untersucht, wie bei K und Na:

EMK in Mikrovolt	Θ°
50	84,42
40	58,56
30	39,31
20	21,69
10	10,64

¹⁾ H. C. Barker, Am. Journ. **24**, 159 (1907).

α	Au ₀ -Pt		Au ₁ -Pt	Ag-Pt	Rh-Pt	Rh ₂ -Pt	Ir-Pt	10 Ru-Pt	90 Pt, 10 Pd-Pt	10 Pt, 90 Pd-Pt	Pt-Pd ₅	Pt-Pd	α			
	t_1	t_2														
$10^2 \times b$	644	398	0	169	228	84	367	0	336	0	0	0	$10^2 \times b$			
$10^4 \times c$	684,9 96,8	876,9 84,4	589,1 132,0	700,0 68,0	734,5 66,8	670,0 60,0	922,9 15,6	216,0 44,0	447,0 1,6	-211,0 28,0	-596 82,0	499,3 44,0	316,2 80,8	525,3 44,0	340,2 82,4	$10^4 \times c$
t_1	300°	300°	0°	200°	250°	100°	300°	0°	300°	0°	600°	0°	600°	0°	600°	t_1
t_2	950°	1050°	950°	1250°	1300°	1200°	1300°	300°	1200°	350°	1200°	350°	1250°	350°	1300°	t_2
α	0,00214		0,00389	0,00405	0,00440	0,00446	0,00394	—	—	—	—	—	6,00373	0,00373	0,00377	0,00377
0°	(-56°)	(-28°)	0°	(-24°)	(-31°)	(-12°)	(-40°)	0°	—	0°	—	—	—	—	—	—
50	(-30)	(-15)	(1,9)	(-12)	(-17)	(-5,8)	(-25)	+ 2,8	—	0,0	—	—	—	—	—	—
100	(-15)	(-11)	+ 0,4	(-6,3)	(-8,2)	- 1,1	(-17)	+ 1,9	—	0,0	—	—	—	—	—	—
150	(-5,5)	(-7,0)	- 0,7	(-2,4)	(-5,6)	0,0	(-9,6)	+ 1,4	(-18°)	(-5,8)	—	—	—	—	—	—
200	(-1,8)	(-3,2)	- 1,8	0,3	(-3,2)	+ 0,9	(-5,0)	- 2,6	(-10)	(-4,0)	—	—	—	—	—	—
250	0,0	0,1	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,1	0,0	(-2,4)	0,0	(-4,1)	(+ 18,3)	—	—	—	—	—	—
300	+ 0,2	0,1	+ 0,1	+ 0,5	+ 0,4	- 0,2	0,0	(+ 3,2)	(- 0,6)	(+ 17,1)	—	—	—	—	—	—
350	+ 0,3	0,1	+ 0,4	+ 0,6	+ 1,0	0,0	0,0	(+ 7,8)	+ 1,7	0,0	—	—	—	—	—	—
400	+ 0,6	0,8	+ 0,2	+ 0,5	+ 0,6	0,0	0,0	(- 2,4)	+ 0,4	(- 24°)	—	—	—	—	—	—
450	- 0,2	1,2	- 0,1	+ 0,8	+ 0,6	0,0	0,3	(- 36)	+ 0,4	(- 17)	—	—	—	—	—	—
500	- 0,2	1,1	+ 1,0	+ 0,3	+ 0,5	+ 0,2	(- 4,9)	(- 4,8)	+ 0,6	(- 4,8)	—	—	—	—	—	—
550	- 0,6	0,4	+ 1,9	+ 0,1	+ 0,5	- 0,1	—	—	0,2	0,0	—	—	—	—	—	—
600	- 0,9	1,4	+ 0,1	+ 0,1	+ 0,1	0,0	0,3	—	0,2	0,0	—	—	—	—	—	—
650	- 0,7	0,0	+ 0,1	0,3	+ 0,2	- 0,7	0,5	—	0,2	0,0	—	—	—	—	—	—
700	- 0,5	0,6	+ 0,1	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,1	0,5	—	0,6	0,0	—	—	—	—	—	—
750	- 0,7	1,0	+ 1,1	0,7	0,6	0,2	0,0	—	0,2	0,5	—	—	—	—	—	—
800	- 0,0	0,5	- 0,9	0,1	0,6	- 0,6	0,3	—	0,8	0,2	—	—	—	—	—	—
850	+ 1,1	0,2	+ 0,8	0,7	1,0	+ 0,1	0,5	—	0,0	0,4	—	—	—	—	—	—
900	+ 1,7	0,7	+ 0,8	1,2	1,0	+ 0,4	0,3	—	0,4	0,3	—	—	—	—	—	—
950	—	1,3	—	0,3	0,1	+ 0,4	0,3	—	0,8	1,1	—	—	—	—	—	—
1000	—	0,4	—	0,15	0,6	+ 1,0	0,3	—	0,6	0,6	—	—	—	—	—	—
1050	—	—	—	0,13	0,4	+ 1,0	0,3	—	0,6	0,3	—	—	—	—	—	—
1100	—	—	—	0,11	0,7	+ 1,6	0,4	—	0,6	0,1	—	—	—	—	—	—
1150	—	—	—	0,7	0,8	+ 1,7	0,9	—	0,2	0,7	—	—	—	—	—	—
1200	—	—	—	1,1	0,3	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1250	—	—	—	—	1,10	—	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel	± 0,74	± 0,74	± 1,07	± 0,76	± 0,75	± 0,75	± 0,40	± 2,27	± 0,61	± 9,80	± 0,47	± 0,61	± 1,04	± 0,59	± 0,91	Mittel

L. Holborn und A. Day¹⁾ untersuchten die Gültigkeit der Formel:

$$\text{ThermoEMKe} = -a + bt + ct^2$$

und geben ihre Resultate in vorstehender Tabelle.

Darin sind enthalten die Koeffizienten a , $100b$, $10000c$ obiger, die thermoelektrische Spannung e in Mikrovolt ausdrückenden Formel. Ferner die Grenztemperaturen t_1 und t_2 , zwischen denen die Gültigkeit der Formel nachgewiesen ist, dann die mittleren Temperaturkoeffizienten α des Widerstandes zwischen 0 und 100° und endlich die Unterschiede (ber.—beob.) zwischen der Beobachtung und der Rechnung nach der Formel, in Temperaturgraden ausgedrückt. Wo die Formel nicht mehr gilt sind die Zahlen in Klammern. Die Gültigkeit der Formel ist außer bei Palladium in allen untersuchten Temperaturgebieten fast durchaus vorhanden. Zur Messung diente ein Thermoelement (Platin-Platinrhodium), das mit einem Luftthermometer verglichen worden war. Die Metalle waren außer Rh und Ir, die in Stäbchenform vorhanden waren, in der Drahtform verwendet worden. Au_0 war nicht rein, enthielt 0,9 pro Mille Fe und 0,8 Cu.

Die Bestimmung der thermoelektromotorischen Kraft in absolutem Maß zwischen 0 und 100° untersuchte K. Noll²⁾ für zahlreiche Metalle im Kontakt mit Hg. Beim Platin wurde von allen 3 Sorten, die untersucht worden waren, nur jeweils der erste Versuch mit Hg (der sehr kleine Werte zeigte) ausgeführt, die anderen mit sehr reinem Kupfer und dann die Werte auf Hg bezogen. In nachfolgender Tabelle ist:

t_1 und t_2 die Temperaturen der Kontaktstellen,

t_0 die des Clarke-Elementes,

E die beobachtete elektromotorische Kraft des Thermoelementes in Mikrovolt,

E_{100} die hieraus für eine Temperaturdifferenz von 100° berechnete elektromotorische Kraft (Proportionalität zwischen Temperaturdifferenz und elektromotorischer Kraft vorausgesetzt),

I. chemisch reiner Draht, $\delta = 21,462$,

II. unbekannte Herkunft, $\delta = 21,237$ } verunreinigt.

III. " " $\delta = 21,086$ }

	t_0	t_1	t_2	E	E_{100}	Bemerkung	Auf Hg bezogen
I.	20	0	99,63	4,7199	4,7375	hart	4,7375
	21	0	99,57	718,19	721,28	"	4,30
	21	0	99,3	716,07	721,10	"	4,48
	21	0	99,57	727,85	730,98	weich	5,40
	21	0	99,57	727,00	732,11	"	6,53
II.	19	0	99,52	79,436	79,818	hart	79,818
	21	0	99,3	639,94	644,45	"	81,13
	21	0	99,3	640,16	644,67	"	80,91
	20	0	99,3	643,61	648,16	weich	77,42
	20,3	0	99,35	644,64	648,86	"	76,72
III.	19	0	99,52	500,39	593,24	"	593,24
	20	0	99,3	134,71	133,64	hart	591,94
	20	0	99,3	130,87	131,79	weich	593,71
	19	0	99,5	130,96	131,62	"	593,96

¹ L. Holborn und A. Day, Sitzber. Berliner Ak. 1899, 691.

²⁾ K. Noll, Ann. d. Phys. 53, 891 (1894).

Namentlich bei III. macht sich die Einwirkung der Verunreinigungen sehr bemerkbar.

K. Noll untersuchte auch die Abhängigkeit der thermoelektrischen Kräfte von der Temperatur der Lötstellen t_1 und t_2 mit Kupfer. E ist in Mikrovolt angegeben. Zur Untersuchung dienten die drei gleichen Platinsorten:

Pt	t_1	t_2	E	Nr.
I.	0	100	731,55	1
	18,5	99,56	616,47	2
	18,4	99,52	616,24	3
	0	57,0	380,1	4
	56,43	99,58	355,2	5
	96,05	137,5	357,00	6
	0	137,7	1081,8	7
	99,61	182,1	828,26	8
	99,74	197,78	1004,0	9
	0	216,75	1954,6	10
	99,29	216,95	1231,4	11
II.	0	100	648,51	1
	18,5	99,52	550,1	2
	0	57,1	332,32	3
	56,43	99,59	318,97	4
	0	137,7	965,3	5
	99,05	137,55	323,7	6
	99,61	182,1	745,05	7
	99,74	197,78	927,58	8
	0	216,4	1766,4	9
	99,68	216,1	1118,3	10
	0	100	131,7	1
III.	18,7	99,56	122,80	2
	18,6	99,52	122,59	3
	18,7	99,5	122,38	4
	99,8	197,64	381,56	5
	99,85	197,91	380,1	6
	0	197,91	515,3	7

Aus Versuch I, 9 u. 10 folgt Pt—Cu₍₀₋₁₀₀₎ 729,6; aus I, 6 u. 7 730,24; aus I, 3 u. 4 734,2.

O. Berg¹⁾ bestimmte den Thomseffekt nach einer Methode, welche in mancher Hinsicht die Vorteile einer Kompensationsmethode besitzt und ziemlich frei von Fehlern ist, die durch sekundäre Wärmeströme entstehen können.

Mittlerer Widerstand in Ω 10^5	Mittlere Thermokraft in Volt 10^5	Hauptstromstärke in Amp.	Zweigstromstärke in Amp.	Temperaturgradient	Temperatur	Thomson-effekt $\sigma \times 10^6$	Heizstrom in Amp.
67,9	4,36	1,55	0,210	14,8°	- 72,2°	9,62	0
71,2	4,97	3,21	0,225	16,9	- 64,0	9,50	0
75,0	5,65	2,96	0,241	19,0	- 54,5	9,52	0,6
75,3	5,18	4,77	0,224	17,4	- 53,8	9,69	0
84,9	8,08	2,04	0,299	26,6	- 30,1	9,56	1,0
86,2	8,07	2,93	0,282	26,5	- 26,9	9,19	1,0
92,9	8,48	4,92	0,270	27,5	- 10,0	9,13	1,0
91,6	3,06	2,02	0,098	9,94	- 13,0	9,04	0,5

¹⁾ O. Berg, Ann. d. Phys. 32, 517 (1910).

Mittlerer Widerstand in $\Omega 10^5$	Mittlere Thermokraft in Volt 10^6	Hauptstromstärke in Amp.	Zweigstromstärke in Amp.	Temperaturgradient	Temperatur	Thomson-effekt $\sigma \times 10^6$	Heizstrom in Amp.
93,4	3,13	3,00	0,100	10,1	- 8,7	,21	0,5
95,6	3,80	2,01	0,117	12,2	- 2,9	,15	0,7
98,5	4,13	2,54	0,120	13,2	+ 4,5	,97	0,9
102,1	5,37	2,00	0,156	16,9	+ 13,7	,42	1,0
104,7	4,31	4,87	0,114	13,5	+ 20,4	8,85	0,9
106,4	6,30	2,14	0,165	19,9	+ 24,8	8,97	1,38
111,6	7,32	2,02	0,180	22,2	+ 38,9	9,07	1,4
112,4	6,30	5,32	0,150	19,1	+ 40,8	8,83	1,3
112,8	7,14	3,02	0,170	21,6	+ 41,8	8,90	1,4
114,0	3,41	2,06	0,082	10,2	+ 45,0	9,13	1,0
121,0	3,46	3,01	0,076	10,2	+ 48,7	9,09	1,2
116,1	7,22	4,60	0,162	21,2	+ 50,8	8,90	1,4
116,9	2,84	3,63	0,066	8,44	+ 52,6	9,14	0,8
120,7	8,88	3,01	0,189	26,1	+ 62,9	8,74	1,8
115,4	3,40	5,11	0,080	10,1	+ 63,5	9,13	1,2
121,6	4,83	2,97	0,105	14,0	+ 65,2	9,12	1,52
122,0	5,40	2,04	0,113	15,7	+ 66,5	8,80	1,5
126,0	4,82	5,00	0,099	13,7	+ 77,2	9,12	1,5
126,1	5,95	2,98	0,123	16,9	+ 77,5	9,18	1,5
126,3	6,79	2,01	0,138	19,3	+ 78,0	9,04	1,8
127,1	6,96	2,97	0,136	19,7	+ 80,2	8,79	1,8
128,5	6,92	3,02	0,138	19,4	+ 84,0	9,13	1,8
131,1	7,54	2,99	0,144	21,0	+ 90,9	9,01	2,1
131,4	7,52	2,02	0,144	20,8	+ 91,8	9,09	1,9
132,1	7,85	2,94	0,148	21,7	+ 94,0	9,03	1,9
144,4	11,19	3,45	0,188	29,3	+ 127,8	9,27	2,3

Bei den nach der letzten Vertikalkolumne mit einem Punkt versehenen Versuchen wurden die Messungen nach Umkehrung des Temperaturgefälles ausgeführt. Die Messungen ergaben sonach einen großen negativen Wert mit kleinem Temperaturkoeffizienten.

Potentiale.

N. T. M. Wilsmore¹⁾ untersuchte das Potential von Platin + Luft gegenüber H_2SO_4 und KOH und gab Zahlen für EMK, bei denen das elektrolytische Potential (EP) des Wasserstoffes zum Nullpunkt gewählt wurde. In nachstehender Tabelle sind diese Werte unter I. angegeben. Unter II. finden sich die von W. Ostwald²⁾ aus N. T. M. Wilsmares Werten zur Benutzung für die Ostwaldsche Kalomelektrode mit dem absoluten Potential 0,56 Volt umgerechneten Werte. Hierbei sind die Werte mit Hilfe des von N. T. M. Wilsmore angegebenen Unterschiedes zwischen der Wasserstoff- und der Kalomelektrode von 0,283 Volt auf absolute Potentiale umgerechnet:

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalent-Konzentration	I. EMK gef.	II. Absolutes Potential
Pt + Luft	H_2SO_4	2,0	- 9,058	- 1,341
"	"	10	- 1,042	- 1,325
"	"	01	- 0,936	- 1,210
"	KOH	10	- 0,209	- 0,492

¹⁾ N. T. M. Wilsmore, Z. f. phys. Chem. **35**, 331 (1900).

²⁾ W. Ostwald, ebenda **35**, 339 (1900).

N. T. M. Wilsmore gab ferner Werte aus Versuchen mit einer polarisierten Platinspitze in Normal-Schwefelsäure. Hier fand er:

Polarisierende Kraft in EMK	I. EMK der Spitze	II. Absolutes Potential
1,200	+ 0,035	0,248
1,220	0,038	0,245
1,240	0,040	0,243
1,260	0,043	0,240
1,280	0,046	0,237
1,300	0,050	0,233

Auch hier sind in gleicher Weise wie vorher unter II. die von W. Ostwald umgerechneten Werte für das absolute Potential angeführt.

Potentialmessungen in mit Schwefel gesättigten Sulfidlösungen hat F. W. Küster¹⁾ mit seinen Schülern angestellt. Verschiedene Konzentrationen bei 25° ergaben gegen die Normalelektrode von 25° folgende Spannungen:

Normalität des Na ₂ S _x	Wert des x in Na ₂ S _x	Spannung in Volt
4	4,47	0,6211
2	4,67	0,6087
1	4,84	0,6000
1/2	4,98	0,5916
1/4	5,12	0,5836
1/8	5,22	0,5758
1/16	5,24	0,5683
1/32	5,20	0,5603
1/64	5,04	0,5523
1/128	4,45	0,5411

Potentialmessungen in mit Schwefel nicht gesättigter Sulfidlösung hat auf Grund von Versuchen gemeinsam mit W. Hommel F. W. Küster²⁾ unternommen. Es wurden die Potentiale, welche Platinelektroden in normalen Na₂S_x-Lösungen gegen die Normalelektrode zeigten, gemessen.

x im Na ₂ S _x	Potential gegen die Normalelektrode
1	0,799
1,25	0,787
1,50	0,766
2,00	0,750
3,00	0,7305
4,00	0,6773
4,84	0,6000

Das Potential einiger der wichtigsten Depolarisatoren in Normallösungen gegen Platin ist nach W. D. Bancroft im Handbuch der Physik angegeben.³⁾

Über Reibungselektrizität siehe bei W. Morris Jones.⁴⁾

Radioaktivität. Bei seinen Untersuchungen, kleinste Mengen von Argon und Helium in einem Geißlerschen Rohr noch nachweisen zu können, fand F. Soddy,⁵⁾ daß in 300 g Platin eine Menge von $\frac{1}{5}$ cmm Helium vorhanden

¹⁾ F. W. Küster, Z. anorg. Chem. **44**, 439 (1905).

²⁾ Derselbe, ebenda **44**, 445 (1905) und Z. f. Elektroch. **8**, 499 (1902).

³⁾ Winkelmann, Handb. d. Phys. IVa, 211.

⁴⁾ W. Morris Jones, Phil. Mag. **29**, 261 (1915).

⁵⁾ F. Soddy, Proc. Roy. Soc. London **78**, 429 (1907). Ref. Chem. ZB. 1907, I, 790.

ist. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, daß Platin zwar schwach, aber doch deutlich nachweisbar radioaktiv ist und die Quelle des Heliums wird in einer geringen radioaktiven Beimengung angenommen.

Vgl. darüber auch Th. Tommasina.¹⁾

Chemische Eigenschaften.

Die Absorption von Gasen durch Platin.

Die Aufnahme der verschiedensten Gase in diesem Metall ist untersucht worden und zwar gleich wie bei anderen Metallen (vgl. Kupfer, Silber, Gold) mit verschiedenen Ergebnissen sowohl in den erhaltenen Mengen, als auch in der Deutung der chemisch-physikalischen Natur dieses Vorganges. Für Wasserstoff und Sauerstoff werden teils echte Verbindungen, teils feste Lösungen angenommen.

Gasgehalt von Platin. B. Delachanal²⁾ fand in 144 g Handelsplatin die folgenden Gasmengen enthalten:

Wasserstoff	0,47 ccm
Methan	3,67 "
Kohlenoxyd	4,05 "
Kohlendioxyd	0,70 "
Stickstoff	1,31 "
	10,20 ccm

Iridiumhaltiges Platin ergab in 2 Proben

1. an 146 g:

Wasserstoff	3,65 ccm
Methan	0,87 "
Kohlenoxyd	3,60 "
Kohlendioxyd	0,60 "
Stickstoff	1,08 "
	9,80 ccm

2. an 150 g:

Wasserstoff	2,64 ccm
Methan	0,31 "
Kohlenoxyd	3,19 "
Kohlendioxyd	0,51 "
Stickstoff	0,55 "
	7,20 ccm

In 150 g Platinschwamm fand B. Delachanal 17 ccm Gas, von denen 15,5 ccm von Kaliumhydroxyd aufgenommen werden, während 1,5 ccm Gas unverbrennbar sind. B. Delachanal meinte, daß fast die ganze Menge des Gases nur von der ungenügenden Reinigung des Schwammes herrührt.

Angaben über die Absorption von H₂O, SO₂ und CO hat auch D. Tommasi³⁾ gemacht.

¹⁾ Th. Tommasina, C. R. **138**, 1157 (1904).

²⁾ B. Delachanal, ebenda **148**, 561 (1909).

³⁾ D. Tommasi, Rend. Instit. Lombardo **11**, 128 (1878); nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 811 (1878).

Man vgl. über die Okklusion von Gasen in Platin auch: W. Skeye,¹⁾ H. Schröder,²⁾ L. Cailletet und E. Collardeau.³⁾

Theorie der Absorption. Dafür, daß Gase im Platin in Form von fester Lösung im Sinne J. H. van't Hoff's enthalten sind, hat sich sehr energisch E. Bose⁴⁾ eingesetzt, der auch darauf aufmerksam gemacht hat, daß H. v. Helmholtz⁵⁾ sich in seiner Abhandlung über galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten in diesem Sinne geäußert habe und darauf hingewiesen hat, daß man für die Fortbewegung der in Platin (und anderen Metallen) okkludierten Gase dieselben Gesetze, wie für die Wärmeleitung annehmen kann (vgl. bei Palladium die Versuche von C. Hoitsema). Nach E. Bose sind die im Metall gelösten Gase wegen der hohen dissoziierenden Kraft der Metalle ganz oder teilweise in Einzelatome dissoziiert.

Nach J. Langmuir⁶⁾ werden Platinoberflächen bei Drucken unter 1 Bar sofort mit einer adsorbierten Schicht Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxyd von beiläufig Mol.- oder Atomdicke bedeckt. Erhitzen auf 360° bewirkt kein Verschwinden, Erhöhung des Druckes auf 200 Bar keine Zunahme der Absorption. J. Langmuir ist der Ansicht, daß diese Schichten durch primäre Valenzkräfte am Platin festgehalten werden. Niemals konnten Schichten, deren Dicke größer als 1 Mol. war, beobachtet werden.

Die Okklusion des Wasserstoffs und Sauerstoffs durch Platinelektroden läßt sich nach Earl A. Harding und D. P. Smith⁷⁾ durch die Annahme erklären, daß elektrolytisch entwickelter Wasserstoff und Sauerstoff in das Elektrodenmetall in einer Übergangsform eintritt, durch die der Widerstand des Metalles herabgesetzt wird. Wird das Gas reichlich okkludiert, so wandelt sich diese Übergangsform in eine andere Form um, die den Widerstand in entgegengesetzter Form beeinflußt. Nach den Untersuchungen der beiden Forscher kann die Menge des in der Übergangsform vorhandenen Wasserstoffs eine sehr beträchtliche sein; sie hängt, nachdem die andauernde Elektrolyse zu einem konstanten Widerstand geführt hat, von der Stromdichte ab. Die darauf folgende Abnahme des Widerstandes ist beim Wasserstoff ziemlich groß, beim Sauerstoff bedeutend kleiner.

In einer bald darauf folgenden Arbeit hat sich J. Langmuir⁸⁾ sehr eingehend mit der Gasadsorption an ebenen Oberflächen von Platin (Glas und Glimmer) beschäftigt. Auf eine feste oder flüssige Fläche auftreffende Gas-moleküle prallen nach J. Langmuir's Theorie nicht elastisch ab, sondern werden durch ähnliche Kräfte festgehalten oder adsorbiert, wie die Atome oder Molekülgruppen fester Körper. Bei geringer Größe dieser Kräfte ist die Zahl der zu einer bestimmten Zeit adsorbierten Kräfte gering, im gegenteiligen Fall kann die Verdampfungsgeschwindigkeit der Moleküle so klein sein, daß die Fläche sich mit einer monomolekularen Schicht der adsorbierten Moleküle

¹⁾ W. Skeye, *Transact. New. Zealand Inst.* **3**, 221 (1870).

²⁾ H. Schröder, *Chem. ZB.* 1871, 555.

³⁾ E. Collardeau u. L. Cailletet, *C. R.* **119**, 830 (1894).

⁴⁾ E. Bose, *Z. f. phys. Chem.* **34**, 701 (1900).

⁵⁾ H. v. Helmholtz, *Gesammelte Abhandl.* I, 823 (1873); *Pogg. Ann.* **150**, 485 (1873).

⁶⁾ J. Langmuir, *Am. Journ. Chem. Soc.* **39**, 1848 (1917); *Chem. ZB.* 1918, I, 986.

⁷⁾ Earl A. Harding u. D. P. Smith, *Am. Journ. Chem. Soc.* **40**, 1508 (1918); *Chem. ZB.* 1919, I, 804.

⁸⁾ J. Langmuir, *Am. Journ. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918). Ref. G. Bugge, *Chem. ZB.* 1919, I, 902.

bedeckt. Dies gilt aber nur für vollkommen ebene, keinesfalls für poröse Oberflächen. Unter gewissen Verhältnissen sollen für die an gesättigten Oberflächen adsorbierten Gasmengen stöchiometrische Beziehungen gelten. Während bei Glimmer und Glas bei -183 und -118° verhältnismäßig große Mengen Gas adsorbiert wurden, konnte bei Platin auch bei -183° keine Gasadsorption festgestellt werden, außer wenn das Platin durch Erhitzen auf 300° in einem Gemenge von H_2 und O_2 bei niedrigem Druck aktiviert war. Dann adsorbierte das Platin O_2 , CO und H_2 . Die Höchstbeträge der Adsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxyd entsprachen molekularen Einzelschichten und das O_2 konnte weder durch Erwärmen, noch durch Absaugen entfernt werden. Bei O_2 im Überschuß nahm die Adsorption mit wachsender Temperatur zu. Das CO konnte teilweise erst bei 300° entfernt werden. Während CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur auf Pt nicht adsorbiert wurde, so reagierte O_2 , das mit an Platin adsorbiertem CO zusammengebracht wurde, sofort unter Bildung von CO_2 . J. Langmuir führt diese Adsorptionen auf chemische Kräfte vom Primärvalenztyp zurück.

Bemerkungen A. Euckens¹⁾ zu den Versuchen von J. Langmuir legen den Unterschied dieser Art der Gasabsorption im Vergleich etwa zur Absorption von Gasen an Kohle oder Glimmer, die A. Eucken physikalische Absorption nennt, klar. Er hält es keinesfalls für sichergestellt, daß man hierbei mit wirklichen Gleichgewichten zu rechnen hat. Es fehlt das Kennzeichen der Reversibilität. Es spielen anscheinend hierbei die gewöhnlichen chemischen Valenzkräfte die Hauptrolle. Ohne Vorbehandlung nimmt Pt sehr viel weniger Gas auf als Glimmer und Glas. Bei 90° nimmt Platin — allgemein gesprochen — etwa zehnmal weniger Gas auf, als Glimmer. Innerhalb eines gewissen Druckgebietes, $10-30$ dyn/qcm, ist der adsorbierte Betrag vom Druck ziemlich unabhängig. Dagegen verändert sich dieser Betrag mit der Temperatur, bei 0 wächst er mit der Temperatur (im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den physikalischen Absorptionsvorgängen). A. Eucken fordert Vermehrung des experimentellen Materials.

Nach N. Dhar²⁾ dürften bei der Absorption von Gasen durch Platin Ionen emittiert werden, wodurch die katalytische Wirkung erklärt werden könnte.

Wasserstoff. Th. Graham³⁾ fand, daß die Menge des von Platin adsorbierten Wasserstoffes vor allem von der Struktur des Platins abhängt. 1 Vol. Pt nimmt die folgende Wasserstoffvolumina auf:

Platindraht (aus geschmolzenem Platin)	0,128—0,207 Vol.
Verarbeitetes Platin (alter Tiegel)	3,83 —5,53 "
" " (alte Röhre)	2,28 —2,80 "
Platinschwamm	1,48 "

Dann stellte A. Berliner⁴⁾ Versuche an und kam zu dem Ergebnis, daß Platinblech das okkludierte Gas auch bei hohen Temperaturen (Hellgelbglühen) nur sehr langsam abgibt, denn noch nach neunstündigem Glühen war nicht alles Gas frei geworden. Darauf führte er die abweichenden An-

¹⁾ A. Eucken, Z. f. Elektroch. **28**, 6 (1922).

²⁾ N. Dhar, Journ. Phys. Chem. **28**, 948 (1924).

³⁾ Th. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 399 (1866); Pogg. Ann. **129**, 549 (1866).

⁴⁾ A. Berliner, Ann. d. Phys. **35**, 805 (1888).

gaben, die in Zahlenwerten gemacht wurden, zurück. A. Berliner brachte das gasfreie Metall mit dem betreffenden Gas zusammen und maß dessen direkte Volumverminderung. Dann wurde das Gas durch Glühen entzogen und ebenfalls dem Volumen nach bestimmt. In folgender Tabelle bedeuten die Zahlen wiederum das Gasvolumen als Vielfaches des Platinvolumens.

	Beim Glühen frei- gewordenes Gas	Okkludierter H	Beim Glühen frei- gewordener H	Okkludiertes CO	Durch Glühen frei- gewordenes CO	Okkludierter O	Durch Glühen frei- gewordener O	Okkludierte Luft
Pt, 49 mg + 10 mg Häkchen = 59 mg	87	236	170	—	—	—	—	—
	—	271	148	108	96	—	—	—
	—	—	—	90	84	100	87	83
Pt, 54 mg + 6 mg Häkchen = 60 mg	71	204	141	—	—	—	—	—
Pt, 48,2 mg + 10 mg Häkchen = 58,2 mg	85	—	—	—	—	—	—	—
Pt, 87 mg + 6 mg	227	—	Während 25 1/2 stünd. Glühens ¹⁾			—	—	—
Pt, 80,5 mg + 6,5 mg	—	127	83	—	—	—	—	—

A. Berliner schloß aus diesen Versuchen, daß im gewöhnlichen Zustande jedes Platin sehr viel Gas enthält, das nur sehr schwer abgegeben wird. Wenn man von der Zahl 227 absieht, so stimmen die Volumina angenähert überein und es ergibt sich beiläufig die Zahl 80 (fache des Pt-Vol.). H wird in viel höheren Mengen okkludiert als die anderen und wichtig ist, ob das Pt vollkommen gasfrei ist, bevor es zum Versuch verwendet wird.

A. Berliner (siehe die Tabelle oben) fand für O (gleichwie für Luft und CO, im Gegensatz zu H), daß das neu okkludierte Gasvolumen verhältnismäßig wenig verschieden ist von dem vor der neuen Beladung durch Glühen entzogenen, daß also die Natur des Gases wenig Einfluß ausübt — mit Ausnahme des H.

G. Neumann und F. Streintz²⁾ untersuchten Platinschwamm und erhielten:

9,96 g Platinschwamm ($\delta = 21,5$) also 0,46 ccm ergeben:

I. Versuch	0,001233 g	oder	13,78 ccm
II. "	0,00063 g	"	7,07 ccm
III. "	0,00050 g	"	5,58 ccm
IV. "	0,000267 g	"	2,98 ccm

Daraus ergeben sich für 1 ccm Platin 29,95, 15,37 und 6,48 ccm H. 9,24 g Platinmohr ($\delta = 21,5$), also 0,43 ccm, nahmen 21,21 ccm H auf, also sein 49,3 faches Volumen.

G. Neumann und F. Streintz erklärten diese gegenüber Th. Graham höheren Werte dadurch, daß sie unter günstigeren Bedingungen arbeiteten und dadurch, daß Th. Graham den Fehler machte, den Wasserstoff durch Luft aus dem Apparat zu verdrängen, in dem sich die Metalle mit dem ok-

¹⁾ Bei allen anderen Versuchen wurde das Metall nur 8–10 Stunden vor jeder Neubeladung mit Gas gegläht.

²⁾ G. Neumann u. F. Streintz, Sitzber. Wiener Ak. 100, 629 (1891); Wied. Ann. d. Phys. 46, 442 (1892).

kludierten H befanden, und dann erst evakuierte, also auch wahrscheinlich den größten Teil des Gases vor dem eigentlichen Nachweis oxydierte.

L. Mond, W. Ramsay und J. Shields¹⁾ wiederholten die Versuche Th. Grahams und fanden, daß Platinfolie bei gewöhnlicher Temperatur keinen, bei Rotglut nur sehr wenig (51 g gaben nur Spuren) H abgibt. Platinschwamm zeigte folgende H-Okklusion:

Beschickt mit H ₂ drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur	0,7 Vol.
" " " " " " " " " " " " " " " "	0,4 Vol.
" " " " " " " " " " " " " " " "	3,1 Vol.
" " " " " " " " " " " " " " " "	2,5 Vol.

Eine Versuchsreihe mit einem zweiten Schwamm ergab:

Beschickt mit H ₂ bei Rotglut	0,7 Vol.
" " " " " gewöhnlicher Temperatur	0,4 Vol.

Erhitzen dient nach den drei Forschern nur zur Beschleunigung der Absorptionsgeschwindigkeit. Diese Versuche stimmten mit denen von Th. Graham ziemlich gut (wenigstens in der Größenordnung der Werte) überein.

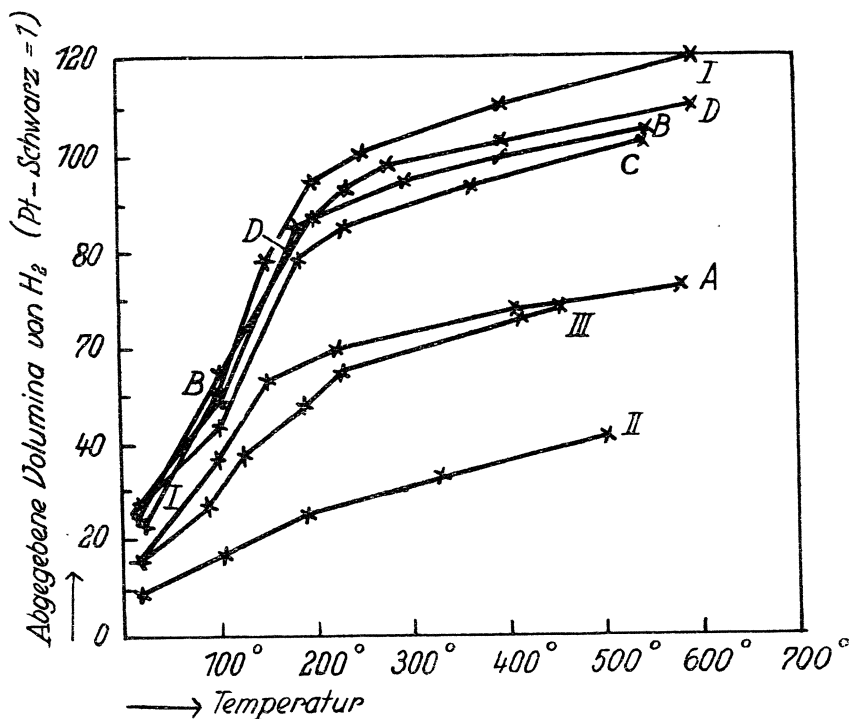


Fig. 110. Wasserstoffabsorption nach L. Mond, W. Ramsay und J. Shields.

Die um ein Vielfaches höheren Werte A. Berliners führen L. Mond, W. Ramsay und J. Shields auf die sehr kleinen, 0,0043 ccm nicht über-

¹⁾ L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, Phil. Trans. Roy. Soc. London **186**, 657 (1895); Z. f. phys. Chem. **19**, 25 (1896).

steigenden Pt- und niemals 1 ccm übersteigenden Gasmengen und auf ungenaue Meßmethoden zurück. Ein Irrtum von 1° in der Temperatur des Gases macht bei A. Berliners Versuchen in der Absorptionsfähigkeit schon einen Unterschied von 40 Volumina aus.

Die Untersuchungen von G. Neumann und F. Streintz scheinen die drei Forscher nicht gekannt zu haben.

L. Mond, W. Ramsay und J. Shields haben Untersuchungen an Platinmohr (Platinschwarz) ausgeführt. Alle älteren Untersuchungen haben den im Pt-Schwarz enthaltenen Sauerstoff nicht in Betracht gezogen und meist an unreinem Material gearbeitet. Namentlich M. Berthelot¹⁾ hat sich eingehend mit diesem Gegenstand beschäftigt und die Ansicht ausgesprochen, daß Verbindungen von Platin mit Wasserstoff von der Formel $Pt_{30}H_2$ und $Pt_{30}H_3$ wahrscheinlich seien. L. Mond, W. Ramsay und J. Shields haben bei ihren Untersuchungen streng darauf gesehen, die wirklich okkludierten H-Mengen von denjenigen H-Mengen zu trennen, die durch den im Platinschwarz stets vorhandenen Sauerstoff einfach zu H_2O verbrannt werden. In sieben Versuchen wurden in vorstehender Fig. 110 anschaulich dargestellte H-Mengen aufgenommen.

Die Kurven *B*, *C* und *D* ergeben in Volumina (bezogen auf das Volumen des Platins) die Werte 309,7, 309,1, 313,0 Vol. Der nicht mit dem ursprünglich im Platinschwarz zu Wasser verbundene Anteil an H wurde durch Erhitzen im luftleeren Raum zur dunklen Rotglut wieder entfernt und man kommt zu nachstehender Tabelle.

Nr.	Angewandtes Pt-Schwarz in g	Gesamter ab- sorbiertes H ccm	Im luftleeren Raum bei Rotglut ab- gepumpter H ccm	Differenz der beiden letzten Reihen ccm	Das der Dif- ferenz entspr. Wasser g	Ursprünglich in Pt-Schwarz enth. Wasser g	Summe der beiden letzten Reihen g	Gesamtes gefundenes Wasser g	Differenz (Ver- suchsfehler) g
A	5,3194	67,9	18,03	49,87	0,0404	0,0287	0,0691	0,0742	+ 0,0051
B	5,3067	78,34	26,25	52,09	—	—	—	—	—
C	5,1763	76,01	25,23	50,78	—	—	—	—	—
D	5,1362	76,69	26,82	49,87	0,0404	0,0277	0,0681	0,0737	+ 0,0056
I	5,133	—	29,15	—	—	—	—	—	—
II	5,236	59,2	9,90	49,30	0,0399	0,0242	0,0641	0,0601	— 0,0040
III	5,190	67,2	16,68	50,52	0,0410	0,0240	0,0650	0,0689	+ 0,0039

Von dem gesamten durch Platinschwarz absorbierten Wasserstoff gegen 310 Vol. sind vom Platin selbst etwa nur 110 Vol. wirklich absorbiert (119 im Maximum).

Aus Versuchen von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields über die Abhängigkeit verminderten Druckes auf die Absorption von Wasserstoff durch Platinschwarz ergibt sich die nachstehende Kurve (Fig. 111).

Daraus²⁾ ergibt sich, daß im luftleeren Raum eine gewisse Menge H (die untersuchte Probe 35 Vol.) absorbiert wird. Im allgemeinen hat vermindertes Druck bei Drucken über 200 oder 300 mm keine sehr ausgesprochene Wirkung auf diese Absorption; unterhalb dieser Drucke nimmt sie sehr schnell ab.

¹⁾ M. Berthelot, Ann. chim. phys. **30**, 519 (1883). — L. Cailletet u. E. Collardeau, C. R. **119**, 830. — P. A. Favre, C. R. **77**, 649 u. **78**, 1257.

²⁾ Der Bruch in der Kurve II entspricht einem in der Pumpe eingetretenen Leck.

Eine andere Versuchsreihe der drei Forscher zeigte, daß durch die Verstärkung des Wasserstoffdruckes bis auf 5 Atmosphären in der Absorption keine praktische Änderung eintrat.

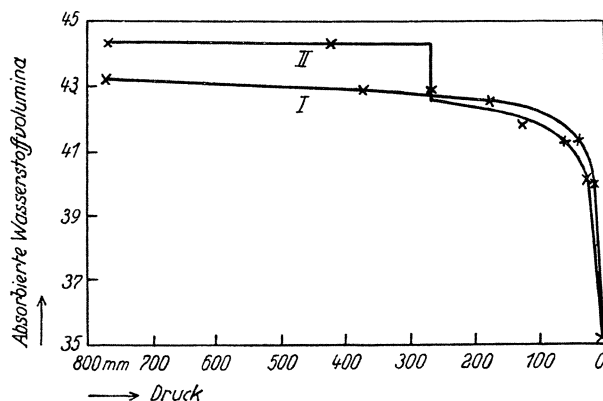


Fig. 111. Einfluß verminderten Druckes auf die Absorption von Wasserstoff.
Nach L. Mond, W. Ramsay und J. Shields.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Absorption von Wasserstoff durch Platinschwarz fanden L. Mond, W. Ramsay und J. Shields, daß bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck mit H beschicktes Platinschwarz beim Erhitzen eine große Menge des absorbierten Wasserstoffes abgibt und daß beim Abkühlen nur ein kleiner Teil davon wieder absorbiert wird und daß zu je höheren Temperaturen das Platinschwarz erhitzt wurde, desto geringer die wieder adsorbierte Menge ist. Aus ihren Versuchen schlossen die drei Forscher, daß Platinschwarz vielleicht noch mehr H absorbiert, wenn es unter gewöhnlicher Temperatur abgekühlt würde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Temperatur in °	Volumen ccm	Druck mm	Auf 0° u. 760 mm Hg bezogenes Volumen ccm	Gesamter, beim Erhitzen abgegebener O in Volumina des Pt-Schwarz
17,8	36,03	750,4	33,40	0,0
78,0	45,09	753,0	34,75	6,0
* 18,1	36,13	753,5	33,60	0,9
131,7	58,26	802,2	41,50	36,3
* 18,0	42,99	760,7	40,37	31,3
184,5	57,11	1027,3	46,07	56,7
	50,11	1137,1	46,14	57,1
* 19,0	48,62	760,0	45,46	54,1

* bedeutet die nach der Abkühlung gewonnenen Ergebnisse.

Die vom Platinschwarz zurückgehaltenen Wasserstoffvolumina betragen, wenn man die anfänglich im verwandten Platinschwarz enthaltene gesamte Wasserstoffmenge mit 110 Volumina annimmt:

Temp.	Zurückgehaltene H-Volumina (110 Vol.)
17,8°	104
78,0	104
131,7	73,7
184,5	53,3

In einer späteren Arbeit bestimmten L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields¹⁾ die Absorptionswärme von Wasserstoff durch Platinschwarz.

Als Mittel zahlreicher Versuche erhielten sie:

Absorptionswärme von 1 g Wasserstoff = 68,8 Kal. oder 137,6 Kal. pro Grammolekel. Diese Bestimmung wird von den Autoren für auf 1—2% genau gehalten. Ältere Bestimmungen bei M. Berthelot²⁾ und P. A. Favre.³⁾

L. Mond, W. Ramsay und J. Shields haben auch Versuche über die Koexistenz von O und H (Platinsauerstoff und Platinwasserstoff) im Platinschwarz unternommen und sind zu der Ansicht gekommen, daß, wenn eine begrenzte Menge H in Berührung mit sauerstoffhaltigem Platinschwarz gebracht wird, so wird nur in denjenigen Teilen der Sauerstoff in Wasser verwandelt, mit denen er zuerst in Berührung kommt, während der übrige Wasserstoff an Stelle des verbrauchten Sauerstoffes tritt.

L. Anelli⁴⁾ untersuchte die Wasserstoffabsorption von 1 mm starkem Platindraht im Temperaturbereich von 21—190°. In folgender Tabelle ist Θ die Temperatur, bei der H auf Pt einwirken konnte und Θ_{μ} die Temperatur, bei der die jeweilige Messung vorgenommen worden war, in der 3. Reihe sind die H-Mengen in Kubikzentimetern angegeben, die absorbiert worden waren:

Θ	Θ_{μ}	ccm H (auf 0° u. 760 mm Druck berechnet)
21,10	18,0	0,007806
26,89	18,2	0,008636
33,61	18,0	6,032250
39,37	17,6	0,003684
43,22	17,1	0,004303
48,02	18,0	0,000046
48,98	17,0	0,000823
56,66	17,0	0,006177
61,46	15,0	0,018710
67,23	15,0	0,060000
73,95	15,0	0,122850
94,12	17,5	0,156730
99,10	18,0	0,110536
108,50	18,0	0,136830
114,70	18,0	0,117270
119,50	18,0	0,099850
127,80	17,5	0,107850
132,60	17,5	0,102022
140,50	17,5	0,131050
149,50	18,0	0,148248
156,20	18,0	0,134548
163,70	17,0	0,207030
169,10	17,0	0,211700
177,70	17,5	0,201670
184,80	17,5	0,239080
191,10	17,5	0,248970

A. Mior⁵⁾ hat die Wasserstoffabsorption von dünnen etwa 0,01 mm dicken Platinblechen mit einer Oberfläche von 400 qcm im Gesamtgewicht von 3,206 g und einem Volumen von 0,155 ccm in der Weise untersucht,

¹⁾ L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, Z. f. phys. Chem. **25**, 656 (1898).

²⁾ M. Berthelot, Ann. chim. phys. **30**, 519 (1883).

³⁾ P. A. Favre, C. R. **77**, 649 (1873); **78**, 1257 (1874).

⁴⁾ L. Anelli, Nuovo Cimento, Pisa **4**, 257 (1896).

⁵⁾ A. Mior, ebenda **9**, 67 (1899).

daß er auf bestimmte Temperaturen erhitzte und nach dem Wiedererkalten den Druck bestimmte, der notwendig war, um ein konstantes Volumen zu erhalten. In nachstehender Tabelle ist Θ die Temperatur, t die jeweilige Zeit bei konstanter Temperatur, V_1 das jeweils absorbierte Volumen H und V das gesamte absorbierte H-Volumen; beides in Kubikmillimetern:

Θ	t	V_1	V
11—14°	7 Tage	3	3
50	1 Stunde	0	3
60	1 "	0	3
75	2 Stunden	5	8
75	2 "	10	18
75	2 "	4	22
100	1 Stunde	29	51
100	1 "	7	58
100	2,5 Stunden	46	104
20—36	32 Tage	172	276
100	7,2 Stunden	800	1076
100	12 "	273	1349
100	12 "	14	1363
125	9 "	0	1363
165	7 "	0	1363
225	2,7 "	8	1371
250	9 "	5	1376
330	8,7 "	22	1398
26—10	130 Tage	30	1428
100	16 Stunden	- 15	1413
100	16 "	0	1413

Die so erhaltenen Werte sind sehr hoch und stehen im Gegensatz zu den von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields erhaltenen, und A. Mior erklärt diesen Unterschied vielleicht durch ungenügende Erhitzung bei den Versuchen der ersteren. Nach A. Miors Versuchen kann bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings erst nach langer Zeit, in einem Fall erst nach mehreren Monaten, die Sättigung erreicht werden, so daß also Temperaturerhöhung nur beschleunigend auf die Absorption wirkt. Bei einem Versuch adsorbierte das Platin das 9,1 fache seines Volumens; bei einem zweiten Versuch, bei dem das nämliche Platin vorher auf Weißglut erhitzt worden war, wurde das 7,7 fache seines Volumens aufgenommen.

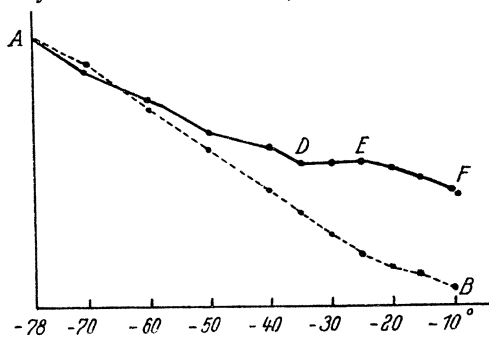


Fig. 112. Wasserstoffaufnahme von Platinschwarz bei niedrigen Temperaturen nach A. v. Hemptinne.

Nach Messungen von E. Harbeck und G. Lunge¹⁾ war eine Kapillare aus Platinmohr bei Zimmertemperatur nach 2 Stunden an Wasserstoff gesättigt. Nach ihren Versuchen nimmt Platin sehr annähernd dieselbe Menge Wasserstoff beim Abkühlen wieder auf, die es beim Erhitzen abgegeben hatte.

¹⁾ E. Harbeck u. G. Lunge, Z. anorg. Chem. 16, 30 (1890).

Nach A. v. Hemptinne¹⁾ absorbiert Platinschwarz bei -78° weniger Wasserstoff als bei $+15^{\circ}$. Jedenfalls ist die Absorptionsgeschwindigkeit ganz bedeutend langsamer. Vorstehende Kurve ergibt die Werte zwischen -78 und -10° , die erhalten wurden, als die Kältemischung sich selbst überlassen wurde und die Temperatur dadurch langsam bis zur Zimmertemperatur stieg. (Die erhaltenen Werte für die Absorption entsprachen natürlich keinem Gleichgewicht und sind nur Vergleichszahlen.) Die Temperaturen sind als Abszisse, die Anzahl der Skalenteile, um welche das den H-Druck anzeigende Quecksilber gefallen ist — also proportional der Absorption — sind als Ordinate aufgetragen. Punkt *A* ist willkürlich gewählt. Die punktierte Linie *AB* stellt das Sinken des Quecksilbers beim leeren Apparat dar. Das Absorptionsmaximum liegt also zwischen -35 und -25° (Fig. 112).

A. v. Hemptinne glaubt, daß seine Versuchsergebnisse (im Verein mit denen an CO, siehe S. 1111) eher der Annahme einer Verbindung von Pt und H günstiger scheinen.

M. Bodenstein²⁾ erklärte durch Absorption von Wasserstoff folgende Druckabnahmen, als er ein Platinrohr von 100 mm Länge und 12 mm innerem Durchmesser, ziemlich kräftig in der Wand, am Manometer evakuierte und mit Wasserstoff füllte:

Nach	0	1	2	3	4	5	8 Tagen
$p =$	758,1	745,8	737,1	729,9	721,8	715,0	691,7 mm
$-\Delta p =$		12,3	8,7	7,2	8,1	6,8	$3 \times 7,8$

M. Bodenstein führte diesen Abfall des Druckes auf Diffusion zurück, glaubte aber annehmen zu müssen, daß auch massives Platin zweifellos viel, wahrscheinlich sogar ebensoviel Wasserstoff und Sauerstoff löst, wie fein verteilter Mohr oder Schwamm.

H. Baerwald³⁾ hat bei seiner Studie über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle — also Körper mit rauher Oberfläche — bei tiefen Temperaturen die Angabe gemacht, daß pro Kubikzentimeter von Platinasbest bei Zimmertemperatur (nach Erhitzen im Vakuum auf 500°) 4,5 ccm, bei -185° aber 4,7 ccm aufgenommen wurden, also angenähert die gleiche Menge.

Das Verhalten von Platindraht gegen Wasserstoff bei hohen Temperaturen haben M. v. Pirani und A. R. Meyer⁴⁾ untersucht. Sie arbeiteten mit chemisch reinem Platin vom spezifischen Widerstand 0,100 bis 0,103 bei 20° und technischem Platin vom spezifischen Widerstand 0,17 bei 20° und verwendeten Wasserstoffdrucke von 3 mm und 400 mm. Die Glühtemperaturen wurden bis zum Schmelzpunkt gesteigert, welcher letzterer (schwarze Temperatur) übereinstimmend für reines und unreines Platin mit 1650 bis 1690° bestimmt wurde. Bei chemisch reinem Platin wurde gar keine Widerstandsveränderung, beim Unreinen eine Verminderung um 25% festgestellt; reines Platin okkludiert danach keinen Wasserstoff. Trotzdem ergab sich eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 250 bis 300° . Durch Versuche mit Lampen⁵⁾ konnte nachgewiesen werden, daß, wenn man diese Erniedrigung auf eine Aufnahme der im Wasser-

¹⁾ A. v. Hemptinne, Z. f. phys. Chem. **27**, 431 (1898).

²⁾ M. Bodenstein, ebenda **46**, 736 (1903).

³⁾ H. Baerwald, Ann. d. Phys. **23**, 105 (1907).

⁴⁾ M. v. Pirani u. A. R. Meyer, Z. f. Elektrochem. **16**, 444 (1910).

⁵⁾ Wasserstoff wurde durch eine Lampenglocke strömen gelassen, in der ein Faden aus Platin glühte.

stoff enthaltenen Verunreinigungen zurückführt, diese Aufnahme erst im Augenblick des Schmelzens eintritt. Durch Versuche wurde die Ansicht gestützt, daß der Platindraht Verunreinigungen aus dem strömenden Wasserstoff aufnahm, die sich im Platin aus dem stets neu zuströmenden Gas anreicherten und daß es sich um Verunreinigung durch Kohle handelt. Über die Herkunft des Kohlenstoffes nehmen M. v. Pirani und A. R. Meyer an, daß aus den Schläuchen, Hähnen und Ventilen u. a. der Zuleitungsapparatur geringe Mengen Kohlenwasserstoff und andere organische Substanzen mitgerissen wurden, die sich am Platin zersetzen und ihren Kohlenstoff diesem abgeben. Verwendet man den Wasserstoff ruhend und in geringen Mengen, so erhält man keine Veränderung.

A. Sieverts¹⁾ stellte Versuche mit 30,45 g eines 0,4 mm starken Platindrahtes an. Im Vakuum bis 600° erhitzt, gab der Draht 0,4 ccm Gas ab, wovon 0,25 ccm H waren. Die erhaltenen Werte waren sehr klein, wie die folgende Tabelle zeigt:

		Kubikzentimeter Wasserstoff							
Barometer	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	Verlust	Abgepumpt	
	744	—	0,26	0,21	0,21	0,15	0,08	0,17	0,1
	763	0,02	0,07	0,08	0,08	0,15	0,18	0,17	—

Von 600° an scheint geringe, sich bis 1000° nur wenig ändernde Aufnahme stattgefunden zu haben.

Da die Werte über die Wasserstoffaufnahme kompakten Platins bisher zwischen 0 und 5 Volumen Gas auf 1 Volumen Metall schwanken, die neueren Arbeiten aber für nur geringe, oder gar kein Lösungsvermögen sprechen, andererseits aber aus den Arbeiten von Richardson, J. Nicol und T. Parnell²⁾ (vgl. S. 1133) hervorgeht, daß H in Platin diffundiert und die Diffusionsgeschwindigkeit bei 576° meßbar ist, haben A. Sieverts und E. Jurisch³⁾ unter Verwendung großer Mengen von Platin gearbeitet. Aus mehreren Versuchsreihen ergab sich bei den einzelnen Versuchstemperaturen bei Atmosphärendruck an 107,49 g Pt, bestehend aus Draht von 0,3 mm Dicke in etwa 5 mm lange Stücke geschnitten:

bei 409° absorbierten	107,49 g Platindraht, im Mittel	0,07 ccm H ₂
" 827	" "	" " 0,11 " "
" 1033	" "	" " 0,25 " "
" 1136	" "	" " 0,43 " "
" 1239	" "	" " 0,66 " "
" 1342	" "	" " 1,01 " "

Oder auf 100 g Pt und mg H₂ umgerechnet:

bei 409°	827°	1033°	1136°	1239°	1342°
0,006 ⁴⁾	0,009	0,021	0,036	0,055	0,084 mg H ₂

Um das Lösungsvermögen anderer Metalle mit dem des Platins zu vergleichen, sind in Fig. 113 diese Zahlen neben den Löslichkeitskurven für Kupfer, Nickel und Eisen graphisch im gleichen Maßstabe dargestellt. Platin hat von diesen Metallen das bei weitem kleinste Lösungsvermögen, doch wächst die

¹⁾ A. Sieverts, Z. f. phys. Chem. **60**, 185 (1907).

²⁾ W. Richardson, J. Nicol u. T. Parnell, Phil. Mag. **7**, 266 und **8**, 1 (1904).

³⁾ A. Sieverts u. E. Jurisch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 221 (1912).

⁴⁾ Zahl ungenau.

Löslichkeit des Wasserstoffes im Temperaturintervall von 830° bis 1340° auf fast das 10 fache, während sie beim Eisen im gleichen Temperaturbereich nur aufs 3 fache, beim Nickel nicht einmal aufs doppelte ansteigt. Wenn man annimmt, daß das Absorptionsvermögen des Platins für H bis zum Schmelzpunkte weiter stetig zunimmt, würde sich ergeben, daß 100 g Pt beim Schmelzpunkt 0,45 mg H_2 lösen.

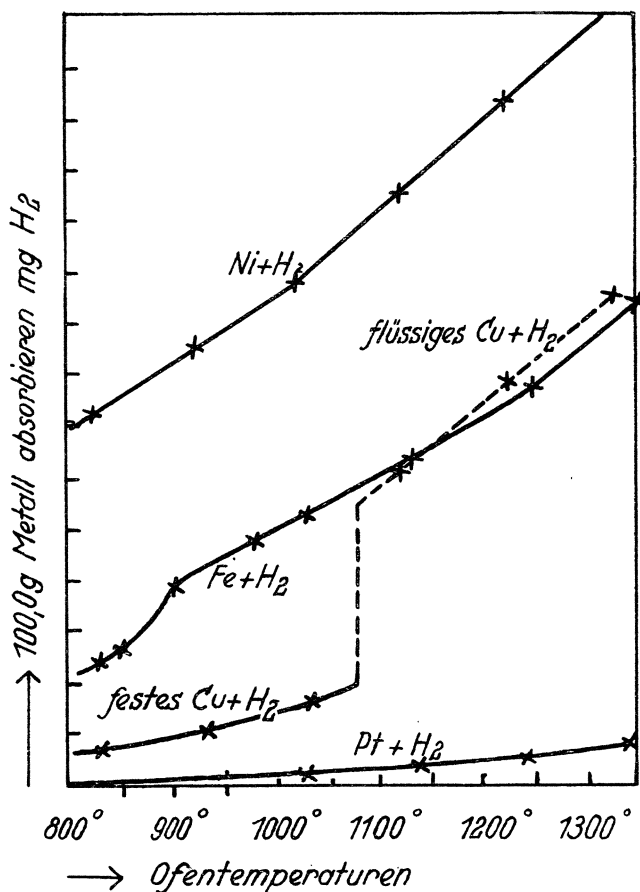


Fig. 113. Löslichkeit von H_2 in Pt, Cu, Fe, Ni nach A. Sieverts und E. Jurisch.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß, wenn man das Metall bei 830° mit Wasserstoff sättigt, lange abkühlen läßt, kann man bei Zimmertemperatur 0,1 ccm abpumpen, durch Erhitzen auf 800° im Vakuum nur 0,07 ccm Gas entziehen; die zurückgehaltene Menge ist also kaum sicher meßbar. A. Sieverts und E. Jurisch haben die Angabe M. Bodensteins (siehe oben), daß Pt bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Wasserstoff auflöst; auf bloße Diffusion, ohne daß Sauerstoff gelöst wird, zurückgeführt und hierzu M. Bodensteins briefliche Zustimmung erhalten.

Bei Temperaturen von 1136 und 1342° haben A. Sieverts und E. Jurisch Versuche bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck ausgeführt.

p = Druck, absorbierte Menge = m .

Versuchstemperatur 1136°.

p (mm Hg)	m	$(p : m) 10^{-2}$	$\frac{\sqrt{p}}{m}$
764	0,43	17,8	64,3
764	0,45	17,0	61,4
444	0,37	12,1	57,6
279	0,26	10,9	65,0
250	0,30	8,4	53,1

Versuchstemperatur 1342°.

p (mm Hg)	m	$(p : m) 10^{-2}$	$\frac{\sqrt{p}}{m}$
763	1,05	7,27	26,3
763	1,04	—	26,6
763	0,89	8,57	31,0
740	1,09	6,79	25,0
545	0,80	6,82	29,2
502	0,79	6,35	28,4
459	0,85	5,40	25,2
258	0,52	4,96	30,9
253	0,58	4,36	27,4
228	0,49	4,66	30,9

Die Werte $p:m$ werden mit abnehmendem Druck rasch kleiner, die absorbierte Menge ist dem Druck nicht proportional, das Henrysche Gesetz gilt für den Vorgang der Wasserstoffabsorption durch Platin nicht. Wenn die Quotienten $\frac{\sqrt{p}}{m}$ nicht konstant sind, um einen Mittelwert, der bei 1136° 60, bei 1342° 28,1 beträgt, wobei die größten Abweichungen $\pm 10\%$ betragen, so muß bedacht werden, daß die Werte von m sehr klein sind, so daß z. B. ein Beobachtungsfehler von 0,05 ccm bei den niedrigsten Zahlen einen Fehler von 20% im Ergebnis ausmacht. Man ist wohl berechtigt, die mangelnde Übereinstimmung der Werte von $\frac{\sqrt{p}}{m}$ auf zufällige Versuchsfehler zurückzuführen, so daß die von Platin absorbierte Wasserstoffmenge bei gegebener Temperatur der Quadratwurzel aus dem jeweiligen Gasdruck proportional ist, eine Gesetzmäßigkeit, die bei vielen anderen Metallen gefunden worden ist. Auch die Diffusionsgeschwindigkeit für x ist nach Richardson, J. Nicol und T. Parnell¹⁾ bei konstanter Temperatur dieser Quadratwurzel proportional. Aus dieser Übereinstimmung schlossen A. Sieverts und E. Jurisch, daß der Wasserstoff vom Platin in Form von Atomen gelöst wird.

A. Sieverts und E. Jurisch betonen ausdrücklich, daß ihre Ergebnisse nicht auf Platinmohr übertragen werden dürfen. Während beim kompakten Platin die Absorption von der Oberflächengröße des Metalles unabhängig ist, spielt beim Mohr die Oberfläche des fein verteilten Metalles eine große Rolle. A. Sieverts und E. Jurisch bezeichnen die Wasserstoffaufnahme durch kompaktes Platin bei hohen Temperaturen als einen echten Lösungsvorgang, während bei Mohren es sich teils um Adsorption, teils um chemische Verbindung handelt.

¹⁾ Richardson, J. Nicol u. T. Parnell, l. c.

C. Zenghelis¹⁾ hat hervorgehoben, daß Platin nicht nur beim Überleiten des Wasserstoffes über das Metall das Gas okkludiert, sondern auch dann, wenn das Metall in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, durch welche Wasserstoff durchgeleitet wird. Diese auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende Absorption wird durch Erhöhung der Temperatur begünstigt. C. Zenghelis begründete darauf eine Methode zum Nachweis des Wasserstoffes, die sehr empfindlich ist.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit für Wasserstoff scheint sehr groß zu sein, da W. Heald²⁾ nachweisen konnte, daß bei der Zerstäubung von Platin durch Entladung in H, vom sich bildenden Niederschlag Wasserstoff absorbiert wird.

Man vergleiche über diesen Gegenstand auch die Untersuchungen von: H. Becquerel,³⁾ Th. Wilm,⁴⁾ G. Neumann,⁵⁾ M. H. Travers⁶⁾ und F. Winteler.⁷⁾

A. Gutbier und O. Maisch⁸⁾ untersuchten das Verhalten von Wasserstoff gegen Platin im Interesse der Reduktionskatalysen bei verschiedenen Temperaturen, an reinstem zu Atomgewichtsbestimmungen verwendetem Material. Der Sauerstoffgehalt des dargestellten Platinschwarzes betrug 0,55%, was beinahe 110 Volumina entspricht. Der während einer Stunde über die Substanz streichende Wasserstoff verwandelte den vorhandenen Sauerstoff schnell und quantitativ in Wasser, so daß beim späteren Erhitzen bzw. Glühen der Substanz in einem von Sauerstoff vollständig befreiten Strome von CO₂ nur der tatsächlich vom sauerstofffreien Präparat absorbierte Wasserstoff zur Bestimmung kam.

Ergebnisse an Versuchen mit Platinschwarz.⁹⁾

Angewandt g Pt	Absorptions- temperatur °	mm	Volumen des beim Erhitzen ab- gegebenen H	Volumen des H bei 0°, 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Pt
0,2540	— 18	748	1,9	1,80	149 : 1
0,2613	0	748	2,1	1,99	160 : 1
0,2910	+ 20	748	2,0	1,90	137 : 1
0,2560	+ 40	749	1,8	1,72	141 : 1
0,2550	+ 60	747	1,6	1,52	125 : 1
0,2481	+ 80	748	1,5	1,42	120 : 1
0,2690	+ 97	747	1,3	1,23	96 : 1
0,2291	+ 180	746	0,9	1,85	78 : 1
0,2508	+ 270	748	0,7	0,66	55 : 1

¹⁾ C. Zenghelis, Z. f. anal. Chem. **49**, 729 (1910).

²⁾ W. Heald, Phys. Ztschr. **8**, 662 (1907).

³⁾ H. Becquerel, C. R. **70**, 1313 (1870).

⁴⁾ Th. Wilm, Zur Kenntnis d. Platinmetalle; Dorpat 1882, 83 (Magister-Abhandlung).

⁵⁾ G. Neumann, Sitzber. Wiener Ak. **101**, 52 (1892).

⁶⁾ M. H. Travers, Proc. Roy. Soc. London **60**, 449 (1896/97).

⁷⁾ F. Winteler, Z. f. Elektroch. **4**, 98 (1897).

⁸⁾ A. Gutbier u. O. Maisch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1386 (1919).

⁹⁾ Dichte nach L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields zu 21 angenommen.

Angewandt g Pt	Absorptions- temperatur Θ	mm	Volumen des beim Erhitzen ab- gegebenen H	Volumen des H bei 0°, 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Pt
0,2601	- 20	748	1,9	1,80	145 : 1
0,2553	0	744	1,9	1,80	148 : 1
0,2551	+ 40	747	1,6	1,52	125 : 1
0,2563	+ 60	749	1,5	1,42	116 : 1
0,2480	+ 97	748	1,4	1,32	112 : 1
0,2590	+200	747	0,9	0,85	69 : 1

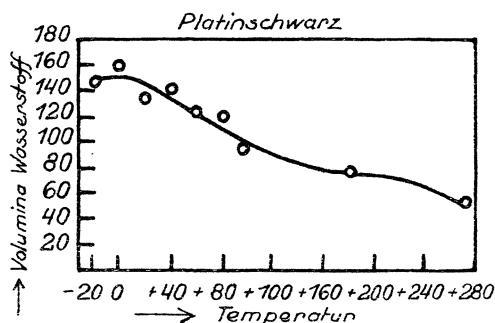


Fig. 114. Wasserstoffabsorption nach A. Gutbier und O. Maisch.

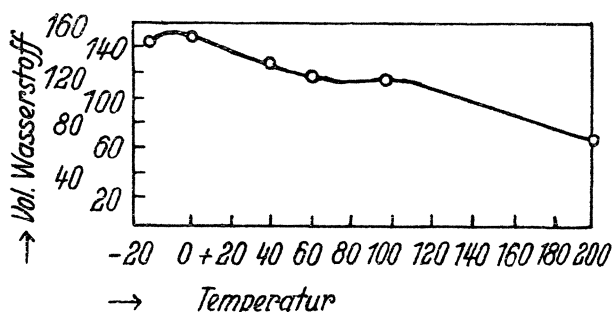


Fig. 115. Wasserstoffabsorption nach A. Gutbier und O. Maisch.

Bei 0° weist somit Platinschwarz das Maximum der Absorption auf.
 Versuche mit Platinschwamm. Dieser wurde durch Erhitzen von Platinschwarz auf 400° und Abkühlen unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd erhalten. Das Ergebnis war:

Angewandt g Pt	Absorptions- temperatur θ	mm	Volumen des beim Erhitzen ab- gegebenen H	Volumen des H bei 0° , 760 mm	Volumina H auf 1 Volumen Pt
4,8760	- 20	747	0,1	0,1	0,43 : 1
4,8760	0	748	0,1	0,1	0,43 : 1
4,8760	+ 40	744	0,1	0,1	0,43 : 1
4,8760	+ 70	747	0,1	0,1	0,43 : 1
4,8760	+ 97	746	0,15	0,15	0,65 : 1
4,8760	+ 180	748	0,2	0,2	0,86 : 1
4,8760	+ 300	747	0,2	0,2	0,86 : 1

Die vom Platinschwamm absorbierte Menge Wasserstoff war somit äußerst gering und betrug im Maximum 1 Volumen. Während Platinschwarz bei höherer Temperatur weniger aufnimmt, absorbiert Platinschwamm bei höherer Temperatur mehr Gas. Bei Temperaturen unter 0° C sinkt bei beiden Arten die Absorptionsfähigkeit.

Diese Ergebnisse kommen denen von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields sehr nahe, obwohl natürlich ein direkter Vergleich, da bei anderen Temperaturen gearbeitet wurde, nicht möglich ist.

Nach H. S. Taylor und R. M. Burns¹⁾ adsorbiert:

	bei 25°	110°	218°	
5 g Platin- schwamm	4,40 4,05	3,65 4,50	3,25 4,90	ccm H_2 , Volumen H_2 auf ein Volumen Pt
2,5 g Platin- schwarz	5,70 6,85	4,60 6,00		ccm H_2 , Volumen H_2 auf ein Volumen Pt

Da aus den neueren Arbeiten hervorgeht, daß der Wasserstoff im Platin in Atome dissoziiert ist, die Diffusionsgeschwindigkeit, die Löslichkeit in Platin der Quadratwurzel aus dem Druck proportional ist, somit der molekulare Zustand des Wasserstoffes im Platin auf Grund chemischer und physikalischer Beobachtungen unmöglich ist, suchten K. Bennewitz und P. Günther²⁾ die Frage zu beantworten, ob das Wasserstoffatom als solches im Platin erhalten bleibt oder ob es noch weiter in das positive und negative Elektron zerfällt. Aus den Gitterkonstanten unter Zugrundelegung der Bohrschen Vorstellung ergibt sich folgendes: Das Platinkristallgitter als kubisch-flächenzentriert aufgefaßt, ergibt sich für den Elementarwürfel eine Kantenlänge von $2,5 \cdot 10^{-8}$ cm. Aus dem Schmelzpunkt errechnet man den Durchmesser des Platinatoms mit $2,20 \cdot 10^{-8}$ cm. Somit ergibt sich ein Zwischenraum von $0,3 \cdot 10^{-8}$ cm. Das Bohrsche Wasserstoffatom besitzt einen Durchmesser von $1,1 \cdot 10^{-8}$ cm. Es bliebe also im Gefüge des Platingitters kaum Platz für das Bohrsche Wasserstoffatom. Daraus und aus anderen theoretischen Überlegungen schlossen K. Bennewitz und P. Günther auf vollständige Dissoziation der Wasserstoffatome im Platin. Umgekehrt wie R. Suhrmann (vgl. S. 1069),

¹⁾ H. S. Taylor u. R. M. Burns, Am. Journ. Chem. Soc. **43**, 1280 (1921).

²⁾ K. Bennewitz u. P. Günther, Z. f. phys. Chem. **111**, 257 (1924).

kamen sie auf Grund experimenteller Untersuchungen zu dem Schlusse, daß bei der Wasserstoffbeladung Widerstandszunahme auftritt. In nachstehender Kurve sind mit \times Beobachtungen aufgeführt, die nach dem Glühen in H_2 , die mit \circ versehenen nach dem Glühen im Vakuum erhalten wurden. Auf der Ordinate ist der Widerstand, auf der Abszisse die Gesamtglühzeit auf-

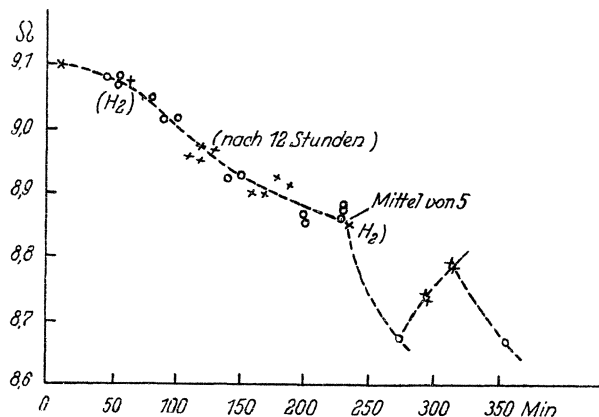


Fig. 116. Widerstandsänderung nach dem Glühen in H_2 und im Vakuum.
Nach K. Bennowitz und P. Günther.

getragen. Schwierigkeit lag im Auftreten des Tempereffektes nach dem Glühen des verwendeten Drahtes. Denn ein Pt-Draht zeigt nach dem Glühen Widerstandsabnahme durch Rekristallisation. Bei den jetzt zu besprechenden Versuchen war dieser Tempereffekt anfangs von der gleichen Größenordnung, wie die durch die Wasserstoffbeladung verursachte Widerstandsänderung des Platins. Bis zu 230 Minuten ist der Tempereffekt überwiegend, die Glüh-temperaturen betragen bis dahin 700—850°. Von hier ab wurden höhere Temperaturen angewendet und nun geht aus der Kurve hervor, daß ein Glühen im Vakuum eine Abnahme, ein solches im H_2 eine Zunahme des Widerstandes hervorruft.

Diese Widerstandszunahme mit der Gasbeladung versuchen K. Bennowitz und P. Günther in folgender Weise zu erklären. Bei Elektrolytlösungen pflegen sich die im elektrischen Felde entgegengesetzt wandernden Ionen gegenseitig zu behindern. Die Wanderung des Wasserstoffkerns im Platin müßte etwa 60 mal geringer sein, als die der Elektronen. Im festen Zustande müssen diese Hemmungen sich stärker bemerkbar machen, da den Elektronen und wohl auch den Kernen nur ganz bestimmt begrenzte Bahnen zur fortschreitenden Bewegung und damit zum Elektrizitätstransport dienen können. Es könnte daher ein Wasserstoffkern mehr als ein Elektron für den Stromtransport außer Wirksamkeit setzen, so daß schließlich eine Widerstandszunahme mit der Gasbeladung eintreten kann.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Ionisation durch Platin auf okkludierten Wasserstoff zurückzuführen ist, unternahmen F. Horton und A. C. Davies¹⁾ Untersuchungen über den Einfluß von Elektronenzusammenstößen

¹⁾ F. Horton u. A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. London **97**, 23 (1920); Chem. ZB. 1920, III, 335.

mit Platin und Wasserstoff. Die Ionisation bei 13,0 Volt rührte nicht von an der Platinelektrode haftendem O_2 , sondern von dem Metall her. Beim Zusammenstoß der Platinelektronen mit H_2 wird eine Strahlung bei einer Elektronengeschwindigkeit von 10,5 Volt erzeugt. Erreicht die Elektronengeschwindigkeit 13,9 Volt, so tritt noch ein zweiter Strahlungstypus auf. Bei 14,4 Volt zeigte sich Ionisation von H_2 , wozu bei 16,9 Volt ein zweiter Ionisationstypus tritt. Diese Resultate stimmen mit der Theorie des Wasserstoffatoms und Moleküls von N. Bohr überein.

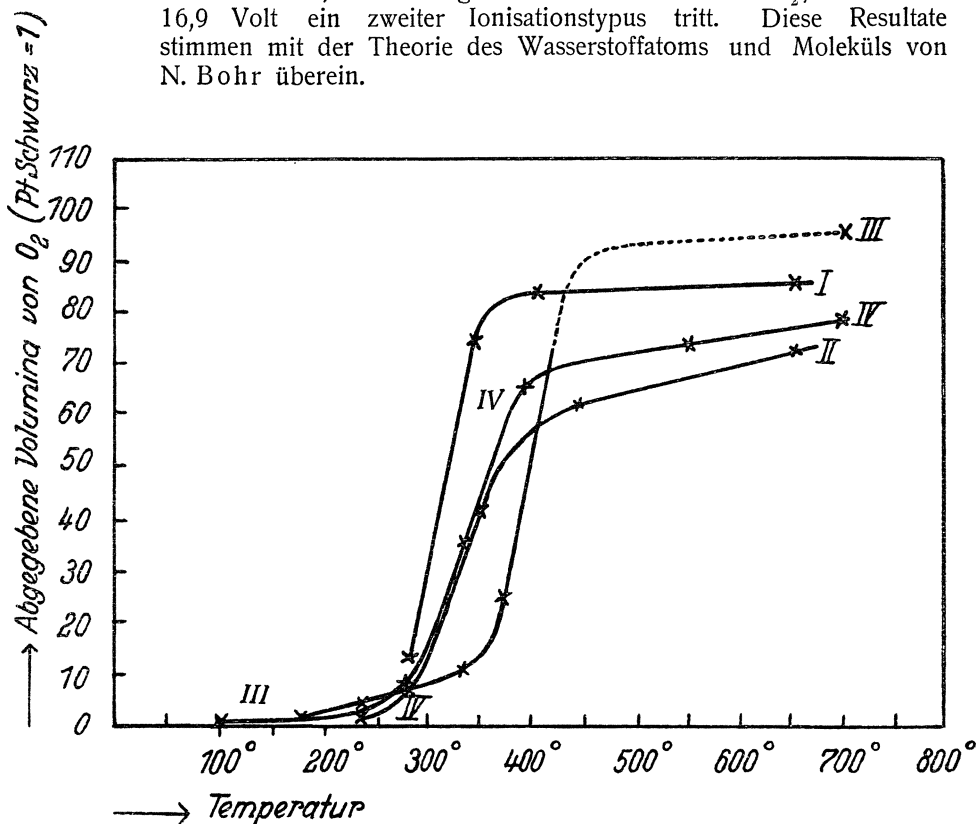


Fig. 117. Absorption von Sauerstoff durch Platinschwarz nach L. Mond, W. Ramsay und J. Shields.

Sauerstoff. Während es keinem Zweifel unterliegt, daß nicht nur Platinschwarz, sondern auch festes Platin Wasserstoff absorbiert, kann nur die Sauerstoffaufnahme des Platinmohrs als Tatsache hingestellt werden und man kennt — namentlich durch L. Wöhlers umfassende Untersuchungen — Oxyde: PtO , PtO_2 , Pt_2O_3 , PtO_3 , Pt_3O_4 (letztere fraglich). Ob das kompakte Platin in stande ist, Sauerstoff aufzunehmen, wird von einigen behauptet, von anderen verneint.

Während J. W. Döbereiner¹⁾ und Th. J. Pelouze und E. Frémy²⁾ die

¹⁾ J. W. Döbereiner, Journ. prakt. Chem. 1, 114, 369 (1834); Ann. d. Chem. u. Pharm. 12, 236 (1834); Pogg. Ann. 31, 512 (1834).

²⁾ Th. J. Pelouze u. E. Frémy in Fehlings Handwörterb. Braunschweig 1874, I, 27.

Aufnahme von O durch massiges Platin behaupteten, haben P. D. Graham¹⁾ und Th. Wilm²⁾ das Gegenteil gefunden. In neuerer Zeit hat sich namentlich A. Sieverts eingehend mit dieser Frage beschäftigt und R. Lucas hat die Aufnahme des O auf einen Iridiumgehalt des Platins zurückgeführt. Man vergleiche auch die Darlegungen von A. Magnus³⁾ über die Absorption durch metallischglänzendes Platin.

Von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields⁴⁾ wurde in gleicher Weise wie die Absorption von Wasserstoff auch die von Sauerstoff untersucht. Platinfolie ergab, zweimal mit reinem, trockenem Sauerstoff beschickt, bei gewöhnlicher Temperatur und bei Rotglut keine bemerkenswerte Gasmenge. Platinschwamm zeigte folgende O-Okklusion:

Bei dunkler Rotglut im luftleeren
Raum ausgepumpter Sauerstoff:

Mehrere Stunden bei Rotglut mit O₂ beschickt
und allmählich abgekühlt 2,1 Volumen
Zum zweiten Male beschickt 2,4 „

Eine Versuchsreihe mit einem zweiten Schwamm ergab:

Beschickt mit O₂ bei Rotglut 0,4 Volumen
„ „ O₂ bei gewöhnlicher Temperatur 0,5 „

Platinschwarz enthält stets eine beträchtliche Menge Sauerstoff, die anscheinend während des Waschens und Trocknens aus der Luft absorbiert wird. Das von den drei Forschern verwendete Platinschwarz nimmt, wenn es mehrere Tage einer O-Atmosphäre ausgesetzt wird, keinen O mehr auf.

In vorstehender Kurve S. 1104 sind auf der Ordinate die Zahl der von einer Volumeinheit Platinschwarz abgegebenen Sauerstoff- oder Kohlensäurevolumina eingetragen, auf der Abszisse die Temperaturen. O beginnt also bei 200° abgegeben zu werden; während zwischen 300 und 400° die Entwicklung sehr groß ist, ist bald nach 400° der größte Teil des O bereits abgegeben. Nachfolgende Tabelle gibt die von einer Volumeinheit Platinschwarz abgegebene Gesamtmenge von CO₂ und O an:

	CO ₂	O ₂	CO ₂ + O ₂
I	2,7	85,6	88,3
II	14,8	72,09	86,27
III	3,18	95,54	98,72
IV	14,15	78,38	92,53

Man erhält also ziemlich gut übereinstimmende Zahlen, die etwas unter 100 bleiben. Zur adsorbierten Sauerstoffmenge kann man aber nach der Tabelle bei Wasserstoff auf S. 1092 kommen. Wenn man die in Spalte 5 angegebene Differenz zwischen dem gesamten adsorbierten und dem schließlich abgepumpten H, welche die Menge an H darstellt, die von dem im Pt-Schwarz enthaltenen O zu H₂O verbrannt wird, *n* nennt, so ist *n*/2 die

¹⁾ P. D. Graham, Phil. Mag. **36**, 63 (1868).

²⁾ Th. Wilm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 2225 (1882).

³⁾ A. Magnus, Chem. ZB. 1905, I, 337.

⁴⁾ L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, Phil. Trans. Roy. Soc. London **186**, 657 (1895); Z. f. phys. Chem. **19**, 25 (1896).

im Pt-Schwarz enthaltene Menge O und $n/2v$, worin v = Volumen des Pt-Schwarz, ist die Zahl der von einer Volumeinheit Pt-Schwarz okkludierten O-Menge. Man bekommt dann für diese nach den Werten der Tabelle auf S. 1092:

A	enthielt	98,6	Volumina	O
B	"	103,0	"	"
C	"	103,2	"	"
D	"	101,8	"	"
II	"	99,0	"	"
III	"	102,3	"	"

Es ergeben sich ziemlich gut übereinstimmende, 100 allerdings ein wenig übersteigende Werte.

Der Einfluß verstärkten Druckes auf die Absorption von O hat sich deutlicher gezeigt als auf die Absorption von H. Beim höchsten angewendeten Druck ist das Volum des O ungefähr um 2% geringer als das ursprüngliche und bei Verstärkung des Druckes von 1 Atm. auf $4\frac{1}{2}$ Atm. sind im ganzen 2,4 ccm O verschwunden, was einer weiteren Absorption von $8\frac{1}{2}$ Volumina entspricht.

Der Einfluß der Temperatur auf die Absorption des Sauerstoffes wurde genau so, wie beim Wasserstoff untersucht und die Werte der nachfolgenden Tabelle gefunden:

Temperatur	Volumen ccm	Druck mm	Auf 0° und 760 mm Hg bezogenes Volumen ccm	Gesamter beim Erhitzen abgegebener O in Volumina
17,0°	31,32	751,8	29,17	0,0
78,0	37,87	755,0	29,27	
*16,0	30,78	750,3	28,71	2,2
131,6	39,40	753,0	26,34	12,5
*17,8	30,02	698,3	25,90	14,2
182,9	39,41	728,2	22,62	28,4
*15,5	30,13	590,7	22,16	30,2
237,1	36,77	708,9	18,36	46,5
*18,0	30,87	487,8	18,59	45,7

* Bedeutet die nach der Abkühlung gewonnenen Ergebnisse.

Während Wasserstoff beim Erhitzen abgegeben wird, wird Sauerstoff beim Erhitzen absorbiert.

Bei Rotglut wurden 111 Volumina abgegeben, 46,5 Volumina waren davon bis 237 absorbiert worden, daher enthielt das zu diesem letzten Versuche verwendete Platin $111 - 46,5 = 64,5$ Volumina O. Unter Zugrundelegung dieses Wertes bekommt man die Zahlen der folgenden Tabelle als die beim Erhitzen zu verschiedenen Temperaturen in einer Sauerstoffatmosphäre absorbierte O-Menge:

Temperatur	Im Pt-Schwarz enthaltene Sauerstoffvolumina
17,0°	64,5
78,0	66,7
131,6	78,7
182,9	94,7
237,1	111,0

Aus anderen Versuchen konnte von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields geschlossen werden, daß bis zu wenigstens 350° Sauerstoffabsorption stattfindet und daß die Temperatur der größten Absorption zwischen 350 und 444° liegt, während im luftleeren Raum bei diesen Temperaturen das Pt-Schwarz den größten Teil des O abgibt.

Gleich wie beim Wasserstoff haben L. Mond, W. Ramsay und J. Shields¹⁾ auch die Absorptionswärme bei der Aufnahme von Sauerstoff durch Platinschwarz experimentell untersucht und im ganzen 6 Werte gefunden:

10,0, 14,4, 11,8 11,1, 10,3, 12,0 Kal.

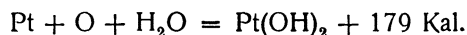
Den höchsten Wert abgerechnet, bekommt man 11,0 Kal. als Mittelwert pro Gramm Sauerstoff; bezogen auf Grammatom Sauerstoff ist diese Zahl 276 Kal.

L. Mond, W. Ramsay und J. Shields²⁾ diskutierten die Frage nach der Natur der Gasabsorption durch Platinschwarz. In Analogie mit Palladium wird von den einen an eine Verbindung gedacht, von M. Berthelot (l. c.) überzeugt als feststehend gehalten, von der Mehrzahl aber an eine feste Lösung im Sinne J. H. van t Hoff's gedacht. Die von den drei Forschern festgestellte Erscheinung, daß eine gegebene Menge Platinschwarz angenähert gleiche Volumina verschiedener Gase absorbiert, deutet auf ein Oberflächenphänomen hin. Dagegen spricht allerdings, daß CO und N nur in sehr geringen Mengen absorbiert werden.

Bei besonderer Berücksichtigung der Absorptionsverhältnisse an Sauerstoff läßt den drei Forschern die Annahme der Bildung einer bestimmten Verbindung oder eines Oxydes als wahrscheinlicher erscheinen. Um eine einfache physikalische Kondensation des O in den Kapillarenporen des Platinschwarz kann es sich nicht handeln, denn dann müßte auch eine Temperaturerhöhung unter 300° Sauerstoffabgabe bewirken, während gerade das Gegenteil der Fall ist. Läge eine feste Lösung vor, müßte Pt in allen verschiedenen Formen angenähert die gleiche Menge O absorbieren, allerdings bei verschiedener Absorptionsgeschwindigkeit, was nicht der Fall ist.

Um die Annahme nachzuprüfen, daß die Absorption von O auf einer oberflächlichen Oxydation beruht, wurden Vergleichsversuche mit Platinoxidulhydrat Pt(OH)₂ angestellt. Das nicht ganz chlorfrei darstellbare Präparat, bei 100° getrocknet, besaß stets mehr als die theoretische O-Menge und sie wurde größer, je länger das Trocknen dauerte. Ganz ähnlich wie beim Platinschwarz werden beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in einem Strom trockener Luft noch weitere Mengen von O absorbiert und erst zwischen 237 und 360° wieder abgegeben. Das entstandene Platinoxidul gibt sein O im Vakuum sehr langsam bei 380° ab. Bei 444° kann ein sehr großer Teil des Sauerstoffes allmählich abgepumpt werden, vollständig aber erst bei Rotglut.

Es scheinen sich also Platinoxidul und Platinschwarz in vieler Hinsicht ähnlich zu verhalten; der O entweicht beim Erhitzen im Vakuum aus dem ersteren langsamer und bei höherer Temperatur. Sehr zugunsten der Ansicht, daß die Absorption von O in einer oberflächlichen Oxydation des fein verteilten Metalles seine Erklärung findet, spricht nach den drei Forschern die Thomsensche Bestimmung der Bildungswärme von Platinoxidulhydrat. Die Reaktion:



¹⁾ L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, Z. f. phys. Chem. **25**, 674 (1898).

²⁾ Dieselben, ebenda **25**, 683 (1898).

entwickelt für 16 g O 179 Kal., während L. Mond, W. Ramsay und J. Shields für die Absorption der gleichen Menge O durch Platinschwarz 176 Kal. gefunden hatten.

L. Wöhler¹⁾ hat nachgewiesen, daß Platin durch Luft und Sauerstoff bei jeder Temperatur direkt oxydierbar ist, und daß sich sauerstoffhaltendes Platin oxydisch verhält, in Salzsäure löslich ist.

Platinmohr wirkt oxydierend, bläuend gegen neutrale Jodkaliumstärke und beim Ansäuern wird die Reaktion sehr stark. Sie tritt erst einige (wenn auch kurze) Zeit nach der Darstellung ein. Sie ist besonders stark, wenn Pt-Mohr lange Zeit bei Wassertemperatur im Sauerstoff getrocknet wird; sie entspricht der aufgenommenen Sauerstoffmenge. Das Gleichgewicht stellt sich dabei sehr langsam ein. Eine Versuchsreihe ergab, daß während des Erhitzens von 0,5133 g von 109—280° in einer Gesamtzeit von 6 Wochen mehr als 2,3% Sauerstoff aufgenommen wurden. Ähnliche Zahlen wurden auch noch durch andere Versuche erhalten. Löslichkeitsversuche in HCl ergaben Löslichkeiten mehrerer Mohre von 12—18% Pt, je nach der Vorbehandlung. In salzsaurer Lösung wurde qualitativ und quantitativ die Gegenwart von Platinoxydul nachgewiesen. Durch Vergleichsversuche stellte L. Wöhler fest, daß Platinoxydulhydrat bei allen angestellten Reaktionen sich ganz gleich, wie das Oxyd des Pt-Mohrs verhält. Der feine Verteilungszustand des Mohrs gegenüber Pt-Schwamm und kompaktem Platin begünstigt sehr die Oxydation und wird von L. Wöhler z. T. durch die größere Reaktionsbeschleunigung infolge geringer Leitfähigkeit der Reaktionswärme durch die feinsten Teilchen gedeutet. Platinschwamm wurde bei 420—450° im Sauerstoff bis zu 44% zu schwarzem Pulver oxydiert, das Platinoxydul war, ohne die Grenzen der Oxydierbarkeit zu erreichen. Feine Platinfolie (Platinschaum) wurde unter gleichen Bedingungen aber ungleich langsamer oxydiert. Nach L. Wöhler erfolgt die Autoxydation des Mohrs durch Wasserersetzung als nasse Autoxydation, die von Pt-Schwamm und -Folie bei 400° als trockene Autoxydation.

L. Wöhlers Versuche ergeben also eine volle Bestätigung der Vorstellungen von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields.

Der Zersetzungsdruck des nach L. Wöhler²⁾ sich bildenden Platinoxyduls erreicht bei etwa 600° eine Atmosphäre³⁾, weshalb man annehmen müßte, daß das Oxydul oberhalb dieser Temperatur in Sauerstoff von gewöhnlichem Druck nicht mehr beständig ist. L. Wöhler hat aber später³⁾ die Ansicht geäußert, daß die Bildung von Platinoxydul in Sauerstoff von Atmosphärendruck auch noch bei 900° möglich sei und zwar in Form einer festen Lösung von viel geringerem Sauerstoffdruck. Damit könnte man auch die Beobachtung von G. Bodländer und K. Köppen⁴⁾ in Einklang bringen, die fanden, daß ein Platindrahtnetz zwischen 700 und 900° Sauerstoff adsorbiert und an die Bildung einer anderen Verbindung, als der von L. Wöhler festgestellten, dachten. K. Langer und V. Meyer⁵⁾ haben dann gefunden, daß bei 1690° ein Platinrohr beim Durchleiten von Sauerstoff eine meßbare aber begrenzte

¹⁾ L. Wöhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3475 (1903); vgl. auch L. Wöhlers Hab.-Schrift, Karlsruhe 1901, 23.

²⁾ Derselbe, Z. anorg. Chem. **40**, 423 (1904).

³⁾ Derselbe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3539 (1906); Z. f. Elektroch. **12**, 781 (1906).

⁴⁾ G. Bodländer u. K. Köppen, Z. f. Elektroch. **9**, 760 (1903).

⁵⁾ K. Langer u. V. Meyer, Pyrochem. Untersuchungen 1885, 11 u. 21.

Menge von Gas adsorbiere. E. Goldstein¹⁾ hat gefunden, daß man aus einer Geissleröhre Sauerstoff rasch entfernen kann durch Erhitzen des als Kathode verwendeten Platindrahtes auf Weißgelbglut.

L. Holborn und F. J. Austin²⁾ fanden, daß die Zerstäubung des glühenden Platins in O bei 1150—1500° größer ist, als in anderen Gasen. Jedenfalls sind das Grenzen, die wie A. Sieverts³⁾ sagt, weit über die Temperaturgrenzen hinausgehen, innerhalb deren Oxyde des Platins, wie sie bisher bekannt waren, bestehen können.

A. Sieverts³⁾ stellte nun seinerseits Versuche an in gleicher Weise und mit dem gleichen Platin wie bei Wasserstoff, S. 1097:

bei	20°	200°	300°	400°	500°
ccm O	0,11	0,11	0,14	0,14	0,14
Zeit	0	35	52	65	72 Minuten
bei	600°	700°	800°	900°	1000°
ccm O	0,19	0,18	0,18	0,25	0,29
Zeit	80	90	96	102	110 Minuten.

Bei der relativ kleinen Oberfläche des Drahtes wurden also nur sehr kleine Werte erhalten. Nach dem Erkalten waren 0,3 ccm verschwunden, von denen die Hälfte = 0,1 Volumen in der Wärme aus dem Metall abgepumpt werden konnten.

Also vollkommene Übereinstimmung sowohl beim Wasserstoff, wie beim Sauerstoff mit den an Platinfolie erhaltenen Werten von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields.

Als Ergänzung zu L. Wöhlers Untersuchungen kann die Arbeit von R. Vondracek⁴⁾ angesehen werden, der zu dem Resultate kam, daß das aktive Platinschwarz eine sehr labile Verbindung von Platin und Sauerstoff sei.

An den gleichen Apparaten, wie G. Bodländer und K. Köppen, stellte dann R. Lucas⁵⁾ Untersuchungen mit einem Platindrahtnetz bei Temperaturen von 850°, 920°, 960°, 990° an. Er konnte eine deutlich wahrnehmbare Druckverminderung feststellen, die auf die Absorption durch das Platin⁶⁾ zurückzuführen ist und die er bis zu 1200 Minuten lang bei konstanter Temperatur verfolgte. Zwischen 900 und 1000° ist die Absorption außerordentlich stark; bei 990° zeigten die Versuche z. B. schon nach 10 Minuten eine Absorption von über 50 mm entsprechender Druckverminderung. Von Einfluß zeigte sich die Vorgeschichte des Platins, das zum Versuch verwendet wird. Ist das Platin z. B. längere Zeit sehr hohen Temperaturen ausgesetzt gewesen, so tritt dann bei niederen Temperaturen eine sehr bedeutende Absorption auf, was sich so erklären läßt, daß durch die Einwirkung sehr hoher Temperaturen das gebildete Oxyd zersetzt und die Oberfläche wieder frei und angreifbar wird. Über 1000° nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab. Während die Endtemperatur nicht ermittelt werden konnte, wurde der Beginn der Absorption mit 615° festgestellt. Nachdem unter anderen L. Holborn und

¹⁾ E. Goldstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 4147 (1904).

²⁾ L. Holborn u. F. J. Austin, Sitzber. preuß. Ak. 1903, 245.

³⁾ A. Sieverts, Z. f. phys. Chem. **60**, 187 (1907).

⁴⁾ R. Vondracek, Z. anorg. Chem. **39**, 38 (1904).

⁵⁾ R. Lucas, Z. f. Elektroch. **11**, 182 (1905).

⁶⁾ Da das Gewicht des zu den Untersuchungen verwendeten Platins nicht angegeben ist, sei hier auf eine Wiedergabe der Zahlen, die in kein Verhältnis zur Menge gebracht werden können, verzichtet.

F. J. Austin¹⁾ gezeigt hatten, daß die Zerstäubung von Platin, Iridium, Rhodium, nur in Gegenwart von Sauerstoff auftritt, daß Iridium in Luft 10 mal stärker als Platin, in Sauerstoff sogar 11 mal stärker als in Luft zerstäubt, kam R. Lucas zu der Ansicht, daß die Ursache der von ihm beobachteten Entziehung von Sauerstoff in dem Ir-Gehalt des Platins zu suchen sei. Gewöhnliches enthält etwa 1% Ir, Drahtnetz aber 5%. Als R. Lucas die gleichen Versuche mit absolut reiner Platinfolie während einer Versuchsdauer von mehreren Stunden zwischen 500 und 900° ausführte, konnte er keine Absorption wahrnehmen.

Aus diesen Versuchen geht wohl ziemlich deutlich hervor, daß chemisch reines Platin in dichter Form nicht imstande ist, Sauerstoff in nachweisbaren Mengen aufzunehmen.

Über die Aufnahme von Sauerstoff durch kolloides Platin vgl. die Untersuchungen von C. Paal und C. Amberger.²⁾

Nach H. S. Taylor und R. M. Burns³⁾ adsorbiert:

	bei 25°	110°	218°	
Platin- schwamm 5 g { schwer	3,90 1,90	3,25 2,80	3,10 4,30	ccm Volumina O ₂ auf ein Volumen Pt
Platin- schwarz 2,5 g { schwer	8,00 26,50	6,95 26,10		ccm Volumina O ₂ auf ein Volumen Pt

Stickstoff. Nach R. Vondracek⁴⁾ sättigt sich Platinschwarz in Ammoniaklösungen mit Stickstoff und kann aus dem Platinschwarz durch Kalilauge wieder ausgetrieben werden.

Schwefeldioxyd. Nach A. Sieverts und E. Jurisch⁵⁾ ist Schwefeldioxyd in metallischem Platin unlöslich. Das Schwefeldioxyd gab bei längerer Versuchsdauer allerdings stets Verluste, die aber nicht aufgeklärt werden konnten, obwohl sich Gold und Silber gegen SO₂ ebenso verhielten.

Kohlensäure. G. Magnus⁶⁾ hatte früher angegeben, daß Platinschwamm etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens SO₂ bei 0° adsorbiert.

Nach H. S. Taylor und R. M. Burns⁷⁾ adsorbiert:

	bei 25°	110°	218°	
5 g Platin- schwamm {	3,30 0,05 >	2,60 0,05 >	2,10 0,05 >	ccm CO ₂ , Volumina CO ₂ auf ein Volumen Pt
2,5 g Platin- schwarz {	5,10 1,70	4,00 0,85		ccm CO ₂ , Volumina CO ₂ auf ein Volumen Pt

¹⁾ L. Holborn u. F. J. Austin, Sitzber. Berliner Ak. 1903, 245.

²⁾ C. Paal u. C. Amberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2202 (1907).

³⁾ H. S. Taylor u. R. M. Burns, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 1280 (1921).

⁴⁾ R. Vondracek, Z. anorg. Chem. **39**, 24 (1904).

⁵⁾ A. Sieverts u. E. Jurisch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 221 (1912).

⁶⁾ G. Magnus, Pogg. Ann. **89**, 609 (1853); vgl. auch J. P. Cooke u. Th. Richards, Am. Journ. Chem. Soc. **10**, 81 (1888).

⁷⁾ H. S. Taylor u. R. M. Burns, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 1280 (1921).

Kohlenoxyd. Im Anschluß an ihre Untersuchungen über die Absorption von Wasserstoff durch kompaktes Platin untersuchten A. Sieverts und E. Jurisch¹⁾ auch die Löslichkeit von Kohlenoxyd bei 1136° und fanden, daß keine Aufnahme eintritt.

Dagegen nimmt Platinmohr Kohlenoxyd auf.

E. Harbeck u. G. Lunge²⁾ fanden beim Überleiten von Kohlenmonoxyd über Platinmohr folgende, dann beim Erhitzen von 18 auf 350° abgegebene Mengen von CO:

Versuch:	Auf 1,7369 g Pt gefunden ccm CO:	Auf 1 Vol. Pt berechnet Vol. CO:	In Gewichts- prozenten:
I	4,9	60,4	0,353
II	4,6	56,7	0,331
III	4,4	54,2	0,316
IV ³⁾	5,091	59,05	0,345

Die Zersetzung trat bei 250° ein. Die Adsorption trat auch dann ein, als vor der Einwirkung von CO $\frac{1}{2}$ Stunde lang Wasserstoff über das Platin geleitet worden war (Versuch II). Bei Versuch IV war der Nachweis des Kohlenmonoxydes durch direkte Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wägen geführt worden.

E. Harbeck und G. Lunge schlossen aus diesen Ergebnissen auf eine sich wenigstens oberflächlich bildende Kohlenmonoxydverbindung des Platins. Versuche, diese Verbindung durch Lösungsmittel von dem unangegriffenen Metall abzulösen, hatten ein negatives Resultat.

Bei niedrigerer Temperatur als E. Harbeck und G. Lunge, untersuchte A. v. Hemptinne⁴⁾ die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Platinschwarz und fand, daß genau so wie bei Wasserstoff Pt bei -78° weniger adsorbiert, als bei +15°. Die Absorption bei niedriger Temperatur ist im Mittel bei Kohlenoxyd größer als bei Wasserstoff, aber der Einfluß der Temperatur ist beim Wasserstoff größer als beim Kohlenoxyd, wie vorstehende Kurve zeigt, bei der alles, was bei Fig. 112 gesagt wurde, für die Anordnung und Zeichnung der Kurve gilt. In beiden Kurven, Fig. 112 und Fig. 118, ist der erste plötzliche Abfall AC durch das Entweichen des durch Oberflächenkondensation festgehaltenen Gases bedingt. Bei CO verläuft die Kurve praktisch parallel der AB-Kurve und erst zwischen -40 bis -30° scheint eine plötzliche Absorption des CO stattzufinden. Auch beim H war in diesem Gebiete die stärkste Absorption im untersuchten Temperaturgebiet festgestellt worden.

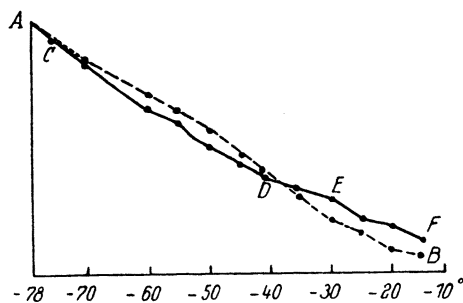


Fig. 118. Absorption von Kohlenoxyd durch Platinschwarz nach A. v. Hemptinne.

¹⁾ A. Sieverts u. E. Jurisch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 228 (1912).

²⁾ E. Harbeck u. G. Lunge, Z. anorg. Chem. **16**, 58 (1898).

³⁾ Dieser Versuch war mit 1,8449 g Platinmohr ausgeführt worden.

⁴⁾ A. v. Hemptinne, Z. f. phys. Chem. **27**, 437 (1898).

Auch für CO scheinen nach A. v. Hemptinne seine Versuche eher auf eine Verbindung mit Platin als auf eine feste Lösung zu deuten.

Über den CO-Gehalt des Platins vgl. auch bei L. Mond, W. Ramsay und J. Shields, l. c.

Nach H. S. Taylor und R. M. Burns¹⁾ adsorbiert:

	bei 25°	110°	218°	
5 g Platin- schwamm	3,50 0,20	2,80 0,85	2,20 0,45	ccm CO, Volumina CO auf ein Volumen Pt
2,5 g Platin- schwarz	7,00 18,00	6,20 19,70		ccm CO, Volumina CO auf ein Volumen Pt

Helium. Nach M. W. Travers²⁾ absorbiert Platin beträchtliche Mengen von Helium. Wenn man in einer Plückerschen Röhre Helium dem elektrischen Funkenstrom aussetzt, wird es von dem auf die Röhrenwand stäubenden Platin absorbiert. M. W. Travers untersuchte aus Cleveit erhaltenes Helium. Die in eine Spirale auslaufenden Elektroden waren aus starkem Platindraht und bis zur Spirale von einem dünnen Glasrohr umhüllt. Nachdem dieses Rohr mit Helium unter 3 mm Druck gefüllt und mit der Stromquelle verbunden war, bildete sich sehr rasch an den Wänden Platinbeschlag und das rötlich gelbe Licht im Rohr ging in Grün über und allmählich trat die Phosphorescenz des Vakuums ein, die Funken übersprangen außerhalb des Rohres und aus der Röhre ließ sich jetzt kein Gas mehr auspumpen. Helium war vom Platin vollständig absorbiert worden. Durch Erwärmen konnte das Gas dem Platin wieder entzogen werden und der Farbwechsel trat im Rohre nun in umgekehrter Reihenfolge wieder ein. Auch andere dem Helium beigemischte Gase wurden von dem zerstäubten Platin aufgenommen. Beigemengter Wasserstoff wurde leicht mit aufgenommen, auch Kohlenstoffverbindungen und Stickstoff gelang es, wenn auch schon schwerer, mit aufzunehmen, während das Argon nur spurenweise in das Platin eintrat. Diese durch M. W. Travers gefundene Absorption von Stickstoff ist um so bemerkenswerter, als wir sonst keinerlei Angaben von einer Absorption von Stickstoff allein durch kompaktes, beziehungsweise reines, sauerstofffreies Platin besitzen (fein verteilter Platinmohr muß ja als eine, wenn auch sehr lockere Verbindung von Platin mit etwas Sauerstoff angesehen werden).

Vgl. S. 1086, über die Radioaktivität des Platins die Untersuchungen von F. Soddy.

Absorption von Wasser durch Platinschwarz. Auch auf verschiedene Weise dargestelltes Platinschwarz enthält nach den Untersuchungen von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields³⁾ stets, wenn auch geringe, Mengen von Wasser, wie es auch niemals frei von Sauerstoff zu erhalten ist, vielmehr eine Verbindung von Platin mit geringen Mengen von O seinem Wesen nach ist. Selbst mit Hilfe von Phosphorpentoxyd im luftleeren Raum gelang es den drei

¹⁾ H. S. Taylor u. R. M. Burns, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 1280 (1921).

²⁾ M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. London **60**, 449 (1896). Ref. Chem. ZB. 1897, I, 630.

³⁾ L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, Z. f. phys. Chem. **19**, 29 (1896).

Forschern nicht, bei Temperaturen unterhalb 400° das Wasser vollständig zu entfernen. Bei dieser Temperatur aber fängt das Platinschwarz an in Platinschwamm, also schon metallisch grobgefügeres Platin, überzugehen. Das heißt so viel, als daß bei dieser Temperatur eben schon die Platinsauerstoffverbindung beginnende Zerstörung zeigt. L. Mond, W. Ramsay und J. Shields haben gefunden, daß die von Platinschwarz im luftleeren Raum zurückgehaltenen bzw. abgegebenen Wassermengen ziemlich konstant sind. Drei auf verschiedenem Wege dargestellte Präparate wurden geprüft und wie die nachfolgende Tabelle zeigt, enthielt das Platinschwarz gegen 0,5% Wasser und beiläufig die Hälfte wurde im luftleeren Raume bei 130° abgegeben. Deutlich kann man erkennen, daß die vom Platinschwarz zurückgehaltene Wassermenge bei jeder gegebenen Temperatur angenähert konstant ist.

Temperatur	Erste Darstellung		Zweite Darstellung		Dritte Darstellung		
	I	II	III	IV	V		
130°	—	0,26%	0,21%	—	—		
257	—	—	0,33	—	—		
280	—	—	—	0,40%	0,38%		
320	—	—	—	—	0,43		
330	—	—	—	0,46	—		
360	—	—	—	—	0,47		
410	—	—	—	0,49	—		
440	—	—	0,43	—	—		
650 (?)	0,54%	0,46%	0,45	0,52	0,49		

Äthylen. Nach H. S. Taylor und R. M. Burns¹⁾ adsorbiert:

	bei 25°	110°	218°	
5 g Platin- schwamm	3,45 0,05 >	2,60 0,05 >	2,05 0,05 >	ccm C ₂ H ₄ , Volumina C ₂ H ₄ auf ein Volumen Pt
2,5 g Platin- schwarz	5,80 7,70	4,60 6,00		ccm C ₂ H ₄ , Volumina C ₂ H ₄ auf ein Volumen Pt

Absorption von SiO₂. Nach G. K. Burgess und R. G. Waltenberg²⁾ nimmt Platin in oxydierender Atmosphäre und bei Temperaturen um 1000° in Gegenwart von (nicht in Berührung) SiO₂ anscheinend geringe Mengen dieser Substanz auf.

Angreifbarkeit von Platin.

Einwirkung von Sauerstoff. Schon bei der Besprechung der Absorption des Sauerstoffs durch Platin ist gesagt worden, daß es verschiedene Oxydationsstufen von Platin gibt, daß man aber die Kenntnis von diesen erst in neuerer Zeit durch die Studien von L. Wöhler³⁾ erlangt hat. Jedenfalls muß

¹⁾ H. S. Taylor u. R. M. Burns, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 1280 (1921).

²⁾ G. K. Burgess u. R. G. Waltenberg, Journ. Washington Acad. of Sc. **6**, 365; nach Chem. ZB. 1916, II, 725.

³⁾ L. Wöhler, Die Pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins. Karlsruhe 1901, 40.

man die Affinität des Platins zum Sauerstoff als sehr gering bezeichnen und eine Einwirkung des Sauerstoffs auf Platin (soweit es sich um gewöhnliche Temperaturen und kompaktes Platin handelt), findet nicht statt. Anders ist es mit Platinschwarz, das schon bei seiner Bildung Sauerstoff enthält und als eine, wenn auch sehr wenig stabile Verbindung von Platin mit Sauerstoff angesehen werden kann.

Nach L. Wöhler spielt bei der Oxydation die feinere Verteilung eine sehr wichtige Rolle. Feinst verteilter Platinmohr oxydiert sich sehr rasch an der Luft. Der durch Salzsäure von seinen feinsten oxydierten Teilchen befreite Mohr bedarf kurzen Erhitzens auf dem Wasserbade, der geglühte metallische, aber dabei noch ziemlich feinkörnige Mohr, schon sehr langes Erhitzen bei dieser Temperatur, um einigermaßen aktiviert zu werden. Das gleiche gilt vom metallgrauen Platinschwamm. Durch Erhitzen im Sauerstoff auf Temperaturen zwischen 150 und 200° kann der gleiche Erfolg erzielt werden. Draht oder Blech muß zu wiederholten Malen auf 300° und darüber erhitzt werden und wieder abgekühlt werden, damit es sich an der Außenseite so weit lockert, daß sich diese oxydieren läßt, saures Jodkalium, nicht aber neutrales schwach bläut und auf Knallgas — allerdings erst bei 50° — reagiert. Es tritt dabei tatsächlich Oxydation ein, denn bei gewöhnlicher Temperatur bleibt Platindraht in Sauerstoff indifferent, in Rotglut wird er polarisiert. Daher verliert auch ein bis zur hellen Gelbglut erhitzter Platinschwamm infolge völligen Verlustes von gebundenem Sauerstoff seine Wirkung auf Knallgas.

Das Weitere hierüber ist schon früher auf S. 1108 gesagt worden.

E. Goldstein¹⁾ wies darauf hin, daß bei mit Sauerstoff gefüllten Spektralröhren, die Aufnahme des O durch Platin schon lange bekannt war, daß bei den Entladungen eine Sauerstoffbindung stattfindet. Nach E. Goldstein geht die Adsorption besonders schnell vor sich, wenn man die Platinkathode auf Weißgelbglut erhitzt. Drähte von etwa 0,4 mm Dicke bei einer freien Länge von etwa 1 cm kommen bei den in Geisslerschen Röhren benutzten Verdünnungen bei kräftigen Primärströmen und mittelgroßen Induktorien schon zu kräftigem Glühen. Mit etwa 50—100 ccm Sauerstoff gefüllt in der bei Geisslerschen Röhren üblichen Dichte, wird beim Durchgang einer Entladung, welche die Kathode zur Hellglut bringt, der Sauerstoff in 1—2 Minuten zur Gänze adsorbiert, so daß die Röhre dann die Erscheinung des Röntgenvakuum zeigt und die Entladung hört gänzlich auf. Noch rascher erfolgt die Bindung des O, wenn die Röhre mit trockener Luft gefüllt war. E. Goldstein glaubt, daß die lebhafte Oxydation des Platins damit zusammenhängt, daß bei der Entladung der Sauerstoff in Geisslerschen Röhren sich in Ozon verwandelt.²⁾

Vgl. darüber auch: Th. Wilm,³⁾ H. Le Chatelier⁴⁾ und Fr. C. Phillips.⁵⁾

Ammoniak. Die Einwirkung von Ammoniak auf metallisches Platin haben unter anderen G. T. Beilby und G. G. Henderson⁶⁾ untersucht. Dunkelwerden tritt an der Oberfläche des Metalles erst bei Temperaturen von 800°

¹⁾ E. Goldstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 4147 (1904).

²⁾ Derselbe, ebenda **36**, 3042 (1903).

³⁾ Th. Wilm, Zur Chemie der Platinmetalle. St. Petersburg-Dorpat 1882, 91.

⁴⁾ H. Le Chatelier, Z. f. phys. Chem. **1**, 516.

⁵⁾ Fr. C. Phillips, Am. Journ. Chem. Soc. **16**, 163 (1894).

⁶⁾ G. T. Beilby u. G. G. Henderson, Journ. chem. soc. London **79**, 1254 (1901).

auf, die Metallfläche verliert dabei an Glanz, wird deutlich wahrnehmbar matter und bekommt meist wohl erst bei Vergrößerung sichtbare Blasen und Wülste. Sie konnten auch öfters einen dunklen aus gebildetem Platinmohr bestehenden Überzug erkennen, der aber nur ganz leicht an der Oberfläche des Metalls haften bleibt und sehr leicht entfernt werden kann. Nach G. T. Beilby und G. G. Henderson¹⁾ wird das Platin bei Behandlung mit Ammoniak bei hohen Temperaturen weniger elastisch. Auch die elektrische Leitfähigkeit nimmt etwas ab.

W. C. Heraeus²⁾ erhitze einen Platindraht innerhalb einer von trockenem Ammoniak durchstrichenen Glasröhre elektrisch bis auf etwa 1500° durch 30 Minuten und konnte keine wesentliche Änderung feststellen.

Nach P. Sabatier und J. B. Senderens³⁾ wird Platin durch NO₂ nicht angegriffen. Vgl. auch die Untersuchungen von W. R. Hodgkinson und F. K. S. Lowndes.⁴⁾

Fluor. Nach H. Moissan⁵⁾ wird Platin von reinem Fluor bei 500 bis 600° angegriffen, wobei sich PtF₂ bildet.

Einwirkung von Chlor. Die Affinität zwischen Chlor und Platin ist eine verhältnismäßig große. Sie ist größer, als die zu den anderen Halogenen Fluor, Brom und Jod.

Es sollen hier nicht die Methoden zur Darstellung von Platin-Chlorverbindungen besprochen werden, sondern nur die Angreifbarkeit des Platins für Chlor.

L. Troost und P. Hautefeuille⁶⁾ fanden, daß sich an den kälteren Teilen eines Platinrohrs kleine Platinkriställchen abscheiden, wenn man bei 1400° in einem inerten Gas etwas Chlor einwirken läßt. Es bildet sich zuerst PtCl₂, das dann dissoziiert wird. Sie nehmen an, daß das Gas nicht Platin ist, sondern Platinchlorür, das sich durch die Abkühlung dissoziiert und daher Platinkristalle bildet.

F. Seelheim⁷⁾ brachte in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas ein dünnes Platinblech, erhitze von außen zum hellen Glühen und leitete einen langsamen Chlorstrom durch die Röhre, während der Dauer von 24 Stunden. Hierauf war die Röhre hinter dem Blech mit einer Menge von Platinkristallen bedeckt, welche die Formen 100, 111, 110 zeigten, schön ausgebildet, kompakt, glänzend waren. Kleinere Kristalle wurden in einer Porzellanröhre bei einer Einwirkung von nur ein paar Stunden erhalten. Um die Flüchtigkeit des Platins zu beweisen und dem Einwand zu begegnen, daß das Platin durch den Chlorstrom mechanisch mitgeführt worden sein könnte, gab F. Seelheim in ein kleines Porzellankölbchen mit engem Halse, das mit Lehmbeschlag versehen war, etwas Platinchlorür und erhitze nun, ohne zu verschließen, zur hellen Rotglut. Nach dem Zerschlagen zeigte sich, daß das Platin sublimiert war; unten in der Röhre waren netzartige Kristalle und

¹⁾ G. T. Beilby u. G. G. Henderson, a. a. O.

²⁾ W. C. Heraeus, Z. f. angewandte Chem. **10**, 920 (1902).

³⁾ P. Sabatier u. J. B. Senderens, C. R. **114**, 1429 (1892).

⁴⁾ W. R. Hodgkinson u. F. K. S. Lowndes, Ch. N. **58**, 223 (1888).

⁵⁾ H. Moissan, C. R. **24**, 283 (1891).

⁶⁾ L. Troost u. P. Hautefeuille, C. R. **84**, 947 (1877).

⁷⁾ F. Seelheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 2067 (1879).

darunter waren Boden und Wand des Kölbchens mit mikroskopischen, sehr gut ausgebildeten Platinkristallen bedeckt. Platin ist also in Chlorgas flüchtig.

Victor Meyer¹⁾ fand, daß von einer abgewogenen Menge Platin, die bei etwa 1570° eine Stunde lang einem äußerst lebhaften, trockenen Chlorstrom ausgesetzt war, ungefähr 1% verflüchtigt.

H. Goldschmidt²⁾ ließ einen Chlorstrom durch 2 Stunden über Platinblech bei einer Temperatur von 250° streichen, ohne daß die mindeste Gewichtsveränderung festgestellt werden konnte. Ebenso wirkte Holzkohle, die mit Chlor gesättigt worden war, im erhitzten, zugeschmolzenen Rohr auf Platin nicht ein. Auch Chlorhydrat, $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, wirkte unter denselben Bedingungen nicht ein, während Phosphorpentachlorid auf kompaktes Platin bei 250° nach dem Schema $\text{Pt} + \text{PCl}_5 = \text{PtCl}_2 + \text{PCl}_3$ wirkte. Eine Einwirkung auf Platinschwamm hatte schon früher P. Schützenberger³⁾ festgestellt.

Auch C. Langer und V. Meyer⁴⁾ stellten die Einwirkung von Chlor und Brom fest, die namentlich in der Nähe des Schmelzpunkts bei etwa 1600° sehr heftig ist.

Nach W. R. Hodgkinson und F. K. S. Lowndes⁵⁾ zersetzt Chlor einen Platindraht, wenn eine in einem mit Cl gefüllten Glaskolben befindliche Platinspirale durch elektrischen Strom zu kräftigem Glühen erhitzt wird. In etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bedeckt sich der Draht mit kleinen Platinkriställchen und es bildet sich Platinchlorid (PtCl_2). Wenn man in die Platinspirale Mineralien, Graphit, Kohle usw. bringt und dann in der Cl-Atmosphäre glüht, so überziehen sich diese Körper mit glänzendem Platinüberzug, der sehr fest an der Unterlage haftet.

L. Pigeon,⁶⁾ der das Platinchlorid und seine Bildung aus kompaktem Platin (Platinschwamm) und Platinmohr untersuchte, fand, daß Platinschwamm bei 360° von Chlor angegriffen wird, wobei sich die Farbe ändert. Von 100 Teilen Platinschwamm wurden hierbei aber nur ungefähr 8 Teile Chlor gebunden, während Platinmohr vollständig umgewandelt wird.

Schwefeldioxyd. Die Einwirkung von getrocknetem, reinem SO_2 auf vollkommen reines Platin in Form von Blech geht nach J. Uhl⁷⁾ in der Weise vor sich, daß sich freies SO_3 und Platinsulfid bildet. Das Blech überzog sich mit einer Schicht von dunklem Sulfid. Daß es sich tatsächlich um eine Verbindung handelt, schloß J. Uhl daraus, daß beim Erhitzen kein Schwefel wegsublimierte. Durch Behandlung mit Wasserstoff und darauf erfolgtes Erwärmen bildete sich H_2S .

M. E. Mulder⁸⁾ hat bei langer Einwirkung von Gas auf Platintiegel Gewichtsveränderung durch die Einwirkung des im Gas enthaltenen SO_2 festgestellt und Wege zur Abhilfe dieser Einwirkung gegeben.

¹⁾ Victor Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 2203 (1879).

²⁾ H. Goldschmidt, Jahresber. d. Lese- u. Redehalle d. deutschen Studenten in Prag, 1880/81, 10.

³⁾ P. Schützenberger, Ann. chim. phys. **21**, 351.

⁴⁾ C. Langer u. V. Meyer, Pyrochem. Untersuchungen, Braunschweig 1885; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 134 (1885).

⁵⁾ W. R. Hodgkinson u. F. K. S. Lowndes, Ch. N. **58**, 187 (1888).

⁶⁾ L. Pigeon, C. R. **109**, 1009 (1889); Bull. soc. chim. **3**, 365 (1890); Ann. chim. phys. **2**, 453 (1894).

⁷⁾ J. Uhl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 2152 (1890).

⁸⁾ M. E. Mulder, Rec. trav. chim. Pays. Bas **14**, 307 (1896). Ref. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 433 (1896).

Leuchtgas. Nach den Untersuchungen von Th. Wilm¹⁾ merkt man erst nach längerer Zeit die Einwirkung von Leuchtgas auf reinen Platinschwamm, durch Eintreten einer Schwärzung des hellgrauen Schwammes an den äußeren Rändern. 0,5875 g Pt nahmen nach 1 Stunde Glühen um 0,0133, d. i. 2,26% Pt zu, nach einer weiteren halben Stunde um weitere 0,0060, zusammen um 3,28%. Der aufgenommene Kohlenstoff verbrennt vollkommen bei Erhitzung im Luftstrom und es tritt Erglühen ein; das Platin hatte dann wieder sein Ausgangsgewicht. Es liegt somit nach Th. Wilm keine engere Bindung des Kohlenstoffes an das Platin vor. Stärkere Einwirkungen auf technisches Platin führte Th. Wilm auf Grund seiner Untersuchungen mit Rhodium und Palladium auf einen Gehalt an diesen Metallen zurück.

F. Mylius und C. Hüttner²⁾ haben in neuerer Zeit die Einwirkung von Leuchtgas auf Platin studiert und namentlich die Rußbildung untersucht. Schwefelgehalt des Leuchtgases, der technisch kaum ganz beseitigt werden kann, befördert diese Einwirkung wesentlich und es scheinen sich, wie schon früher P. Schützenberger beobachtet hatte, vorübergehend Verbindungen des Platins und seiner Verunreinigungen mit Schwefelkohlenstoff zu bilden. Im Vergleich mit den anderen Platinmetallen wurden beim Glühen von je 0,03 g pulverförmiger Metalle im Leuchtgas unter gleichen Bedingungen die nachfolgenden Gewichtszunahmen erhalten:

bei Platin	0,002 g
bei Iridium	0,027 g
bei Palladium . . .	0,080 g
bei Rhodium	0,128 g

Der gebildete Ruß enthielt stets etwas Schwefel und hinterließ bei der Verbrennung das betreffende Platinmetall in so feiner Verteilung, daß man daraus auf eine partielle Vereinigung mit der Kohle schließen muß. Bei Versuchen mit Blechen fand durch die Berußung im Leuchtgas eine deutliche Korrosion statt, die nach der Verbrennung des Rußes sichtbar wird und bei Platin mit 3% Iridium leicht wahrnehmbar, bei Palladiumblech sehr stark ist. Mit der Korrosion gemeinsam werden bei der Verbrennung vorher mit Kohle vereinigte Teilchen zerstäubt, was zu Gewichtsabnahmen führen muß.

F. Mylius und C. Hüttner halten es für wahrscheinlich, daß an der Oberfläche von gewalztem technischen Platin eine sehr dünne und widerstandsfähige Schicht besteht, die sich schwerer mit den Bestandteilen des Leuchtgases verbindet, als das darunterliegende, mehr körnige Metall. Unter dem Mikroskop konnten F. Mylius und C. Hüttner Bildung von Bläschen und Abschuppung der obersten Schicht beobachten.

Bei späteren³⁾ Parallelversuchen mit reinem Platinblech und mit solchem, das einen Iridiumgehalt von 3,5% besaß, ergab sich bei letzterem eine verstärkte Berußung. Bei 650° gelangten auf Blechen von 8 qcm Oberfläche bei mäßigem Gasstrom in einem Glasrohre zur Abscheidung:

¹⁾ Th. Wilm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 879 (1881).

²⁾ F. Mylius u. C. Hüttner, Z. f. Instrumentenkunde. Tätigkeitsber. der Phys.-Techn. R.A. **29**, 191 (1909).

³⁾ Dieselben, Z. f. Instrumentenkunde. Tätigkeitsber. der Phys.-Techn. R.A. **30**, 190 (1910).

	auf reinem Pt	auf Pt mit 3,5% Ir
während 1 Stunde	14 mg	29 mg Kohle
" 2 Stunden	19 mg	55 mg "
" 6 "	58 mg	409 mg "

Bei höheren Temperaturen lassen sich schwer geeignete Resultate erhalten, da sich das Leuchtgas im Porzellanrohr zersetzt und da sich überdies bei etwa 1000° ein langfaseriger Graphit abscheidet. Auch bei diesen Versuchen war wiederum stärkere Korrosion mit stärkerer Berußung verbunden.

Befindet sich Platin mit Oxyden, wie Kalk, Magnesia oder Tonerde (die Bestandteile der Schamotte) in Berührung, so wirkt Leuchtgas noch viel zerstörender, so daß an der Berührungsstelle es zu völligem Durchfressen kommen kann. Doch scheint der bisher festgestellte schädliche Einfluß des Iridiums auf die Haltbarkeit des technischen Platins nicht groß genug zu sein, um die tatsächlich vorhandenen und beobachteten auffälligen Unterschiede zwischen verschiedenen Platingeräten zu erklären. Auch ist nach F. Mylius und C. Hüttner ein kleiner Gehalt an Eisen und anderen unedlen Metallen gleichfalls nur von geringem Einfluß. Zwei derartige, für technische Untersuchungen als schlecht und gut erwiesene ausprobierte Platingefäße ergaben bei der Analyse:

	Gutes Platingefäß, schwer berußbar, schwach korrodierbar	Schlechtes Platingefäß, leicht berußbar, stark korrodierbar
Au	0,3 %	—
Ag	Spur	Spur
Cu	0,2	0,1
Fe	0,12	0,18
Pa	0,12	0,08
Rh	0,02	0,2
Ir	1,7	1,7
Pt	etwa 97,5	etwa 97,7

Beide Gefäße enthalten die gleiche Menge Iridium, aber das schlechtere Gefäß enthält die zehnfache Menge Rhodium. F. Mylius und C. Hüttner schließen daraus, daß diese Verunreinigung das technische Platin minderwertig für Geräte macht, die mit Leuchtgas erhitzt werden müssen.

F. Mylius und C. Hüttner¹⁾ haben dann weiter die Angreifbarkeit von Platin durch Leuchtgas eingehend untersucht. Zwei Platinmuffeln, von denen die eine (I) durch Leuchtgas fast gar nicht angegriffen worden war und eine zweite (II), die stark angegriffen worden war, ergaben bei der Analyse nachstehende Werte:

	I	II
Pt	(97,04)	(97,79)
Ir.	2,23	1,61
Pa	0,13	0,15
Rh	Spur	0,15
Au	0,3	—
Ag	—	Spur
Cu	0,18	0,09
Ni	Spur	Spur
Fe	0,12	0,11
Unbestimmt . .	—	0,1

¹⁾ F. Mylius u. C. Hüttner, Z. anorg. u. allg. Chem. **95**, 257 (1916).

Aus der fast gleichen Zusammensetzung vermuteten F. Mylius und C. Hüttner als Hauptursache der ganz bedeutend stärkeren Abnützung von II schlecht funktionierende Brenner.

Aus beiden Muffeln wurde ein 3 qcm großes Blechstück entnommen, gereinigt und in der Weise in einem elektrisch heizbarem Rohr einem Strom von Leuchtgas ausgesetzt, daß die Einwirkungsmöglichkeit eine vollkommen gleichartige war. Nach Einwirkung von 20 Liter Leuchtgasstrom bei 600° während einer Stunde war I bedeutend mehr berußt als II und die Gewichtszunahme von I betrug kaum 0,1 mg, die von II 0,2 mg. Beim Erhitzen an Luft verbrannte der Ruß, hinterließ leichte Korrosion, die als Trübung erkennbar war; der Gewichtsverlust überstieg nicht einige Hundertstel Milligramm. Als der Versuch an Blechen wiederholt wurde, die 24 Stunden lang mit kalter oder 6 Stunden mit erwärmtem konzentrierten HCl behandelt worden war, erhielt man das gleiche Ergebnis. Es ergab sich also deutliche Angreifbarkeit technischen Platins und I war auch hier etwas weniger angegriffen worden als II.

Durch weitere Versuche an reinem Platin konnte gezeigt werden, daß an der Rußbildung im erhitzten Leuchtgas das vom Walzprozeß dem Platin anhaftende Eisen den regsten Anteil hat und daß dessen Beseitigung aus der Oberflächenschicht erst durch längere Einwirkung von konzentrierter Salzsäure oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat gelingt. Man kann somit in sehr empfindlicher Weise durch Erhitzen im Leuchtgas bei 600° Unreinheiten der Oberfläche von Platingegenständen feststellen. Ebenso wie das Eisen verhielten sich Co und Ni. Bleche aus Gold und Silber verhalten sich so wie das reine Platin: sie werden nicht berußt. Kleiner Gehalt an Gold vermag aber das technische Platin nicht vor Berußung zu schützen.

Weitere Versuche mit iridiumhaltigem Platin (vgl. oben) bestätigten den verstärkenden Einfluß auf die Rußbildung. Durch zahlreiche Versuche wurde auch der weit gefährlichere Einfluß von Rhodium bestätigt, so daß F. Mylius und C. Hüttner glaubten, daß der Unterschied der beiden Platinsorten I und II auf den Rhodiumgehalt zurückgeführt werden könnte.

Auch mit den Ursachen für den Angriff technischen Platins durch Leuchtgas haben sich die beiden Forscher beschäftigt. Leuchtgas ist nicht so leicht veränderlich, daß es nicht in Glasröhren ohne Bildung eines Niederschlages schwach geglüht werden kann. In Porzellanröhren auf 1100° erhitzt, erhält man aber reichliche Ausscheidung von amorpher Kohle oder grauschwarzem Graphit(?). Die Zersetzung wird also durch Zufuhr von Wärme stark beschleunigt, die schon bei mäßiger Erwärmung ihren Anfang nimmt.

Charlottenburger Leuchtgas im Mai 1912 hatte die Zusammensetzung:

Wasserstoff	45,6 bis 50,3	Vol.-Proz.
Methan	31,3	„ 35,5
Kohlenoxyd	5,2	„ 10,8
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	2,8	„ 4,2
Kohlensäure	2,0	„ 3,2
Sauerstoff	0	„ 0,2
Stickstoff	2,6	„ 3,7

Beim Leiten durch gefällte und gegläute Kieselsäure bei Zimmertemperatur werden die schweren Kohlenwasserstoffe absorbiert. Die kondensierbaren Bestandteile des Leuchtgases konnten leicht durch Abkühlung verflüssigt werden. Das so erhaltene Gasöl, welches das als Karburierungsmittel geschätzte Benzol enthält, sehr kohlenwasserstoffreich ist, ist nicht die Quelle der Rußbildung am Platin, denn seine Dämpfe konnten ohne die geringste Kohleabscheidung über glühendes Handelsplatin geleitet werden. Ebenso verhielt sich Benzol- und Naphthalindampf.

F. Mylius und C. Hüttner leiteten die für sich allein rein dargestellten Bestandteile des Gases über Bleche von Platin und Platiniridium bei 600°.

	Platin	Platin-Iridium
Kohlenoxyd	keine Berußung	keine Berußung
Methan	geringe Berußung	stärkere Berußung
Äthylen	keine Berußung	keine Berußung
Benzol	"	"
Acetylen	Kohleabscheidung	Kohleabscheidung
30% Acetylen, 70% Wasserstoff .	geringe Berußung	geringe Berußung
1% " 99% "	keine Berußung	keine Berußung
Methan mit Wasserstoff	"	"
32% Methan, 52% Wasserstoff, 12% Kohlenoxyd, 4% Äthylen usw. ¹⁾	"	"
desgl. mit Luft gemischt	"	"
desgl. mit wenig SO ₂	Rußbildung	Rußbildung
desgl. mit wenig CS ₂	"	"

Von den Hauptbestandteilen des Leuchtgases gab also nur das Methan schwache Berußung. Die tatsächlich experimentell festgestellte Berußung durch Leuchtgas scheint also mit Nebenbestandteilen zusammenzuhängen. Schwefelkohlenstoff ist als reaktionsfähig, namentlich mit Eisen bekannt. Nach P. Schützenberger²⁾ wirkt Schwefelkohlenstoff bei 400–450° auf Platin unter Bildung einer amorphen Additionsverbindung Pt₂CS₂ ein. Als Verdünnungsmittel verwendete P. Schützenberger N und H. Mylius und C. Hüttner verwendeten CO₂. Pulverförmiges Platin ergab in Bestätigung der Schützenbergerschen Untersuchungen bei 0,2068 g Pt eine Gewichtszunahme:

1. Viertelstunde von 0,0378 g
2. " " 0,0028 g
3. " " —

Gesamtzunahme von 0,0406 g oder 19,63% von Pt
 Bildung von Pt₂CS₂ verlangt . . 19,49% " " .

Bei den anderen Platinmetallen erhält man keine einheitlichen Additionsverbindungen mit Schwefelkohlenstoff, sondern nur unter Verlust von Schwefel

¹⁾ Synthetisches Leuchtgas.

²⁾ P. Schützenberger, C. R. 111, 91 (1895).

schwarze Substanzen wechselnder Zusammensetzung, die höchstens als Adsorptionsverbindungen angesehen werden können. Sie treten um so stärker auf, je höher die Temperatur und je größer die Reaktionsdauer ist. Die Gewichtszunahme betrug bei Iridium 5⁰/₀, beim Rhodium aber 40⁰/₀. Synthetisch dargestelltes Leuchtgas, das schwefelfrei und auf Platinblech wirkungslos war, erhielt durch Hinzufügung von wenig Schwefelkohlenstoff sogleich eine stark rußbildende Wirkung. Iridiumpulver erhielt nach 6 stündiger Behandlung in einem Strom von Leuchtgas, das durch eine Waschflasche mit flüssigem Schwefelkohlenstoff strich, bei schwachem Glühen eine Gewichtszunahme, die 26,45 mal soviel betrug als die Masse des Iridiummetalles.

Rhodiumpulver nahm schon bei 100⁰ Schwefel auf und es bildete sich gleichzeitig Schwefelwasserstoff. Erhöhung der Temperatur ist auf die Absorption von Schwefel von geringem Einfluß, jedoch von großem auf die nebenhergehende Bildung von Schwefelwasserstoff, die am größten in der Glühhitze ist. Daß Rhodium beim Erhitzen im Leuchtgas unter Aufnahme von Kohlenstoff zu immer größerem Volumen anschwillt, ist schon 1881 von Th. Wilm¹⁾ beobachtet worden.

Auch auf die Einwirkung des Luftsauerstoffes bei Anwendung des Bunsenbrenners wiesen F. Mylius und C. Hüttner hin, die besonders beim Iridium stark ist.

J. J. Redwood²⁾ ließ eine Acetylenflamme auf einen Platintiegel einwirken, der nach einiger Zeit an Gewicht abgenommen hatte, wobei der Boden des Tiegels wie verzinktes Eisen aussah. Nach noch längerem Erhitzen war nach der Entfernung von der Flamme das Auftreten von Dämpfen beobachtet worden. Der Boden des Tiegels war nun ziemlich brüchig geworden und es hatten sich an ihm drei kleine Metallkugeln gebildet, obgleich der Tiegel nicht über Rotglut erhitzt worden war.

Beim Überleiten von **Phosphortri- oder -pentafluorid** über Platinschwamm³⁾ bei Rotglut in einem außen von Stickstoff umspülten Platinrohr auf Rotglut fixiert der Platinschwamm sowohl P als auch F.

Nach T. J. Fairley⁴⁾ löst sich Platin leicht in den meisten Säuren, wenn sie H₂O₂ enthalten.

Salpetersäure. Scheurer-Kestner⁵⁾ machte die verschiedensten Angaben über die Löslichkeit der Platinapparate in konzentrierter Salpetersäure und wies auf die Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Apparate hin, vor allem auf deren Oberfläche. Er gab Gewichtsverluste von Apparaten an, die pro Tonne 0,100—0,150 g für gewöhnliche, 1—1,5 g für sehr konzentrierte Säuren von 98—99⁰/₀ betragen. In einer späteren Arbeit⁶⁾ wieder stellte er fest, daß völlig reine Schwefelsäure Platin überhaupt nicht angreife und nur nitroschaltige Säure lösend einwirke.

¹⁾ Vgl. Fehlings Handwörterbuch V, 1225.

²⁾ J. J. Redwood, Journ. of the Soc. chem. Ind. **17**, 1107 (1901). — Nach W. Schranz, Z. f. anal. Chem. **40**, 410 (1901).

³⁾ H. Moissan, C. R. **102**, 763 (1885); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 286 (1886).

⁴⁾ T. J. Fairley, Rep. Brit. Assoc. **45**, 42 (1875); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1600 (1875).

⁵⁾ Scheurer-Kestner, C. R. **86**, 1082 (1878).

⁶⁾ Derselbe, ebenda **91**, 59 (1880).

Bei den Untersuchungen von J. H. Gladstone und A. Triebe¹⁾ wurde reine 68%ige Salpetersäure auf 30 g wasserstoffbeladenes Platin getropfelt und es stellte sich dabei eine so kräftige Reaktion ein, daß das Platin rotglühend wurde. Aber vollkommen gereinigtes wasserstoffreies Platin wurde von Salpetersäure nicht angegriffen.

Nach den Untersuchungen von L. Wöhler²⁾ wird Platin, auch Platinmohr, von verdünnter Salpetersäure ebensowenig angegriffen, wie von chloridfreier salpetriger Säure. Dagegen oxydiert konzentrierte Salpetersäure den Platinmohr, weniger leicht Platinschwamm, ein wenig sogar blankes Platinblech.

Nach C. Marie³⁾ oxydiert konzentrierte HNO_3 Platin besonders in der Hitze teilweise.

Die Untersuchungen von J. Janneck und J. Meyer,⁴⁾ die zur Gewinnung absolut reiner Salpetersäure ausgeführt wurden, ergaben, daß Platin beim Eindampfen von Salpetersäure, wenn auch ganz wenig, so doch angegriffen wird. Beim Eindampfen von 10 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure in einem Platintiegel bei etwa 200° wurde ein Rückstand von 0,00064 g festgestellt, der nach dem Glühen auf 0,00013 g zurückging. Diese Salpetersäure wurde aus einer Glasretorte unter Ausschluß von Kork und Gummi direkt in einen Glaskolben überdestilliert. 10 ccm dieser Säure gaben beim Eindampfen und nach dem Glühen 0,00017 g Rückstand; dagegen zeigte Säure, die aus Platingefäßen destilliert war, einen größeren Rückstand von 0,00228 g. J. Janneck und J. Meyer schlossen daraus, daß das Platin wahrscheinlich etwas oxydiert wird und sich dann Spuren auflösen. 10 ccm aus einem Quarzglas Kolben destilliert, ergaben 0,00026 g Rückstand, der nur beim Glühen aus dem Tiegel gekommen sein konnte, da Quarzglas in HNO_3 völlig unlöslich ist. Tatsächlich wurde auch, als 10 ccm dieser aus Quarzglas destillierten Salpetersäure in einem Tiegel aus Quarzglas eingedampft wurden, nicht der mindeste Rückstand gefunden.

Mit anderen Metallen legiertes Platin ist gegenüber Salpetersäure viel weniger widerstandsfähig als wie chemisch reines. Um Grundlagen hierüber zu erhalten, hat Cl. Winkler⁵⁾ mit seinem Schüler W. Ohl Versuche gemacht, bei denen Legierungen, die neben größeren Mengen der betreffenden Metalle verschiedene Mengen Platin enthielten und zwar etwa 1%, 2,5% und 10%. Als Metalle wurden Silber, Kupfer, Blei, Wismut und Zink untersucht. Salpetersäure wurde in drei Volumgewichten angewendet und war vollkommen rein. Außerdem wurden noch einige Versuche mit rauchender Salpetersäure angestellt. Die Erhitzung erfolgte durch mehrere Stunden auf dem Sandbade und dauerte so lange, bis keine roten Dämpfe mehr sichtbar waren und jede Wirkung der Säure aufgehört hatte. Nachstehende Tabelle enthält die Resultate. Die Mengen gelöstes Platin sind als Prozente von der Menge Platin angegeben, die in den einzelnen Legierungen enthalten war:

¹⁾ J. H. Gladstone u. A. Triebe, Journ. chem. Soc. **35**, 175 (1879); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 390 (1879).

²⁾ L. Wöhler, Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins. Habilitationsschrift. Karlsruhe 1901, 34; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3483 (1903).

³⁾ C. Marie, C. R. **146**, 476 (1908).

⁴⁾ J. Janneck u. J. Meyer, Z. anorg. Chem. **83**, 71 (1913).

⁵⁾ Cl. Winkler u. W. Ohl, Z. f. anal. Chem. **13**, 387 (1874).

HNO ₃ , Vol.-Gew. 1,398			HNO ₃ , Vol.-Gew. 1,298			HNO ₃ , Vol.-Gew. 1,190		
Legierung		Gelöstes Platin	Legierung		Gelöstes Platin	Legierung		Gelöstes Platin
90,83 Ag, 9,17 Pt		56,95	90,24 Ag, 9,76 Pt		44,43	89,84 Ag, 10,16 Pt		69,33
95,42	4,58	69,28	94,46	5,04	57,46	94,59	5,41	50,66
97,57	2,43	62,12	97,95	2,05	61,40	97,39	2,61	69,23
99,24	0,76	75,00	99,05	0,95	70,00	98,96	1,04	75,86
90,24 Cu, 9,76 Pt		45,60	89,89 Cu, 10,11 Pt		26,57	90,61 Cu, 9,39 Pt		11,19
95,56	4,44	36,01	95,22	4,78	33,87	95,61	4,39	14,28
97,80	2,20	51,78	97,57	2,43	40,32	97,38	2,62	30,37
99,00	1,00	52,00	98,85	1,15	41,27	99,00	1,00	37,03
90,20 Pb, 9,80 Pt		7,19	90,46 Pb, 9,54 Pt		9,09	88,75 Pb, 11,25 Pt		8,33
95,03	4,97	7,36	94,94	5,06	9,28	94,69	5,31	10,20
97,41	2,59	22,14	97,48	2,52	16,78	97,44	2,56	11,42
98,60	1,40	21,33	98,64	1,36	17,80	98,88	1,12	22,50
90,00 Bi, 10,00 Pt		13,87	90,04 Bi, 9,96 Pt		19,31	90,07 Bi, 9,93 Pt		4,48
95,01	4,99	20,74	94,92	5,07	20,22	95,00	5,00	5,92
97,40	2,60	25,36	97,02	2,98	41,51	97,56	2,44	8,46
98,95	1,05	49,12	98,90	1,10	64,16	98,87	1,13	10,00
90,00 Zn, 10,00 Pt		10,29	90,46 Zn, 9,54 Pt		10,70	89,84 Zn, 10,16 Pt		19,40
94,43	5,57	15,86	95,05	4,95	11,75	94,59	5,41	5,73
97,38	2,62	16,23	97,47	2,53	24,42	97,80	2,20	19,25
98,71	1,29	19,67	98,87	1,13	31,66	98,83	1,17	37,14

In rauchender HNO₃, Vol.-Gew. 1,298.

Legierung		Gelöstes Pt	Legierung		Gelöstes Pt
90,44 Ag, 9,56 Pt		37,45	89,80 Cu, 10,20 Pt		51,16
94,92	5,08	35,23	94,87	5,22	40,81
89,75 Bi, 10,25 Pt		3,23	90,79 Zn, 9,21 Pt		4,86
96,84	3,16	18,40	96,74	3,26	10,76

Die Löslichkeit des Platins steht, wie man aus diesen Versuchen schließen kann, ungefähr im umgekehrten Verhältnis zum Platingehalt der Legierung, was sich am regelmäßigsten bei den Legierungen mit Wismut zeigt. Die Konzentration der Salpetersäure scheint nicht immer von Einfluß zu sein und kommt zu regelmäßigem Ausdruck eigentlich nur bei den Legierungen mit Wismut und Kupfer. Beim Wismut ist er am stärksten, beim Kupfer zwar geringer, aber regelmäßiger mit dem Sinken der Konzentration geringer. Quantitativ am meisten befördert wird die Löslichkeit durch Silber.

Löslichkeit in Schwefelsäure. Die Angaben über die Löslichkeit in dieser Säure gehen recht weit auseinander. M. Delépine,¹⁾ der selbst eingehende Untersuchungen gemacht hat, wies nachdrücklichst auf diese Unsicherheit hin.

A. Scheurer-Kestner²⁾ hat sich zuerst eingehend mit dieser Löslichkeit beschäftigt. Zuerst gab er an, daß 1000 kg Schwefelsäure 2 g Platin lösen,

¹⁾ M. Delépine, Bull. soc. chim. Phys. 35, 10 (1906).

²⁾ A. Scheurer-Kestner, Mechan. Mag. 1866.

bei Anwesenheit größerer Mengen von HNO_3 aber 5 g. Später stellte er¹⁾ fest, daß alles gelöste Platin sich in saurer Lösung findet, daß es sich also um keine Oxydation allein, sondern um echte Lösung handelte. Er fand folgende Löslichkeiten für verschiedene Konzentrationen nitrorefreier Schwefelsäure beim Kochen:

In Konzentration	93—94%	ist löslich	1 g	pro	1000 kg
"	"	98%	"	"	6—7 g
"	"	99,5%	"	"	9 g

In nitroshaltiger Säure ist aber die Löslichkeit eine viel größere. Mit Iridium legiertes Platin ist viel widerstandsfähiger.

L. Wöhler²⁾ fand bei seinen Lösungsversuchen, daß sich Platinmohr in verdünnter Schwefelsäure nur in minimalsten Spuren, Platinschwamm aber gar nicht löst.

In neuerer Zeit gab W. C. Heraeus³⁾ die Löslichkeit für 94%ige Säure mit 0,6 und für 97%ige mit 2,0 g pro Tonne an. Bei höheren Temperaturen machte auch J. T. Consay⁴⁾ Angaben.

M. Delépine⁵⁾ arbeitete mit Platinfolie von 1 qdm. Die Folien hatten eine Dicke zwischen 10—20 μ . Die Einwirkungsdauer betrug stets eine Stunde. Bei Gegenwart von K_2SO_4 traten Verluste von 0,008—0,012 g pro Stunde ein. Bedeutend ist der Einfluß der Temperatur. Bei 350—355° und einem Gemenge von 50 g H_2SO_4 und 10 g K_2SO_4 betrug der Verlust 0,04—0,05 g bei 365—370° und einem Gemenge von 50 g H_2SO_4 und 20 g K_2SO_4 aber 0,12—0,13 g. M. Delépine wies nach, daß nicht geringe Mengen von Nitroserprodukten der Schwefelsäure des Handels die Löslichkeit des Platins verursachen können. Völlig reine H_2SO_4 , die praktisch frei von Nitroserprodukten war, löste 0,008 g. Folgenden ansteigenden Salpetersäuregehalten:

$$\frac{1}{50000}, \frac{1}{25000}, \frac{1}{10000}, \frac{1}{1000}$$

entsprachen Verluste von: 0,0075, 0,0118, 0,0038 und 0,0080 g, die gar keinen Unterschied erkennen lassen. Auch wenn man im Überschuß Salpetersäure hinzufügt, bekommt man keine merkliche Änderung der Lösungsgeschwindigkeit. Dagegen verzögert Ammoniumsulfat die Lösungsgeschwindigkeit deutlich.

Platinschwamm konnte M. Delépine in 50 Stunden gänzlich auflösen. Bei 3 Versuchen verlor 1 g Platinschwamm nach 1 Stunde 0,03 g, 0,033 g, 0,033 g.

In einer späteren Arbeit, die hauptsächlich die Bildung von Platinsalzen aus den Lösungen in Schwefelsäure feststellen sollte, hat M. Delépine⁶⁾ dann gefunden, daß man nach 40—50 stündigem Kochen in 100 ccm Säure 2 g Pt lösen kann.

L. Quennessen⁷⁾ hat dann die Löslichkeit von chemisch reinem Platin

¹⁾ Scheurer-Kestner, C. R. **81**, 892 (1875).

²⁾ L. Wöhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3483 (1903).

³⁾ W. C. Heraeus, Z. f. angew. Chem. **16**, 1201 (1903).

⁴⁾ J. T. Consay, Journ. of the Soc. chem. Ind. **22**, 465 (1903).

⁵⁾ M. Delépine, C. R. **141**, 1013 (1905).

⁶⁾ M. Delépine, C. R. **142**, 631 (1906).

⁷⁾ L. Quennessen, ebenda **142**, 1341 (1906).

und von Handelsplatin in 94 % iger H_2SO_4 untersucht, also in einer Konzentration, wie sie die Industrie liefert. Erhitzt wurde auf 400° bei einer Versuchsdauer von 9 Stunden. Die Zahlen sind bezogen auf 1 qdm des Metalles während einer Stunde. Handelsplatin ergab in der Leere 0,001 g und in Sauerstoff 0,124 g. Reines Platin aber ergab die Werte von 0,0006 und 0,0227 unter denselben Bedingungen. Daraus schloß L. Quennessen, daß der Sauerstoff als oxydierendes Agens wirkt.

Le Roy W. Mc Cay¹⁾ gab an, daß kochende konzentrierte Schwefelsäure Platin in beträchtlicher Menge löst und daß dies auch in einem indifferenten Gas, z. B. Kohlensäure erfolgt, so daß also der Luftsauerstoff bei der Auflösung in dieser Säure keine Rolle spielen kann. Anwesenheit von schwefeliger Säure im Überschuß verhindert die Lösung des Platins, ebenso zeigen arsenige und besonders antimonige Säure starke Schutzwirkung. Die Erklärung dieses Umstandes fand Le Roy Mc Cay in folgendem:

Man kann annehmen, daß bei der Angriffstemperatur eine geringe Dissoziation des Schwefelsäureanhydrids zu Schwefeligsäure und Sauerstoff stattfindet und daß dieser O die Lösung des Pt hervorruft. Nun wird die Dissoziation des Schwefelsäureanhydrids je nach der Konzentration der Schwefeligsäure verhindert und dann verbrauchen die arsenige und antimonige Säure den frei werdenden Sauerstoff sofort zur Bildung der betreffenden Oxyde.

Salzsäure. Die Löslichkeit von Platinschwarz in verdünnter Salzsäure haben C. Engler und L. Wöhler²⁾ untersucht. Von sehr fein verteiltem Schwarz, das durch langes Erhitzen auf dem Wasserbade an der Luft ziemlich stark oxydiert war, wurden 10—18% bei Luftabschluß gelöst.

Zwei Analysen ergaben:

	I	II
Angewandt	2,5368 g	0,6602 g Platinmohr ohne Wasser
In HCl löslich	0,1663 g	0,0514 g
In HCl löslich	0,1445 g	0,0474 g metallisches Platin, nach dem Glühen gewogen.

Folglich Sauerstoff darin, 0,0118 g und 0,0040 g = 7,8 und 7,1%.
(PtO hat 7,6% O).

Platinmohr, der von Sauerstoff vollkommen befreit ist, gegen KJ inaktiv ist, ist unter Luftabschluß in Salzsäure unlöslich. Platinschwamm, scharf geglüht gegen Jodkali inaktiv, wird von HCl nicht oder nur in Spuren gelöst.

Vgl. über die Löslichkeit in HCl: Th. Wilm,³⁾ W. L. Dudley,⁴⁾ H. Kinder,⁵⁾ H. E. Platten.⁶⁾

L. Wöhler⁷⁾ fand bei seinen Versuchen, daß verdünnte Salzsäure bei Luftabschluß beträchtliche Mengen von Platinmohr löst, 10—18%, je nach der Vorbehandlung und Verteilung, während bei Vorhandensein von Luft fein verteiltes Pt sehr leicht von HCl gelöst wird. O. Gottlob⁸⁾ behandelte aus

¹⁾ Le Roy W. Mc Cay, VIII. Internat. Kongreß f. anorg. Chem. New York 1912. Chemiker-Ztg. **36**, 1072 (1912).

²⁾ C. Engler u. L. Wöhler, Z. anorg. Chem. **29**, 1 (1902).

³⁾ Th. Wilm, Zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat-St. Petersburg 1882, 39.

⁴⁾ W. L. Dudley, Journ. Am. Chem. Soc. **15**, 373 (1893).

⁵⁾ H. Kinder, Chem. Ztg. Cöthen **30**, 631 (1906).

⁶⁾ H. E. Platten, Journ. Phys. Chem. **7**, 172 (1903).

⁷⁾ L. Wöhler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3483 (1903).

⁸⁾ O. Gottlob bei L. Wöhler, wie Anm. 5.

Chlorid durch Reduktion mit Wasserstoff dargestellten Platinmohr unter Luftabschluß in einer Atmosphäre von reinem CO_2 mit konzentrierter Salzsäure und fand, daß sich nach 24stündigem Erhitzen auf 200°C nur $\frac{1}{200}\%$ Pt löste, während sich nach 24stündiger Behandlung bei 160°C auch keine Spur gelöst hatte. L. Wöhler stellte durch Experimentaluntersuchung fest, daß die höhere Löslichkeit — von 18% — bei einem Mohr beobachtet wurde, der auf dem Wasserbade durch Wochen der Luftoxydation ausgesetzt war. Es hängt diese Löslichkeit also mit dem Sauerstoffgehalt des Mohrs zusammen.

M. Berthelot¹⁾ behandelte Platin in Blechform mit 200 ccm rauchender Salzsäure in einer Flasche mit 2 Liter Luft.

1. 0,3621 g wurden 4 Monate lang in völliger Dunkelheit behandelt. Danach wog das Blech 0,3613 g.

2. 0,3044 g Pt unter denselben Bedingungen nur war 1 g Manganchlorür beigegeben; das Gewicht betrug nach der Einwirkung 0,3036 g. Es war also in der Dunkelheit so gut wie kein Verlust eingetreten.

3. 0,4803 g Pt in der Säure allein im Licht behandelt, ergaben nach 4 Monaten 0,4753 g, also einen Verlust von 0,005 g.

4. 0,4369 g unter ganz den gleichen Bedingungen behandelt, aber unter Hinzufügung von 1 g Manganchlorür waren auch 0,4250 g verwendet worden, aber ein Verlust von 0,0119 g erzielt worden.

Durch diese Versuche ist der Einfluß des Lichts bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure festgestellt worden.

Phosphorverbindungen. W. C. Heraeus²⁾ erhitzte Phosphor im geschlossenen Rohre zusammen mit einer Platinfolie. Bei der Erhitzung stieg zuerst der Druck wegen des verdampfenden Phosphors, um dann plötzlich im Momente der Einwirkung abzufallen. Die Bildung von Platinphosphor ging bei etwa 600°C vor sich. Platinlegierungen ergaben angenähert den gleichen Einwirkungspunkt, nur findet die Druckverminderung mit steigendem Gehalt an Fremdmetallen etwas langsamer statt; die Verwendung solcher Legierung zu Tiegeln, in denen Phosphorverbindungen ($\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_7$) erhitzt werden, hat also keinen Zweck. Er konnte klarlegen, daß bei Gegenwart von Kohle oder anderen reduzierenden Gasen Reduktion des Pyrophosphates und Bildung des Phosphorplatins eintritt. Dieser aus $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_7$ durch Reduktion gebildete Phosphordampf beginnt bei 900°C einzuwirken. Der Angriffspunkt ist nicht abhängig vom Iridium oder Rhodiumgehalt, oder es wird die Einwirkung durch diese nur schwach verzögert. Blech aus absolut reinem Platin begann bei 910°C bei rascher Steigerung der Temperatur zu reagieren und war bei 1000°C zur Perle geschmolzen. Bei 900°C konstant erhalten, trat die Schmelzung sehr verzögert ein. Dieser Vorgang spielt sich bei Platin mit 10% Iridium erst bei 970°C ab und bei einem 10% igen Rhodiumgehalt begann die Einwirkung erst bei 980°C und verlief dann wie beim ersten Versuch. Dadurch sind keine tiefsten Temperaturen gegeben, aber dadurch ist der Nachweis des Einflusses von $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_7$ gegeben.

Ammoniak als solches ist, wie W. C. Heraeus (vgl. S. 1115) gezeigt hatte,

¹⁾ M. Berthelot, C. R. **138**, 1298 (1909).

²⁾ W. C. Heraeus, Ztschr. f. angewandte Chem. **10**, 917 (1902).

ohne Einwirkung auf Platin. Ammoniak zerfällt aber beim Durchleiten durch glühende Röhren in Wasserstoff und Stickstoff schon bei niedriger Rotglut. Es muß daher Ammoniak ebenso wie Wasserstoff auf Ammonium-Magnesiumphosphat reduzierend wirken, wie Wasserstoff, was W. C. Heraeus experimentell nachweisen konnte. Durch schnelles Erhitzen von normal zusammengesetztem feuchten Ammonium-Magnesiumphosphat im Platintiegel durch ein sehr kräftiges Gebläse backt das Phosphat zusammen und glüht bereits außen, während es in seinem Inneren noch unverändertes Ammonium-Magnesiumphosphat enthält und es werden Platintiegel namentlich an den Stellen der höchsten Erhitzung stark angegriffen. Bei bedecktem Tiegel wird diese Einwirkung wesentlich erhöht. Als in einem einseitig geschlossenen, elektrisch erhitzten Porzellanrohre Ammonium-Magnesiumphosphat eingeschüttet wurde und bei Weißglut sofort mit einem Platindraht umgerührt wurde, war er nach einigen Minuten derartig zu Phosphorplatin legiert, daß er in Stücke zerfiel. Ammoniumphosphat im bedeckten Tiegel über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner geglüht, ergab in ganz kurzer Zeit bei einer Temperatur zwischen 700 und 800° C. eine vollkommene Zerstörung des Tiegels. Es ist also bei chemischen Untersuchungen in Platin nötig, die Anwesenheit von freiem Ammoniumphosphat zu verhindern.

Arsen wirkt sehr stark und sehr rasch in der Hitze auf Platin ein; glühender Draht wird von Arsen sofort unter Bildung von Platinarsenid zersetzt.¹⁾ Über das Verhältnis von Platin und Arsen siehe Bd. III bei Sperrylith.

Schwefel. Dampfförmiger Schwefel wirkt nach G. Preuner²⁾ zwischen 950 und 1240° auf Platin ein unter Bildung von PtS.

In Lösungen von **Kaliumcyanid** ist nach älteren Angaben von H. Rössler³⁾ Platin vollkommen unlöslich, während es nach Untersuchungen von H. St. Claire Deville und J. H. Debray⁴⁾ von konzentrierter kochender Lösung angegriffen wird, indem es unter Bildung von Wasserstoff in eine Verbindung $K_2Pt(CN)_4$ übergeführt wird. F. Glaser⁵⁾ fand, daß die Löslichkeit von Platinschwamm in einer 10% igen Lösung von KCN bei gewöhnlicher Temperatur so gering ist, daß sie leicht übersehen werden kann. In heißer konzentrierter Lösung ist die Löslichkeit eine bedeutend größere. Trägt man in eine beiläufig 10% ige Lösung von Kaliumcyanid, die mit Platinschwamm in Berührung ist, Kaliumamalgam ein, so wird schon nach kurzer Zeit bedeutend mehr gelöst, als dies ohne Zusatz des Amalgams der Fall ist, wie experimentell festgestellt werden konnte. Auf Grund seiner Untersuchungen schloß F. Glaser, daß die Lösung des Platins im Cyankalium sich unter Ausschluß des Sauerstoffs vollzieht und daher Wasserstoffentwicklung stattfindet.⁶⁾ Für die Angreifbarkeit der Platinkathoden bei der elektrolytischen Darstellung von Quecksilber aus verschiedenen Lösungen, gab F. Glaser folgende Zusammenstellung seiner Versuche:

¹⁾ Vgl. u. a. W. R. Hodgkinson u. F. K. S. Lowndes, l. c.

²⁾ G. Preuner, Z. anorg. Chem. **55**, 82 (1907).

³⁾ H. Rössler, Z. f. anal. Chem. **5**, 403 (1866).

⁴⁾ H. St. Claire Deville u. J. H. Debray, C. R. **82**, 241 (1876).

⁵⁾ F. Glaser, Z. f. Elektroch. **9**, 11 (1903).

⁶⁾ Die Zahlen hier wiederzugeben, wäre zwecklos, da niemals die Mengenverhältnisse von Platin und Lösungen angegeben sind, auf die sich die zahlenmäßig angegebenen Mengen von gelöstem Platin beziehen.

Bestandteile der zur Elektolyse verwendeten Lösung	Gewicht der Platinschale + ausgeschiedenes Hg		Differenz mg	Strom- stärke Amp.	Tem- peratur
	theoretisch	gefunden			
HgCl ₂ + H ₂ SO ₄	44,7972 ¹⁾	44,7980	0,8	0,8	30—35°
HgCl ₂ + H ₂ SO ₄	44,9282	44,9280	0,2	0,8	30—35
HgCl ₂ + K ₂ SO ₄	44,7999	44,7990	0,9	0,8	30—35
HgCl ₂ + K ₂ SO ₄ + HCy	44,7615	44,7610	0,5	0,8	30—35
HgCl ₂ + K ₂ SO ₄ + HCy	44,7914	44,7914	0,0	0,8	30—35
HgCl ₂ + KCy	43,6192	43,6013	17,9	0,8	30—35
HgCl ₂ + KCy	43,6586	43,6425	16,1	0,8	30—35
HgCl ₂ + KCy	44,8987	44,8976	1,1	0,15	15—20
HgCl ₂ + KCy	44,8958	44,8956	0,2	0,15	15—20

Daraus geht hervor, daß nur dann, wenn das Quecksilber in Gegenwart von Cyankalium bei einer etwas höheren Stromstärke abgeschieden wird, wesentliche Platinverluste eintreten, und daß die Angreifbarkeit der Platin-kathode von der Temperatur abhängig ist.

Man vgl. darüber auch Davy,²⁾ V. Meyer,³⁾ F. Haber und M. Sack.⁴⁾

Eisenlösungen von Natriumcarbonat wirken auf Platin ein.

R. W. Mahon⁵⁾ fand, daß man beim Schmelzen von 7 g Natriumcarbonat mit Eisenerz vor dem Gebläse, in der Dauer einiger Minuten, aus dem Tiegel 0,0008 g Pt in Lösung bekommt.

Th. Poleck⁶⁾ fand, daß ein Tiegel beim Aufschließen von Kiesen (Rückstände der in Säuren unlöslichen Anteile von Kiesen) und Blenden in einer Natriumcarbonat-Natriumsuperoxydschmelze im Mengenverhältnis Na₂CO₃:Na₂O₂ = 1:1 bei jeder Operation 0,05—0,1 g an Gewicht verlor.

Über die Angreifbarkeit von schmelzendem K₂SiO₃, siehe J. Traube.⁷⁾

W. F. Hillebrand⁸⁾ gibt an, daß beim Aufschmelzen von **Eisensilicaten** mit Natrium- und Kaliumcarbonat schon bei Anwesenheit geringer Mengen von reduzierenden Stoffen (wie z. B. Sulfiden) der Platintiegel eisenhaltig wird.

Das Verhalten von Platin gegenüber Eisensilicat hat vor ganz kurzem W. Jander⁹⁾ untersucht. Er ging von dem Umstande aus, daß Platin in der Natur als Eisenplatin vorkommt. Er versuchte die Bildung des Eisenplatins aus dem Magma nachzuahmen, indem er in einer Öse aus starkem Platindraht mit 1 cm Durchmesser eine Mischung von 1 Fe₂O₂ · 1 SiO₂ im Sauerstoffgebläse verschmolz. In die Mitte der Schmelze wurde ein gewogenes Stück Platin von 0,2 g gebracht. Die Mitte der Öse hatte die Temperatur des Platinschmelzpunktes, der Rand war kühler, um ein Durchschmelzen des Drahtes zu verhindern. Die Gebläseflamme enthielt in dem Teile, in welchem die Erhitzung vorgenommen wurde, freien Sauerstoff, aber die reduzierenden Gase

¹⁾ Wahrscheinlich Gramm, F. Glaser gibt nur die Ziffern.

²⁾ Davy, nach W. Ostwald, Elektrochemie 1896, 206.

³⁾ V. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 391 (1380).

⁴⁾ F. Haber u. M. Sack, Z. f. Elektroch. **8**, 250 u. 550 (1902).

⁵⁾ R. W. Mahon, Am. Journ. Chem. Soc. Baltimore **15**, 578 (1893); nach Chem. ZB. 1894, I, 107.

⁶⁾ Th. Poleck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1052 (1894).

⁷⁾ J. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 3079 (1891).

⁸⁾ W. F. Hillebrand, Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine. Leipzig 1910, 84.

⁹⁾ W. Jander, Z. anorg. Chem. **77**, 381 (1925).

Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan waren im Überschuß vorhanden. Nach 20—25 Minuten hatte das Platin stets um 5—10% an Gewicht zugenommen und durch Analysen konnte festgestellt werden, daß diese Gewichtszunahme auf einen Eisengehalt des Platins beruht. Durch mikroskopische Untersuchung konnte an Schlißflächen des Platinkorns die den an Pt reichen Eisenmischkristallen eigentümliche, von E. Isaak und G. Tammann¹⁾ beschriebene Streifung gefunden werden.

W. Jander ist der Ansicht, daß die Aufnahme von Eisen durch Platin aus Elektrolytschmelzen wahrscheinlich nur bei Gegenwart reduzierender Gase vor sich geht, denn erst bei sehr hohen Temperaturen, wo der Dissoziationsdruck des O über dem Eisenoxydulsilicat merklich wird, wäre Aufnahme von Fe durch Pt in oxydierender Atmosphäre zu erwarten. Da die Eruptivgesteine keinen O enthalten, sondern öfter H₂, so sind die Bedingungen für die Fe-Aufnahme durch Pt auch unter 2000° gegeben.

Schmelzendes **Kalihydrat**, **Natronhydrat**, **Barythydrat** greifen Platin auch bei Rotglut nicht an, wenn unter Luftabschluß gearbeitet wird. Bei Luftzutritt konnte aber Einwirkung festgestellt werden, wie W. Dittmar²⁾ fand.

In M. Muspratts Handbuch der Chemie³⁾ findet sich ohne Literaturangabe die Bemerkung, daß Ätzkalien das Platin auch bei Luftabschluß bei höherer Temperatur angreifen. M. Le Blanc und L. Bergmann⁴⁾ stellten eingehende Versuche an und fanden, daß bei 400° noch keine Einwirkung stattfindet, wohl aber bei höherer Temperatur.

K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier⁵⁾ verwendeten als Unterlage bei der Verbrennung von reinem **Kalium** im Luftstrom Platin und fanden, daß dieses (sowie Gold) in großen Mengen als Kaliumplatinat (bzw. -aurat) in die Schmelze ging, so daß auch dicke Bleche durchlöchert wurden.

Während W. Dittmar⁶⁾ keine Angreifbarkeit durch Li₂O erhielt, fanden R. Rieke und K. Endell⁷⁾ Angreifbarkeit durch Li₂O und lithiumreiche Schmelzen.

Platin wird durch Na₂O₂ angegriffen.⁸⁾

M. Sack⁹⁾ erhitzte ein Platinblech von 7 cm Länge, 2 cm Breite und etwa 8 g Gewicht in geschmolzenem **Natrium** in einem bedeckten eisernen Gefäß einige Minuten auf Rotglut; etwa 0,8 g, also der 10. Teil fiel als Pulver im Alkohol nieder und das Blech erhielt ein Aussehen, als ob es platinert worden wäre.

In Alkalilauge werden an Drähten bei den höchsten Stromdichten, die man ohne Licht- und Funkenbildung erreichen kann, Korrosionen der Oberflächen bewirkt und man kann unter dem Mikroskop eine deutlich gerauhte Oberfläche erkennen. Diese Erscheinung erreicht bei aller qualitativen Ähnlichkeit niemals quantitativ den Umfang, den man an Platinkathoden bei hohen

¹⁾ E. Isaak u. G. Tamman, ebenda **55**, 63 (1908).

²⁾ W. Dittmar, aus Journ. soc. chem. Ind. 1884 in Z. f. anal. Chem. **24**, 75 (1885).

³⁾ M. Muspratts Handbuch **7**, 310 (1900).

⁴⁾ M. Le Blanc u. L. Bergmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4721 (1909).

⁵⁾ K. A. Hofmann u. H. Hiendlmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3184 (1906).

⁶⁾ W. Dittmar, Journ. of the Soc. chem. Inst. **7**, 730 (1888).

⁷⁾ R. Rieke u. K. Endell, Sprechsaal **43**, 683 (1910).

⁸⁾ C. B. Dudley, Am. Journ. Chem. Soc. **28**, 64 (1902).—E. Leidié u. L. Quenessen, Bull. soc. chim. **27**, 181 (1902).

⁹⁾ M. Sack, Z. anorg. Chem. **34**, 313 (1903).

Stromdichten in Säuren beobachten kann. Es handelt sich dabei um eine intermediäre Natriumaufnahme.

Die Einwirkung von Alkalischemelzen, in die man festes BaO oder SrO gebracht hat auf Platin, hat O. Sackur¹⁾ bei seinen Versuchen über die Einwirkung geschmolzener Salze als Lösungsmittel festgestellt.

Bei seiner Untersuchung der Dampfdichte des Natriums konnte V. Meyer²⁾ feststellen, daß bei höheren Temperaturen beide Alkalimetalle Na und K kräftig auf Platin einwirken. Platineimerchen, in denen ein Stück Natrium in Stickstoffatmosphäre zur hellsten Gelbglut erhitzt wurden, ergaben so gut wie gar keine Verdampfung, der ganze Dampf war vom Platin zurückgehalten worden. Dünnwandige Eimerchen wurden auf diese Weise durchgefressen. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Kalium erzielt. Bei beginnender Hellrotglut war die Einwirkung geringer und es wurde teilweise Verdampfung des Natriums erzielt, obwohl auch die so erhaltenen Dämpfe gleich darauf ebenfalls vom Platin aufgenommen wurden. Durch weitere Versuche konnte die starke Angreifbarkeit des Platins durch Natriumdämpfe bei dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur festgestellt werden.

Über die Verunreinigungen, die bei hohen Temperaturen in die Platin- und Platin-Rhodiumdrähte von Thermoelementen eindiffundieren, siehe ausführlich bei W. P. White.³⁾

Andere Stoffe. R. Colson⁴⁾ fand, daß Platin, von allen Seiten von kieselsäurefreier Kohle umgeben, im Porzellantiegel erhitzt, dennoch Silicium durch die Kohle hindurch aufnimmt.

Über Reduzierbarkeit von Eisenoxyden, Magnetit und Hämatit durch Platin siehe bei R. B. Sosmann und J. C. Hostetter.⁵⁾

Löslichkeit des Platins in Wasser. Versuche von M. Traube Mengarini und A. Scala.⁶⁾

Elektrischer Strom. Bei seinen Untersuchungen über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen hat R. Ruer⁷⁾ auch das Verhalten des Platins in Schwefelsäure überprüft. Die einleitenden Versuche ergaben, daß Platin durch Wechselstrom allein in einem Elektrolyten, der aus 2 Tln. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser bestand, nicht aufgelöst wurde, wenn auch bei höheren Stromdichten eine Auflockerung und Schwärzung der Elektrodenoberfläche zu beobachten war,⁸⁾ die sich in einer Schwärzung der Oberfläche kundtut. Dieser oberflächliche Überzug bestand aus metallischem Platin und enthält höchstens Spuren von Oxyd. Als aber die Wechselstromelektroden gleichzeitig anodisch mittels Gleichstrom polarisiert wurden, gingen erhebliche Mengen Platin in Lösung. Die Elektroden bestanden aus zwei Blechen von je 5 qcm Oberfläche (beiderseitig gerechnet). Nachstehende Tabelle gibt die Platinmengen, die in einer halben Stunde gelöst wurden, in mg:

¹⁾ O. Sackur, Z. f. phys. Chem. **78**, 567 (1912).

²⁾ V. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 391 (1880).

³⁾ W. P. White, Phys. Ztschr. **8**, 325 (1907); Phys. Rev. **23**, 449 (1906).

⁴⁾ R. Colson, C. R. **93**, 1074.

⁵⁾ R. B. Sosmann u. J. C. Hostetter, Journ. Wash. Acad. of Soc. **5**, 293 (1913).

⁶⁾ M. Traube Mengarini u. A. Scala, R. Acc. d. Linc. **18**, II, 111 (1909).

⁷⁾ R. Ruer, Z. f. Elektrochem. **9**, 235 (1903).

⁸⁾ De la Rive, Pogg. Ann. **45**, 416; **46**, 490.

→ Wechselstrom:	0,10 Amp.	0,12 Amp.	0,15 Amp.	0,28 Amp.	0,40 Amp.	0,48 Amp.	1,00 Amp.	2,40 Amp.
↓ Gleichstrom								
0,08 Amp.	0,80	2,00	6,80	10,75	11,70	9,80	5,15	4,40 *
0,04 "	—	—	4,15	23,00	27,50	28,80	11,45	6,55 *
0,10 "	—	—	—	10,90	29,25	33,86	30,40	9,66 *
0,40 "	—	—	—	10,90	21,65	—	47,90	21,13 *
1,00 "	—	—	—	1,90	19,00	23,10	45,80	—
1,46 "	—	—	—	—	—	—	—	39,35
2,40 "	—	—	—	—	0,30	14,10	43,10	41,50

Je stärker die anodische Polarisation ist, ein um so stärkerer Wechselstrom ist zur Erreichung des Angriffs erforderlich. Bei konstantem Wechselstrom führt wachsender Gleichstrom von einer gewissen Dichte an eine Verringerung und schließlich gänzlichem Aufhören des Angriffs herbei. Bei manchen Versuchen trat gleichzeitig mit der Auflösung eine Auflockerung der Elektroden ein, wodurch eine Vergrößerung der Oberfläche und Herabsetzung der Stromdichte eintrat. Dadurch kann eine Verringerung des Angriffs verursacht sein, so daß diese — in der Tabelle mit einem — bezeichneten — Zahlen mit den anderen nicht direkt vergleichbar sind.

Der Zusatz von Oxydationsmittel zur Säure bewirkt ebenfalls, daß Platin sich unter dem Einfluß von Wechselstrom auflöst. Verwendet wurden: Chromsäure, Ferrisulfat, Übermangansäure, Überschwefelsäure, Sauerstoff. Um die Unauflösbarkeit des Platins unter dem Einfluß von Wechselstrom allein nachzuweisen, muß man also auch den Sauerstoff der Luft ausschließen, was am besten durch Einleiten eines indifferenten (CO₂) Gases in den Elektrolyten geschieht. In nachstehender Tabelle sind Ferrisulfat und Chromsäure in Mengen von etwa 3% verwendet und die Zahlen ergaben wie früher die gelösten Platinmengen in Milligramm.

→ Wechselstrom	0,10 Amp.	0,13 Amp.	0,15 Amp.	0,28 Amp.	0,48 Amp.	1 Amp.	2,4 Amp.
↓ Oxydationsmittel:							
Sauerstoff . . .	0,90	1,70	1,60	—	1,40	1,25	1,30
Ferrisulfat . . .	—	—	0,45	1,40	1,80	—	1,90
Chromsäure . . .	—	—	0,30	17,80	33,40	—	11,50
0,1 Amp. Gleichstrom	—	—	—	10,90	33,86	31,40	9,66

Sauerstoff zeigt also in seiner langsamen Wirksamkeit eine gewisse Ähnlichkeit mit schwacher anodischer Polarisation durch 0,1 Amp. Gleichstrom. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Gleichstrom eine rein chemische, eine Oxydationswirkung, ausübt. Die chemische Untersuchung ergab, daß das bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom gelöste Platin zum größten Teil als Oxyd, zum geringeren sich als Oxydul in der Lösung befand.

R. Ruer hat die Einwirkung des Wechselstromes auf Platin in anderen Elektrolyten untersucht und gefunden, daß in einigen Elektrolyten, deren eines Ion Neigung hat, mit dem Platin komplexe Ionen zu bilden, Wechselstrom allein, bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln, Lösung hervorbringt.

So bei Ammoniak, Salzsäure, Natriumchlorid, Kaliumcyanid. Es ist in diesen aber die Löslichkeit nicht eine Wirkung allein des Wechselstromes, auch Gleichstrom kann eine lösende Wirkung ausüben. Da Salpetersäure als Elektrolyt und als Oxydationsmittel wirkt, so löst sich Platin dann schon durch Wechselstrom allein. In nachfolgender Tabelle ist die Konzentration ausgedrückt in Volumteilen Salpetersäure von 1,40 spezifischem Gewicht zu Volumteilen Wasser. Man sieht die Abhängigkeit des (wie in den beiden letzten Tabellen angegebenen) gelösten Platins von der Konzentration der Säure:

→ Wechselstrom	0,5 Amp.	1 Amp.	3 Amp.
↓ Konzentration:			
1 : 0	0,5	1,0	1,4
3 : 1	1,4	4,0	7,5
2 : 1	8,3	11,4	18,5
1 : 1	1,2	1,1*	2,3*

* bedeutet Auflockerung der Elektroden.

Andere Elektrolyte verhielten sich gleich der Schwefelsäure.

Auf die Auflockerung des Platins als Kathoden bei höheren Stromdichten in Säuren haben F. Haber¹⁾ und M. Sack²⁾ hingewiesen. Blanke Drähte erscheinen an der Oberfläche dabei gleichsam platinirt.

Über die eigentümliche, bis heute noch nicht geklärte Erscheinung der sogenannten explosiven Platinmetalle, die durch Zufall R. Bunsen entdeckte und sich dabei Verletzungen zuzog, siehe bei Th. Strengers³⁾ und E. Cohen u. Th. Strengers.⁴⁾ Nach ihnen beruht die Explosion der explosiven Platinmetalle darauf, daß in ihnen absorbiertes Wasserstoff und Sauerstoff sich unter bestimmten Bedingungen explosionsartig zu Wasser vereinigen.

Diffusion in Platin.

Nur die Diffusion von Wasserstoff in Platin kann als sichergestellt gelten.

J. E. Root⁵⁾ wies nach, daß der durch Elektrolyse gegen die eine Seite einer dünnen Platinplatte geführte Wasserstoff sich auf der entgegengesetzten Seite dadurch bemerkbar macht, daß er auch dort galvanische Polarisation hervorbringt, woraus H. v. Helmholtz schloß, daß der elektrolytische Wasserstoff durch Platinplatten hindurchdiffundiert.

Dann fanden W. Nernst und F. Lessing,⁶⁾ daß dicke Platten von Platin überhaupt keinen Wasserstoff durchlassen, während dünne gut das H durchlassen, woraus sie schlossen, daß es sich nicht um wirkliche Diffusion des Gases handelt, sondern daß im Metall Poren oder Röhrensysteme vorhanden seien, obwohl ein Versuch, diese Poren nachzuweisen, mißlang.

Eingehende Untersuchungen hat A. Winkelmann⁷⁾ angestellt. Er fand, daß die Größe der Diffusion des H von der Temperatur sehr stark abhängig

¹⁾ F. Haber, Z. f. phys. Chem. **32**, 208 (1900).

²⁾ M. Sack, Z. anorg. Chem. **34**, 313 (1903).

³⁾ Th. Strengers, De explosieve Platinmetalen. Utrecht 1907.

⁴⁾ E. Cohen u. Th. Strengers, Z. f. phys. Chem. **61**, 699 (1908).

⁵⁾ J. E. Root bei H. v. Helmholtz, Wiss. Abhandl. **1**, 835 (1876).

⁶⁾ W. Nernst u. F. Lessing, Götting. Nachrichten 1902, 146.

⁷⁾ A. Winkelmann, Ann. d. Phys. **8**, 388 (1902)

ist. Bei einem Steigen der Stromstärke von 14 auf 15 Amp. nahm die Diffusionszeit von 339,8 auf 189,1 Sek. ab. Legt man letzteren Wert zugrunde, so findet man, daß bei dem benutzten Platinmohr von 0,1 mm Wandstärke durch 1 qcm Oberfläche in 1 Sek. 0,0018 ccm Wasserstoff unter dem Druck von 1 Atm. diffundieren. Bei einer Stromstärke von 22,7 Amp. war bei einem Versuche die Diffusionszeit nur 48 Sek. Hierbei diffundieren durch 1 qcm Oberfläche in 1 Sek. 0,0079 ccm H bei 1 Atm. Druck. Aus einer Beobachtung P. D. Grahams würde man nach A. Winkelmann die Zahl 0,00815 erhalten. Die Diffusion des H durch glühendes Platin ist nicht proportional dem jeweiligen Druck des Gases. A. Winkelmann macht es wahrscheinlich, daß die Diffusion von einer Dissoziation der Wasserstoffmoleküle begleitet ist, und daß nur die Atome und nicht die Moleküle durch das Platin hindurchtreten.

Nach O. W. Richardson, J. Nicol und T. R. Parnell¹⁾ nimmt die Geschwindigkeit der Diffusion mit dem Steigen der Temperatur rasch zu, während der Temperaturkoeffizient rasch abnimmt. Bei gleichbleibender Temperatur ist die Diffusionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel des Druckes. Die drei Forscher sprechen sich für die Ansicht aus, daß die Ionisierung, welche durch glühendes Platin in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugt wird, auf Zusammenstöße zwischen den im Platin absorbierten Wasserstoffatomen zurückzuführen ist. Bei etwa 576° dürfte die Diffusion meßbar sein. Vgl. darüber auch A. Sievers.²⁾

W. C. Heraeus und W. Geibel³⁾ führten aus, daß der Wasserstoff des Heizgases, wenn man den Platintiegel nicht über der Flamme, sondern im oberen Teile erhitzt, Gelegenheit hat, durch den Tiegel zu diffundieren und im Tiegel befindliche reduzierbare Körper können dadurch den Tiegel beschädigen. Versuche zeigten, daß die Menge des diffundierenden Wasserstoffes pro Stunde einige Zehntel Milligramm beträgt. Ein Vermeiden der mit dieser Diffusion verbundenen Gefahren für den Tiegel kann nur durch elektrisches Erhitzen erzielt werden.

Dagegen weisen G. C. Schmidt und Th. Lücke⁴⁾ darauf hin, daß der durch das Metall hindurchdiffundierte Wasserstoff sich langsam im Elektrolyten löst, was sie auch durch Versuche bestätigen konnten. Bei ihren Versuchen fanden sie, daß es sich um eine echte Diffusion handelt und daß auch bei Platin das Nernst-Lessingsche Gesetz gilt, das besagt: die Zeit, die verstreicht, bis an der anderen Seite der Platte die Gaskonzentration einen bestimmten Wert angenommen hat, ist dem Quadrat der Platindicke proportional. W. Nernst und F. Lessing hatten, da ihre experimentell ermittelten Daten wegen Außerachtlassung der Auflösung des H im Elektrolyten mit diesem Gesetze unvereinbar waren, den Vorgang als echte Diffusion angezweifelt (vgl. S. 1102).

Gewichtsverlust des Platins beim Glühen.

Nach den Untersuchungen von G. K. Burgess und P. D. Sale⁵⁾ ist der Gewichtsverlust von Rh- und Ir-haltigem Platin beim Glühen eine lineare

¹⁾ O. W. Richardson, J. Nicol u. T. R. Parnell, *Phil. Mag.* **8**, 1; *Chem. ZB.* 1904, II, 401.

²⁾ A. Sievers, *Z. f. phys. Chem.* **60**, 199 (1907).

³⁾ W. C. Heraeus u. W. Geibel, *Z. f. angew. Chem.* **20**, 1892 (1907).

⁴⁾ G. C. Schmidt u. Th. Lücke, *Z. f. Physik* **8**, 152 (1921).

⁵⁾ G. K. Burgess u. P. D. Sale, *Journ. Wash. Acad. of Sc.* **5**, 378; *Chem. ZB.* 1915, II, 314.

Funktion der Menge dieser beiden Metalle. Ir vermehrt den Verlust stark, Rh setzt ihn herab.

Eingehende Untersuchungen von G. K. Burgess und R. G. Waltenberg¹⁾ mit 7 Tiegeln verschiedener Reinheit, die nacheinander auf 700, 1000 und 1200° erhitzt worden waren, ergaben, daß bei Tiegeln von verschiedenem Reinheitsgrad, die einen Gehalt von Ir, Rh, Fe und Si bis zu 3% Ir haben, kann der Verlust am Gewicht bis zur Erhitzung auf 900° vernachlässigt werden. Durch an die Oberfläche diffundierendes Eisen, das sich dort oxydiert, kann sogar eine Gewichtsvermehrung eintreten. Verflüchtigung von Rh-haltigem Platin ist über 900° kleiner als bei reinem Pt, während die von Ir-haltigem Platin bedeutend größer ist als die von reinem und nimmt mit der Temperatur und dem Iridiumgehalt zu. Nachstehende Tabelle gibt den annähernden Gewichtsverlust in Milligramm pro Stunde und 100 qcm von Ir- und Rh-haltigem, aber nahezu Fe-freiem Platin an:

Temperatur in °	Platin rein	Platin mit 1% Ir	Platin mit 2,5% Ir	Platin mit 1% Rh
900 oder weniger	0	0	0	0
1000	0,08	0,30	0,57	0,07
1200	0,81	1,2	2,5	0,54

Vergleiche darüber auch A. F. Joseph und W. N. Rae.²⁾

Aus weiteren Untersuchungen schlossen die gleichen Verfasser,³⁾ daß **Zunahme** und **Abnahme** an Gewicht von Platintiegeln irgendwelchen Reinheitsgrades beim Erhitzen in Luft unter gewöhnlichem Drucke nur von der Erhitzungstemperatur abhängen und daß jede Verunreinigung (Fe, Ir, Rh) völlig selbständig, ohne voneinander irgendwie beeinflußt zu werden, die Verflüchtigung des Platins beeinflussen. Der Gewichtsverlust nach dem Erhitzen durch in Salzsäure lösliche Stoffe ist bei jedem Tiegel verschieden gewesen, und ist verhältnismäßig größer bei niederen Temperaturen, als bei höheren. Alle Platinsorten sind eisenhaltig. Die durch Erhitzen, Säurebehandlung und Fe-Diffusion verursachten Verluste nehmen nach der ersten Behandlung ihren Fortgang. Bezogen auf 100 qcm Oberfläche betrug die Gewichtszunahme (+) und -abnahme (—) in Milligramm ausgedrückt:

Tiegel mit 0,05% Ir

Oberfläche	77 qcm		
Temperatur	700°	1000°	1200°
Beim Erhitzen	+ 0,004	– 0,027	– 0,812
Bei Säurebehandlung	– 0,014	– 0,008	– 0,068
Fe als Fe ₂ O ₃ mg	0,016	0,012	0,078

¹⁾ G. K. Burgess u. R. G. Waltenberg, Journ. Wash. Acad. of Sc. **6**, 365; Chem. ZB. 1916, II, 725.

²⁾ A. F. Joseph u. W. N. Rae, Journ. chem. Soc. London **111**, 196 (1917).

³⁾ G. K. Burgess u. R. G. Waltenberg, Journ. Ind. and Engin. Chem. **8**, 487 (1916); Chem. ZB. 1918, I, 511,

Tiegel mit 0,9% Ir

Oberfläche	78 qcm		
	700°	1000°	1200°
Temperatur	700°	1000°	1200°
Beim Erhitzen	- 0,028	- 0,374	- 1,001
Bei Säurebehandlung	- 0,052	- 0,137	- 0,074
Fe als Fe ₂ O ₃ mg	0,032	0,093	0,100

Tiegel mit 0,2% Rh

Oberfläche	106 qcm		
	700°	1000°	1200°
Temperatur	700°	1000°	1200°
Beim Erhitzen	+ 0,010	- 0,081	- 0,830
Bei Säurebehandlung	- 0,047	- 0,023	- 0,123
Fe als Fe ₂ O ₃ mg	0,016	0,011	0,072

D. Balarew¹⁾ fand an einer ungebrauchten Platinplatte die nachstehenden Verluste unter Benutzung einer „Gebläselampe“:

Dauer in Stunden	Gewicht der Pt-Platte in g	
1	4,5694	
nach 1	4,5692	
„ 1	4,56905	
„ 1	4,5688	
„ 2	4,5684	
„ 1/2	4,5682	} Erhitzung durch Teslalampe und gewöhnliches Gebläse
„ 1/2	4,5680	
„ 1/2	4,5678	

Auf dem gewöhnlichen Gebläse verminderte ein gebrauchter, vollkommen gereinigter Tiegel sein Gewicht:

Dauer in Stunden	Gewicht in g
1	17,0671
nach 1/3	17,0669
„ 1/2	17,0666
„ 1/3	17,0663
„ 1/4	17,06615

D. Balarew macht auf die mit dem Gewichtsverlust verbundene Verminderung der Elastizität aufmerksam. Er stellt diese Befunde in Zusammenhang mit der Okklusionsfähigkeit einiger Gase.

W. F. Hillebrand²⁾ spricht sich gegen diese Deutung aus und weist auf die leichtere Flüchtigkeit des im Pt enthaltenen Ir hin. Vergleiche darüber auch W. J. Baragiola.³⁾

Über die **Lichtelektrizität** des Platins siehe bei K. G. Kober,⁴⁾ M. Sende,⁵⁾ H. Simon;⁶⁾ über ihre Abhängigkeit vom Gasgehalt R. Suhrmann.⁷⁾

¹⁾ D. Balarew, Chem.-Ztg. **46**, 573 (1922).

²⁾ W. F. Hillebrand, ebenda **47**, 243 (1923).

³⁾ W. J. Baragiola, ebenda **46**, 1116 (1922).

⁴⁾ K. G. Kober, Phys. Z. **16**, 95 (1915).

⁵⁾ M. Sende, ebenda **21**, 562 (1920).

⁶⁾ H. Simon, ebenda **21**, 563 (1920).

⁷⁾ R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43 (1922); Z. f. Physik **13**, 17 (1922).

Palladium.

Von H. Sirk (Wien).

Physikalische Eigenschaften.

Farbe und optische Eigenschaften. In kompakter Form ist Pd in Farbe und Glanz dem Silber sowie dem Platin ähnlich. H. v. Wartenberg¹⁾ findet aus den Hauptwinkeln bei der Reflexion polarisierten Lichtes an einem chemisch reinen (Heräus) polierten, massiven Probestück für gelbes Licht ($\lambda = 579 \mu\mu$) den Brechungsindex $N = 1,62$, den Absorptionsindex $\kappa = 2,11$, den Absorptionskoeffizienten $N\kappa = 3,41$, das Reflexionsvermögen bezogen auf normal einfallende Strahlung $R = 65,0\%$. B. Pogány²⁾ fand an einem durch Kathodenzerstäubung erhaltenen undurchsichtigen, $232 \mu\mu$ dicken Pd-Spiegel nach Drudes Verfahren bei den Wellenlängen λ folgende Werte für N und $N\kappa$.

λ in $\mu\mu$	N	$N\kappa$
700	2,05	2,86
650	1,94	2,74
600	1,84	2,60
550	1,76	2,40
500	1,74	2,16

In derselben Weise hergestellte, aber bedeutend dünnere, durchsichtige Spiegel konnte er nach dem Verfahren von K. Försterling untersuchen und

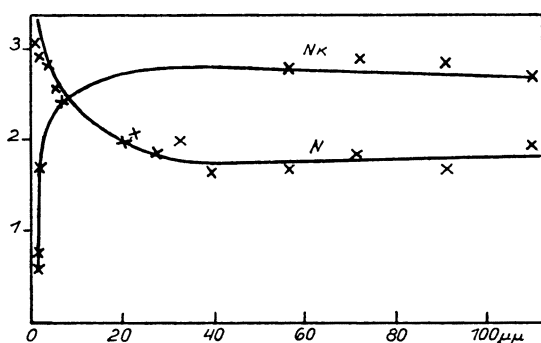


Fig. 119.

fand so die in Fig. 119 wiedergegebene Abhängigkeit von N und $N\kappa$ von der Schichtdicke bei $\lambda = 600 \mu\mu$.

E. O. Hulburt³⁾ hat das Reflexionsvermögen im ultravioletten Teil des Spektrums durch Messung der Intensität des einfallenden und des reflektierten Lichtes mit der Photozelle bestimmt. Das Metall wurde durch Kathodenzerstäubung als undurchsichtiger Film auf Glas niedergeschlagen. Der Einfallswinkel war 18° . Die

Resultate sind in Fig. 120 wiedergegeben, bei der die Abszissen die Wellenlängen, die Ordinaten das Reflexionsvermögen in Prozent bedeuten.

Härte. I. R. Rydberg⁴⁾ gibt die Härte des Pd mit 4,8 der Mohsschen Skale an. Nach Cowper-Coles⁵⁾ ist ein durch Elektrolyse einer wäßrigen

¹⁾ H. v. Wartenberg, Verh. d. Dtsch. physik. Ges. **12**, 105 (1910).

²⁾ B. Pogány, Ann. d. Phys. **49**, 544 (1916).

³⁾ E. O. Hulburt, Astrophys. Journ. **42**, 214 (1915).

⁴⁾ I. R. Rydberg, Z. f. phys. Chem. **33**, 357 (1900).

⁵⁾ Cowper-Coles, Ch. N. **29**, 280; zit. nach O. Dammer, Fortschritte d. anorg. Chemie 992.

Lösung von Pd-Salmiak gewonnenes Pd fast ebenso hart wie elektrolytisches Nickel.

Dichte. Die Dichte beträgt nach H. Deville und H. Debray¹⁾ an gegossenem, ungehämmerem Metall bei 22,5° C 11,4, nach F. Mylius und

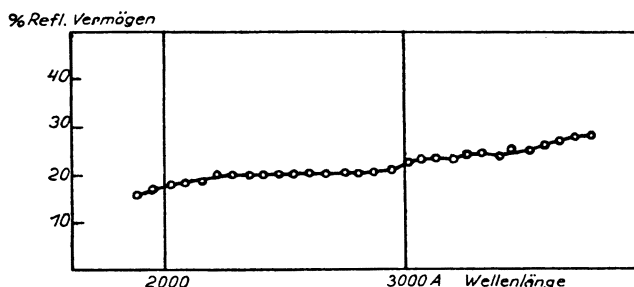


Fig. 120.

R. Dietz²⁾ an chemisch reinem (Heräus) gegossenem und gehämmerem Metall 11,9, nach W. Jaeger und H. Diesselhorst³⁾ an chemisch reinem gegossenem Metall bei 18° C 11,96.

Elastische Eigenschaften.

Elastizitätsmodul. Cl. Schäfer⁴⁾ hat an chemisch reinem Pd (Heräus) den Elastizitätsmodul durch Messung der Verlängerung beim Belasten bestimmt und fand bei Zimmertemperatur $E = 11\,284$ kg/qmm. A. Waßmuth⁵⁾ fand durch Biegungsversuche an einem chemisch reinen Pd-Stab (Heräus) bei Zimmertemperatur $E = 10^{12} \cdot 1,123$ C.G.S.

E. Grüneisen⁶⁾ bestimmte an einem Stab aus chemisch reinem Pd (Heräus) den Elastizitätsmodul nach drei verschiedenen Methoden und fand 1. nach der Methode der freien Transversalschwingungen unter Verwendung des Grundtones der Schwingung $E = 11\,760$ kg/qmm, unter Verwendung des ersten Obertones der Schwingung $E = 11\,550$ kg/qmm bei einer Temperatur von 17,5° bis 19° C. 2. Nach der Methode der freien Longitudinalschwingungen $E = 11\,470$ kg/qmm bei einer Temperatur von 16,8° C. 3. Nach der Methode der statischen Dehnungen, die interferometrisch gemessen wurden, wobei wegen der kleinen Dehnungen der Grenzwert des Moduls für kleine Deformationen gemessen wird und sein Wert von der elastischen Nachwirkung befreit ist, $E = 11\,480$ kg/qmm bei 15,1° C.

Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls bestimmte Cl. Schäfer,⁷⁾ indem er seine Dehnungsversuche auch bei der Temperatur des Kohlensäure-äthergemisches bzw. der flüssigen Luft ausführte und fand für die Abnahme von E bei der Erwärmung um 100° 1,979 %.

A. Waßmuth⁸⁾ fand durch

¹⁾ H. Deville u. H. Debray, Annales de Chimie et de physique **56**, 414 (1859).

²⁾ F. Mylius u. R. Dietz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 3188 (1899).

³⁾ W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 323 (1900).

⁴⁾ Cl. Schäfer, Ann. d. Phys. **5**, 233 (1901).

⁵⁾ A. Waßmuth, Sitzber. Wiener Ak. math.-nat. Kl. **115**, 2a, 286 (1906).

⁶⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **22**, 801 (1907).

⁷⁾ Cl. Schäfer, l. c.

⁸⁾ A. Waßmuth, l. c.

Messung der Abkühlung bei gleichmäßiger Durchbiegung seines Pd-Stabes mit Hilfe des Thermoelementes für $\frac{1}{E} \frac{dE}{dT}$ den Betrag von $2,05 \cdot 10^{-4}$.

Torsionsmodul. Cl. Schäfer¹⁾ fand für chemisch reines Pd (Heräus) nach der Schwingungsmethode den Torsionsmodul bei Zimmertemperatur $F = 4613,7$ kg/qmm. Mit Verwendung der von ihm gemessenen E ergibt sich daraus die Poissonsche Konstante zu 0,223. Indem er an dem betreffenden Draht den Torsionsmodul bei Kühlung durch CO_2 -Äther bzw. flüssige Luft durch Messung der Torsion bei einem bekannten statischen Moment bestimmte, berechnete er für die Abnahme der F bei einer Temperaturzunahme um 100° $2,696\%$. A. Waßmuth²⁾ fand an einem chemisch reinem Pd-Draht durch Messung des statischen Momentes bei bekannter Torsion $F = 5103$ kg/qmm. Wurde die Abkühlung bei dieser Torsion durch ein Thermoelement gemessen, so ermöglichte dies die Bestimmung von $\frac{1}{F} \frac{dF}{dT}$. Der Betrag dieser Größe war $2,9 \cdot 10^{-4}$.

E. Grüneisen³⁾ fand nach der Methode der akustischen Schwingungen an chemisch reinem Pd den Torsionsmodul 5210 kg/qmm.

K. R. Koch und C. Dannecker⁴⁾ bestimmten an einem elektrisch geheizten Draht den Torsionsmodul F in einem Temperaturintervall von der Zimmertemperatur bis 1400° C nach der Methode der langsamen Schwingungen. Sie fanden:

Temperatur	F kg/qmm
20	4900
100	4900
200	4870
300	4800
400	4690
500	4510
600	4260
700	4010
800	3700
900	3230
1000	2790
1100	2400
1200	2080
1300	1790
1400	1520

Über den Elastizitätsmodul siehe auch die Ausführungen von A. Mallock.⁵⁾

Bezüglich des Torsionsmoduls in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und bezüglich der inneren Reibung des Pd vergleiche auch die Arbeit von C. E. Guye und H. Schapper.⁶⁾

Kompressibilität. Th. W. Richards⁷⁾ maß mit einem Cailletetschen Kompressionsapparat die mittlere relative Änderung des Volumens durch eine

¹⁾ Cl. Schäfer, l. c.

²⁾ A. Waßmuth, Sitzber. Wiener Ak. math.-nat. Kl. **116**, 2a, 1263 (1907).

³⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **25**, 828 (1908).

⁴⁾ K. R. Koch u. C. Dannecker, Ann. d. Phys. **47**, 214 (1915).

⁵⁾ A. Mallock, Proc. Roy. Soc. London **95**, 429 (1919).

⁶⁾ C. E. Guye u. H. Schapper, C. R. **150**, 963 (1910).

⁷⁾ Th. W. Richards, Z. f. Elektroch. **13**, 519 (1907).

Drucksteigerung um 0,987 Atm. im Druckbereich von 98,7 bis 5.98,7 Atm. und fand dafür $0,38 \cdot 10^{-6}$. Bezüglich einer an diesem Resultate anzubringenden Korrektur vergleiche die Arbeit von E. Grüneisen.¹⁾

Zugfestigkeit. Bezüglich der Zugfestigkeit hat Th. Graham²⁾ gefunden, daß ein Pd-Draht, von dem 100 mm 0,1987 g wogen, bei einer Belastung von 10 kg zerrissen wurde. Nach W. Geibel³⁾ ist die Zugfestigkeit eines chemisch reinen (Heräus) Pd-Drahtes von 1 mm Durchmesser 30 kg.

Thermische Eigenschaften.

Schmelzpunkt. J. Violle⁴⁾ hat den Schmelzpunkt unter Zugrundelegung der von ihm gemessenen spezifischen Wärme des Platins bzw. Pd calorimetrisch bestimmt zu 1500° C. L. Holborn und S. Valentiner⁵⁾ haben mit einem geeichten, an das Gasthermometer angeschlossenen Thermolement nach der Drahtmethode den Schmelzpunkt bestimmt zu 1575° C. A. L. Day und R. B. Sosman⁶⁾ haben den Schmelzpunkt einer in einem Magnesiumblech befindlichen Pd-Masse mit Hilfe eines an das Stickstoffthermometer angeschlossenen Pt/PtRh-Thermolementes nach der Haltepunktmethod bestimmt zu 1549° C. Die Mesungen auf strahlungstheoretischer Grundlage hat F. Henning⁷⁾ in seiner Monographie S. 240, wie folgt, zusammengestellt.

Beobachter	Jahr	Schmelzp. in ° C
Nernst u. v. Wartenberg	1906	1551,1
Holborn u. Valentiner	1907	1572,9
Waidner u. Burgess	1907	1548,5
Hoffman u. Meissner	1912	1552,5
Dieselben	1913	1554,3

Mittel: 1556

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt gibt bekannt, daß sie den Palladiumschmelzpunkt mit 1557° C als Fixpunkt verwendet.⁸⁾ E. P. Hyde und W. E. Forsythe⁹⁾ haben auf optischem Wege unter Annahme des Goldschmelzpunktes = 1336° K den Schmelzpunkt nach der Drahtmethode bestimmt zu 1828° K. E. Hoffmann u. W. Meissner¹⁰⁾ fanden an einem nicht sorgfältig gereinigtem Pd einen um 9,5 tieferen Schmelzpunkt.

Verdampfung. H. Moissan¹¹⁾ hat im elektrischen Lichtbogenofen Pd verdampft, das sich an den kälteren Stellen in kleinen Kristallen und metallischen Kügelchen kondensierte.

¹⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**, 397 (1908).
²⁾ Th. Graham, Proc. Roy. Soc. **17**, 217 (1869).
³⁾ W. Geibel, Z. f. anorg. Chem. **69**, 43 (1911).
⁴⁾ J. Violle C. R. **87**, 982 (1878).
⁵⁾ L. Holborn u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. **22**, 48 (1907).
⁶⁾ A. L. Day u. R. B. Sosman, Sill. Journ. **29**, 93 (1910).
⁷⁾ F. Henning, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung Vieweg, Braunschweig 1915.
⁸⁾ Ann. d. Phys. **48**, 1034 (1915).
⁹⁾ E. P. Hyde u. W. E. Forsythe, Journ. Franklin Inst. **189**, 664 (1920). Ref. Chem. ZB. 1920, III, 229.
¹⁰⁾ E. Hoffmann u. W. Meissner, Z. f. Instrumentenkunde **32**, 201 (1912) und **33**, 156 (1913).
¹¹⁾ H. Moissan, C. R. **142**, 189 (1906).

C. M. Guldberg¹⁾ versuchte die kritische Temperatur zu berechnen und fand dafür 5700° C.

Thermische Ausdehnung. H. Fizeau²⁾ bestimmte interferometrisch den Ausdehnungskoeffizienten des geschmiedeten, angelassenen Metalls zwischen 0 und 80° C und fand für seinen Wert bei 40° C 0,00001176. Er nimmt pro Grad um $1,32 \cdot 10^{-8}$ zu. Nach interferometrischen Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt³⁾ an chemisch reinem Material (Heräus) wird die Länge eines Pd-Stabes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur t in °C im Intervall von -190 bis $+100$ dargestellt durch $l_t = l_0 (1 + 11,521 \cdot 10^{-6} t + 0,005167 \cdot 10^{-6} t^2 - 0,00001124 \cdot 10^{-8} t^3)$.

Spezifische Wärme. J. Violle⁴⁾ bestimmte die mittlere spezifische Wärme zwischen Zimmertemperatur und hohen Temperaturen bis 1265° C im Wassercalorimeter, indem er die Erhitzungstemperatur mit Hilfe der von ihm gemessenen spezifischen Wärme des Platins calorimetrisch ermittelte und fand die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und t^0 C dargestellt durch

$$C = 0,0582 + 0,000010 t, \text{ also für die wahre spezifische Wärme } \gamma \text{ bei } t^0 \text{ C, } \\ \gamma = 0,0582 + 0,000020 t.$$

U. Behn⁵⁾ brachte das Metall, das mit Kohlensäure-Alkoholgemisch bzw. flüssiger Luft gekühlt worden war, in ein Wassercalorimeter und bestimmte aus seinem Temperaturabfall die mittlere spezifische Wärme

$$\text{zwischen } -79 \text{ und } +18^\circ \text{ C zu } 0,0567,$$

$$\text{zwischen } -186 \text{ und } +18^\circ \text{ C zu } 0,0528.$$

J. Dewar⁶⁾ ließ das auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gebrachte Metall in flüssigen Wasserstoff fallen und bestimmte aus der verdampften Wasserstoffmenge die mittlere spezifische Wärme zwischen

$$-253 \text{ und } -196^\circ \text{ C zu } 0,0190.$$

Th. W. Richards und F. G. Jackson⁷⁾ brachten das mit flüssiger Luft gekühlte Metall ins Wassercalorimeter und fanden so für die mittlere spezifische Wärme zwischen

$$-188 \text{ und } +20^\circ \text{ C zu } 0,0517.$$

W. Jäger und H. Diesselhorst⁸⁾ bestimmten aus dem mit Thermoelement gemessenem zeitlichen Temperaturanstieg bei Durchgang eines elektrischen Stromes bekannter Intensität bzw. aus dem zeitlichen Temperaturabfall nach Unterbrechen des Stromes die spezifische Wärme

$$\text{bei } 18^\circ \text{ C zu } 0,245 \text{ Wattsek./Grad entsprechend } 0,0586 \text{ cal/Grad,}$$

$$\text{bei } 100^\circ \text{ C zu } 0,258 \text{ Wattsek./Grad entsprechend } 0,0617 \text{ cal/Grad.}$$

Schmelzwärme. J. Violle⁹⁾ bestimmte die Schmelzwärme, indem er das geschmolzene Metall in ein Wassercalorimeter tropfen ließ, mit Verwendung

¹⁾ C. M. Guldberg, Z. f. phys. Chem. 1, 234 (1887).

²⁾ H. Fizeau, C. R. 68, 1129 (1869).

³⁾ K. Scheel, Verh. d. Dtsch. physik. Ges. 5, 21 (1907).

⁴⁾ J. Violle, l. c.

⁵⁾ U. Behn, Wied. Ann. 66, 242 (1898).

⁶⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 89, 168 (1913).

⁷⁾ Th. W. Richards u. F. G. Jackson, Z. f. phys. Chem. 70, 444 (1910).

⁸⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. R.A. III, 415 (1900).

⁹⁾ J. Violle, C. R. 87, 983 (1878).

der von ihm gemessenen spezifischen Wärme zu 36,3 cal/Grad. Bei dieser Untersuchung fand er, daß das Pd bereits unter 1500° C schweißbar wird.

Wärmeleitungsvermögen. W. Jäger und H. Diesselhorst¹⁾ fanden durch Messung des Leitverhältnisses $\frac{\lambda}{\kappa}$ nach der von ihnen erweiterten Methode von Kohlrausch und aus dem von ihnen am selben Probestück gemessenen elektrischen Leitvermögen κ das Wärmeleitungsvermögen

bei 18° C zu 0,704 Wattsek./cm-Sek.-Grad entspr. 0,1682 cal/cm-Sek.-Grad,
bei 100° C zu 0,743 Wattsek./cm-Sek.-Grad entspr. 0,1776 cal/cm-Sek.-Grad.

T. Barratt und R. M. Winter²⁾ bestimmten direkt den Koeffizienten des thermischen Leitvermögens in cal/cm-Sek.-Grad und fanden

für reines Metall bei 17° C 0,44, bei 100° C 0,143,
für käufliches Metall bei 17° C 1,101, bei 100° C 0,100.

Magnetische Eigenschaften.

Pd ist paramagnetisch. Siehe darüber die Arbeiten von P. Curie,³⁾ von J. Koenigsberger,⁴⁾ von K. Honda,⁵⁾ von M. Owen.⁶⁾ W. Finke⁷⁾ fand für die Suszeptibilität bei Zimmertemperatur $\chi = +66 \times 10^{-6}$. W. Kopp⁸⁾ fand für die spezifische Suszeptibilität bei 17,1° C $\chi = +5,269 \times 10^{-6}$. Bei der Untersuchung ihrer Temperaturabhängigkeit findet er, daß Pd sich dem Curieschen Gesetz entsprechend verhält, wenn man ihm neben seinem Paramagnetismus gleichzeitig einen von der Temperatur unabhängigen Diamagnetismus zuschreibt, der durch eine diamagnetische Suszeptibilität $\chi_d = -0,54 \times 10^{-6}$ charakterisiert ist.

A. E. Oxley,⁹⁾ fand bei drei verschiedenen Proben von Pd-Schwarz für die spezifische Suszeptibilität bei Zimmertemperatur im Mittel $\chi = 6,43 \times 10^{-6}$.

Elektrische Eigenschaften.

Leitfähigkeit. Das elektrische Leitvermögen ist von W. Jäger und H. Diesselhorst¹⁰⁾ an chemisch reinem, von Heräus gelieferttem Material gemessen worden und beträgt, bezogen auf $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

bei 18° C $9,33 \times 10^4$,
bei 100° C $7,27 \times 10^4$.

Daraus folgt ein Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes von 3,68 $\frac{0}{100}$ pro Grad. L. Holborn¹¹⁾ fand an zwei chemisch reinen von Heräus

¹⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst, l. c. Schlußabelle nach S. 424.

²⁾ T. Barratt u. R. M. Winter, Ann. d. Phys. **77**, 5 (1925).

³⁾ P. Curie, Ann. chim. et phys. **5**, 350 (1895).

⁴⁾ J. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698 (1898).

⁵⁾ K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027 (1910).

⁶⁾ M. Owen, ebenda **37**, 657 (1912).

⁷⁾ W. Finke, ebenda **31**, 149 (1910).

⁸⁾ W. Kopp, Diss., Technische Hochschule, Zürich 1919.

⁹⁾ A. E. Oxley, Proc. Roy. Soc. **101**, 271 (1922).

¹⁰⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. R.A., III. Schlußtab. nach S. 424 (1900).

¹¹⁾ L. Holborn, Ann. d. Phys. **59**, 165 (1919).

gelieferten Drähten für diesen Temperaturkoeffizienten im Intervall von 0 bis 100° C 3,770 bzw. 3,726 ‰. Der Temperaturkoeffizient steigt mit der Temperatur. Über ältere, an weniger reinem Material angestellte Messungen des Widerstandes in seiner Abhängigkeit von der Temperatur siehe die

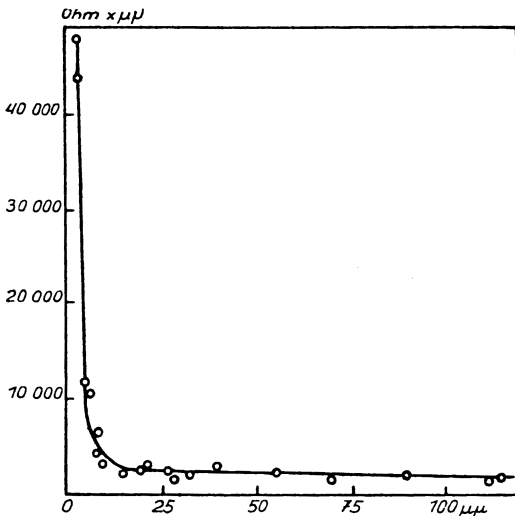


Fig. 121.

Arbeit von J. Dewar und J. A. Fleming.¹⁾

B. Pogány²⁾ hat den spezifischen Widerstand durch Kathodenzerstäubung hergestellter dünner Pd-Schichten untersucht und gefunden, daß er bei abnehmender Schichtdicke von 12 μμ an stark ansteigt. Sein Verlauf wird durch Fig. 121 gegeben, deren Abszissen die Schichtdicke und deren Ordinaten das Produkt aus Widerstand mal Schichtdicke bei konstanter Länge und Breite der Schicht angeben.

Eine Widerstandsabnahme dünner Pd-Filme durch die Strahlen einer Quarzquecksilberlampe bei

der Temperatur der flüssigen Luft hat Rusell und S. Bartlett,³⁾ konstatiert.

Thermoelektrische Eigenschaften. W. Jäger und H. Diesselhorst⁴⁾ haben die Thermokraft von chemisch reinem Pd (Heräus) gegen Eisen, Konstantan und Kupfer gemessen bei einer Temperaturdifferenz von etwa 10° an den Lötstellen. Beim Eisen fließt der Strom an der warmen Lötstelle vom Pd zum Eisen. Die thermoelektrische Kraft beträgt

bei 13° C . . . 23,7 Millivolt/Grad,
bei 95° C . . . 23,2 Millivolt/Grad.

Beim Konstantan fließt der Strom an der warmen Lötstelle zum Pd. Die thermoelektrische Kraft beträgt

bei 13° C . . . 29,3 Millivolt/Grad,
bei 95° C . . . 32,7 Millivolt/Grad.

L. Holborn und A. Day⁵⁾ haben die Thermokräfte des Elementes Pt und Pd (chemisch rein, Heräus) gemessen, wenn die eine Lötstelle sich auf 0°, die andere auf der Temperatur t° C befand. Sie fanden für die elektromotorische Kraft in 10⁻⁶ Volt:

¹⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. **40**, 108 (1895).

²⁾ B. Pogány, Ann. d. Phys. **48**, 542 (1916).

³⁾ Rusell u. S. Bartlett, Phys. Rev. **26**, 247 (1925).

⁴⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst, l. c. S. 395.

⁵⁾ L. Holborn u. A. Day, Sitzber. Berliner Ak. 1899, 691.

$t^{\circ} \text{C}$	Mikrovolt
+ 950	+ 10670
+ 450	+ 3296
- 80	- 392
- 185	- 774

+ bedeutet, daß der Strom in der auf 0° befindlichen Lötstelle zum Pt geht.

J. Dewar und J. A. Fleming¹⁾ haben die thermoelektrische Kraft gegen chemisch reines Blei untersucht, wenn sich die eine Lötstelle auf 0°C , die andere auf der Temperatur $t^{\circ} \text{C}$, gemessen am Pt-Thermometer, befand und fanden dafür in C.G.S.-Einheiten mit analoger Bedeutung von + wie oben - :

E.M.K.	t	E.M.K.	t
- 90920	+ 100,1	+ 33010	- 55,6
- 79810	+ 90,1	+ 37640	- 65,6
- 70570	+ 80,7	+ 43810	- 80,9
- 59380	+ 70,6	+ 45730	- 88,0
- 50220	+ 60,4	+ 50270	- 107,1
- 41210	+ 51,0	+ 51900	- 121,0
- 32680	+ 41,6	+ 53830	- 132,1
- 29960	+ 38,7	+ 53980	- 137,4
- 25680	+ 33,3	+ 54140	- 138,0
- 18030	+ 24,6	+ 54170	- 138,7
- 17970	+ 24,3	+ 54230	- 139,6
- 11380	+ 15,9	+ 53840	- 151,0
- 11200	+ 15,4	+ 53520	- 153,1
- 9140	+ 12,3	+ 53380	- 154,8
- 7450	+ 10,3	+ 52660	- 158,0
+ 5480	- 7,1	+ 49360	- 179,6
+ 5610	- 7,8	+ 45650	- 191,6
+ 13630	- 21,0	+ 44530	- 196,4
+ 23740	- 36,9	+ 41110	- 205,0

Bezüglich des Einflusses von Druck und Zug auf die thermoelektrische Kraft von mit Pd hergestellten Thermoelementen siehe die Arbeiten von E. Cohn²⁾ und E. Wagner.³⁾

Über die Koeffizienten des Effektes von Hall, von Nernst und von Leduc siehe die Arbeit von K. Zahn.⁴⁾

Gitterstruktur. A. W. Hull⁵⁾ hat an fein gepulvertem Pd röntgenspektroskopisch die Gitterstruktur ermittelt und ein flächenzentriertes kubisches Gitter mit der Gitterkonstante $3,950 \text{ \AA}$. festgestellt.

Nach einer Präzisionsmessung von Wh. P. Davey,⁶⁾ bei der Kochsalz als Verlustsubstanz genommen wurde, beträgt die Gitterkonstante $3,859 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Nach V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde⁷⁾ beträgt die Gitterkonstante $3,873 \text{ \AA}$. Nach Atomi Osawa⁸⁾ hat Pd-Schwarz dieselbe Gitterstruktur wie das kompakte Metall.

¹⁾ J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. **40**, 108 (1895).

²⁾ E. Cohn, Wied. Ann. **6**, 385 (1879).

³⁾ E. Wagner, Ann. d. Phys. **27**, 955 (1908).

⁴⁾ K. Zahn, JB. d. Radi. **5**, 166 (1908).

⁵⁾ A. W. Hull, Phys. Rev. **17**, 581 (1921).

⁶⁾ Wh. P. Davey, Phys. Rev. **25**, 753 (1925).

⁷⁾ V. M. Goldschmidt, T. Barth u. G. Lunde, Chem. ZB. 1925, II, 1128.

⁸⁾ Atomi Osawa, Chem. ZB. 1925, II, 1332.

Modifikationen.

Pd ist dimorph. In dem gediegenen, in Brasilien vorkommenden Pd hat W. Haidinger reguläre Oktaeder beobachtet. G. Rose¹⁾ hat bei dem Vorkommen bei Tilkerode und Zorge im Harz mikroskopische hexagonale Täfelchen nachgewiesen, die brüchig sind und vollkommene basische Spaltbarkeit zeigen. Diese Modifikation wird nach J. D. Dana als Allopalladium bezeichnet. Über sein Vorkommen in britisch Gujana berichtet L. J. Spencer.²⁾ Künstlich wurde die oktaedrische Modifikation von J. Joly³⁾ durch Erhitzen des Metalls in Berührung mit Topas erhalten. Über die röntgenspektroskopisch ermittelte Feinstruktur siehe oben. J. L. Whitten und D. P. Smith⁴⁾ stellten einen Einkristalldraht her, indem sie einen polykristallinen Draht elektrisch glühten, während in ihm ein Temperaturgefälle herrschte. Ätzversuche ergaben typische Einkristallstruktur des Drahtes, der sich um 0,7 bis 4% dehnen ließ, während der ursprüngliche Draht bei 0,2% Dehnung riß.

Nach röntgenographischen Untersuchungen von M. Ettisch, M. Polány und K. Weissenberg⁵⁾ sind im hartgezogenen Pd-Draht die Kristallite nicht



Fig. 122. 30fache Vergrößerung. Normal auffallendes Licht.

regellos, wie im weichen Draht gelagert, sondern in bestimmter Weise geordnet, wie sich aus den Debye-Scherrerkreisen bei Bestrahlung des Drahtes normal zur Längsrichtung ergibt. Es zeigte sich eine zweifache Faserstruktur, die dadurch zustande kommt, daß sich sowohl (100) als auch (111) Ebenen des kubisch flächenzentrierten Pd-Gitters normal zur Drahtachse „diatrop“ einstellen.

Nach L. Holborn, F. Henning und L. Austin⁶⁾ zeigt Pd nach dem Glühen an der Oberfläche ein Netzwerk von Linien, was auf eine Änderung des Gefüges hindeutet. Fig. 122 zeigt die Mikrophotographie eines solchen Pd-Blechtes nach dem Ätzen mit Säure. Da beide Seiten des

Blechtes dasselbe Netzwerk zeigten, so durchsetzt das kristallinische Gefüge die ganze Dicke des Bleches.

Über die Zerstäubung des Pd bei hohen Temperaturen in Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff siehe bei L. Holborn, F. Henning und L. Austin.⁷⁾

Über die Kathodenzerstäubung des Pd in Luft und Wasserstoff siehe eine Arbeit von L. Holborn und F. Austin.⁷⁾

¹⁾ G. Rose, Pogg. Ann. 55, 329 (1842).

²⁾ L. J. Spencer, Min. Mag. 20, 217 (1924).

³⁾ J. Joly, Nat. 43, 541 (1891).

⁴⁾ J. L. Whitten u. D. P. Smith, Chem. ZB. 1925, I, 2607.

⁵⁾ M. Ettisch, M. Polány u. K. Weissenberg, Z. f. phys. Chem. 99, 332 (1925).

⁶⁾ L. Holborn, F. Henning u. L. Austin, Wissensch. Abh. Phys. Techn. R.-A. IV, 1. Hälfte 96.

⁷⁾ L. Holborn u. F. Austin, ebenda IV/1, 104.

Wird ein Pd-Salz in wäßriger Lösung reduziert, so fällt das Metall in Form eines feinen schwarzen Pulvers aus, das Pd-Schwarz oder Pd-Mohr genannt wird. Wird dieser auf 700° erhitzt, so geht er in eine schwammige heller und metallischer aussehende Masse über, die Pd-Schwamm genannt wird. Durch Schmelzen oder durch starken Druck beim Glühen geht er in die kompakte, metallische Form über, die sich durch große Dehnbarkeit auszeichnet. Über das kolloide Pd siehe unten.

Chemische Eigenschaften.

Schwefelsäure löst Pd-Schwarz beim Erwärmen, greift aber das kompakte Metall nur wenig an. Salpetersäure löst das Metall leicht, besonders, wenn es mit Kupfer oder Silber verunreinigt ist. Nach Th. Wilm¹⁾ löst sich Pd-Schwamm, mit Salzsäure übergossen, an der Luft ohne Wasserstoffentwicklung mit gelbroter Farbe. Jodwasserstoffsäure löst es unter Wasserstoffentwicklung, Jodtinktur greift Pd-Blech an. Phosphorpentachlorid reagiert mit Pd wie E. Fink²⁾ gezeigt hat, bei 250° C unter Bildung von $\text{PdCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$.

Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, Salpeter oder Kaliumbisulfat greift das Pd unter Oxydation bzw. Bildung von Sulfat an. Nach E. Leidié und L. Quennessen³⁾ wird Pd durch Schmelzen mit Natrium-superoxyd in Natriumpalladat verwandelt. Nach Versuchen von A. Sieverts u. E. Bergner⁴⁾ löst Pd bei 1400 und 1600° C weder Stickstoff noch Helium. Nach Costanzo⁵⁾ okkludiert kompaktes Pd (Kahlbaum) die Zerfallsprodukte des Radiums.

Verhalten gegen Wasserstoff.

Pd kann sowohl in kompakter Form als auch als Mohr oder Schwamm oder im kolloiden Zustande Wasserstoff okkludieren. Über das Verhalten des kolloiden Pd gegen Wasserstoff siehe unten. Die Okklusion erfolgt, wenn Pd als Kathode bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen verwendet wird oder wenn es sich in einer Lösung befindet, in der Wasserstoff entwickelt wird oder wenn es in Berührung mit gasförmigem Wasserstoff gebracht wird. Auf letzteren Fall bezieht sich die Mehrzahl der folgenden Untersuchungen. Bei der Wasserstoffokklusion verändert das Pd seine physikalischen Eigenschaften, es wird brüchig, verkleinert seine Dichte und elektrische Leitfähigkeit und verändert seine elastischen Konstanten. Bei der H-Okklusion wird Wärme entwickelt. Reichlich mit H beladenes Pd ist pyrophor.

A. Sieverts⁶⁾ hat die Menge des im Gleichgewichtszustande okkludierten H in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck eingehend untersucht. Die von 100 g kompaktem Pd unter Atmosphärendruck bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen, in Milligramm gemessenen H-Mengen sind in Fig. 123 dargestellt. Pd wurde entweder als chemisch reiner Draht oder als technischer Draht verwendet. Kurve III bezieht sich auf denselben Draht wie II, aber mit den eingeklammerten Ordinaten. Die Werte für das technische Pd sind kleiner als die Werte für das chemisch reine Metall, die Beimengungen setzen also das Absorptionsvermögen des Pd herab und zwar ist die

¹⁾ Th. Wilm, Zur Chemie der Platinmetalle. Diss. Dorpat 1882, S. 93.

²⁾ E. Fink, C. R. 115, 176 (1892).

³⁾ E. Leidié u. L. Quennessen, Bull. soc. chim. 27, 179 (1901).

⁴⁾ A. Sieverts u. E. Bergner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 2576 (1912).

⁵⁾ Costanzo, C. R. 156, 126 (1913).

⁶⁾ A. Sieverts, Z. f. phys. Chem. 88, 103 u. 451 (1914).

relative Löslichkeiterniedrigung um so größer, je tiefer die Temperatur ist. Die gelöste H-Menge nimmt ebenso wie bei Tantal, im Gegensatz zu allen anderen wasserstoffabsorbierenden Metallen, mit der Temperatur ab. Wie im

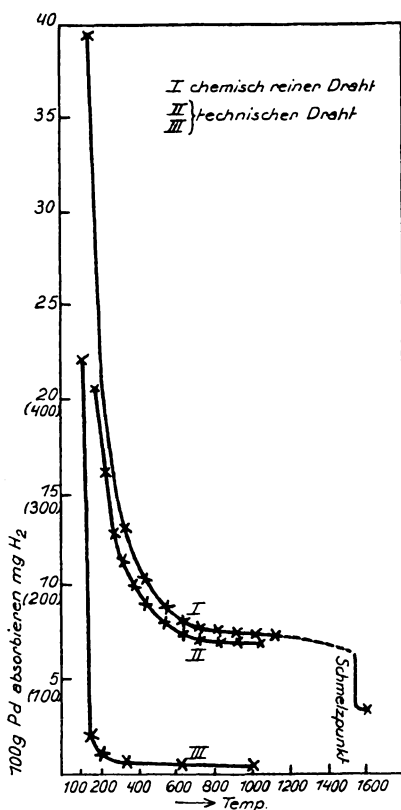


Fig. 123.

Mohrs herabgesetzt und nähert sich der des kompakten Metalls. Außerdem wird die Absorptionsfähigkeit des Mohrs noch durch andere bisher un- aufgeklärte Faktoren beeinflusst, vor allem durch die Art der Darstellung. Die von A. Sieverts bestimmte Abhängigkeit des Absorptionsvermögens mit der Temperatur ist im Gebiet von 0 bis 250° C dem von C. Hoitsema²⁾ und G. Troost und P. Hautefeuille³⁾ gefundenen ähnlich. Weiter hat A. Sieverts (l. c.) die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens vom Druck bei konstanter Temperatur untersucht. Der Druck wurde dabei von 1 mm Hg bis Atmosphärendruck variiert. Die von der Gewichtseinheit im kompakten Pd gelöste H-Menge L wird in ihrer Abhängigkeit vom Druck dargestellt durch

$$L = k_1 \sqrt{p} + k_2 p,$$

wo k_1 und k_2 von der Temperatur abhängige Konstanten sind.

¹⁾ L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, Z. f. phys. Chem. **26**, 109 (1890).

²⁾ C. Hoitsema, ebenda **17**, 1 (1895).

³⁾ G. Troost u. P. Hautefeuille, Ann. chim. et phys. **2**, 279 (1874).

Diagramm dargestellt, wurde auch die Okklusion im flüssigen Metall gemessen, es zeigt sich, daß es beim Schmelzpunkt flüssig weniger Gas absorbiert als fest, während alle übrigen Metalle gegenüber Gasen das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Infolgedessen spritzt das in H-Atmosphäre erstarrende Pd nicht. Aus dem Umstand, daß Pd-Proben, bei denen die auf die Gewichtseinheit reduzierte Oberfläche sehr verschieden war, dasselbe Absorptionsvermögen ergaben, daß also die gelöste H-Menge unabhängig von der Oberfläche des Metalls ist, schloß A. Sieverts, daß die H-Aufnahme durch kompaktes Pd ein echter Lösungsvorgang ist. Pd-Schwamm gibt Werte für die okkludierte H-Menge, die den unter gleichen Bedingungen mit kompaktem Metall erhaltenen sehr ähnlich sind. Hingegen fand A. Sieverts, daß die Aufnahmefähigkeit des Pd-Mohrs im Temperaturgebiet von 140 bis 440° C erheblich größer ist als die von kompaktem Pd, im Gegensatz zum Befund von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields,¹⁾ welche die Absorptionsfähigkeit vom Zustand des Pd unabhängig fanden. Durch Erhitzen wird aber die Absorptionsfähigkeit des

Die Isothermen wurden in einem Temperaturbereich von 138 bis 820° C aufgenommen. Die Isothermen des Pd-Mohrs und Pd-Schwamms sind denen des kompakten Metalls ähnlich, ihr Verlauf im einzelnen ist aber von Präparat zu Präparat verschieden. A. Sieverts Ergebnisse bestätigen und erweitern auch hier die älteren Angaben von C. Hoitsema. Während aber dieser zu dem Schlusse kommt, daß der Wasserstoff unter geringem Druck sich als H₁, bei größerem Druck auch als H₂ löst, nimmt A. Sieverts an, daß Pd-Mohr und -Schwamm je nach der Vorgeschichte aus wechselnden Mengen von amorphem und kristallinischem Metall bestehen, die für H Lösungsmittel von verschiedenem Lösungsvermögen sind. Ergänzt wird A. Sieverts Arbeit durch Messungen von J. Dewar,¹⁾ der die H-Absorption von kompaktem Pd bei hohem Druck bis 120 Atm. im Temperaturbereich von 360 bis 500° C gemessen hat. Er fand Werte, die mit den nach A. Sieverts Formel berechneten der Größenordnung nach übereinstimmen. Andererseits hat S. Valentiner²⁾ in der Absicht, zu untersuchen, inwieweit ein H-haltiges Gasgemisch

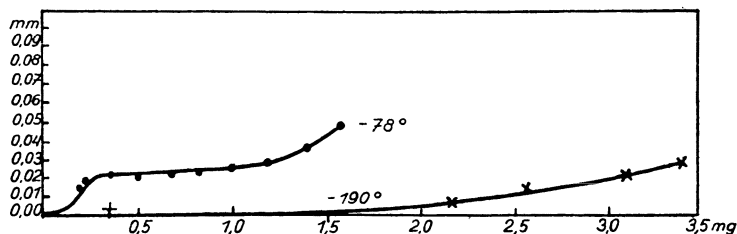


Fig. 124.

durch Pd von H befreit werden kann, dessen Okklusion bei tiefen Temperaturen und niedrigen Drucken untersucht. Es wurde Pd-Schwamm (Kahlbaum) in einem CO₂-Alkoholgemisch (-79° C) bzw. in flüssiger Luft (-190° C) gekühlt, der Gleichgewichtsdruck des H, der sich bei länger dauernder Berührung einstellt, gemessen und gleichzeitig die vom Pd absorbierte H-Menge bestimmt. Ein Teil seiner Resultate ist in Fig. 124 dargestellt, bei der die Abszissen die von 1 g Pd absorbierte H-Menge in Milligramm, die Ordinaten den in Millimeter Hg gemessenen Gleichgewichtsdruck bedeuten. S. Valentiner kommt zur Vermutung, daß bei der H-Okklusion sowohl Oberflächenadsorption als auch eigentliche Lösung eine Rolle spielt. W. Ramsay³⁾ hat die schon von Th. Graham entdeckte Diffusion von H durch erhitztes Pd-Blech in die Atmosphäre eines indifferenten Gases untersucht und gefunden, daß die Diffusion vonstattenging, bis die Partialdrucke des H auf beiden Seiten des Metalls nahezu, aber nie ganz gleich waren. Die Diffusionsgeschwindigkeit war bei 237° sehr gering und stieg mit zunehmender Temperatur. Mit der Messung dieser Diffusionsgeschwindigkeit beschäftigt sich auch eine Arbeit von A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth.⁴⁾ In derselben Arbeit wird auch die Okklusionsgeschwindigkeit des H durch Pd gemessen. Die Verfasser kommen zu dem Schluß, daß das Pd den H nur im aktiven

¹⁾ J. Dewar, Ch. N. **76**, 274 (1897).

²⁾ S. Valentiner, Verh. Dtsch. physik. Ges. **9**, 1003 (1911).

³⁾ W. Ramsay, Phil. Mag. **28**, 206 (1894).

⁴⁾ A. Holt, E. C. Edgar u. J. B. Firth, Z. f. phys. Chem. **82**, 513 (1913).

Zustände absorbieren kann, der wahrscheinlich das Ergebnis eines metastabilen Zustandes des Metalles ist. Der H wird wahrscheinlich zuerst adsorbiert und später durch Diffusion von der Oberfläche des Metalls in das Innere absorbiert. Bezüglich einer Dimorphie des Pd, welche viele bei der H-Okklusion beobachtete Erscheinungen erklären kann, siehe die Arbeiten von J. H. Andrew u. A. Holt¹⁾ und F. Halla.²⁾ J. B. Firth³⁾ hat aus seinen Messungen über die H-Aufnahme bei tiefen Temperaturen den Schluß gezogen, daß unter 0° der H nur durch Adsorption okkludiert wird, bei Temperaturen über 150° nur durch Absorption.

Eine weitere Arbeit von J. B. Firth⁴⁾ behandelt den Einfluß der Vorbehandlung des Pd-Mohrs auf seine Absorptionsfähigkeit vom Standpunkt, daß es zwei verschiedene Modifikationen des Pd gibt.

B. Lambert und S. F. Gates⁵⁾ untersuchten bei verschiedenen Temperaturen den Gleichgewichtsdruck von Wasserstoff in Berührung mit Pd und stellten ihn in seiner Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Metall dar. Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten zu erreichen versucht.

Wärmeentwicklung. L. Mond, W. Ramsay und J. Shields⁶⁾ haben die bei der H-Okklusion entwickelte Wärmemenge gemessen. Sie beträgt 4370 cal. für 1 g in Pd-Mohr okkludiertem H.

Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Pd durch H-Okklusion.

Elektrische Leitfähigkeit und Dichte. Von älteren Arbeiten auf diesem Gebiet sind zu erwähnen C. G. Knott,⁷⁾ A. A. Krakau,⁸⁾ W. E. Mc Elfresh.⁹⁾ F. Fischer¹⁰⁾ hat Pd-Draht kathodisch mit H beladen und gefunden, daß dabei sein Widerstand bei Okklusion der ersten Quanten sofort und stetig zunimmt. Das Anwachsen läßt allmählich nach, um von einem Gehalt von etwa 30 Volumteilen an proportional der Menge des okkludierten Wasserstoffs zuzunehmen. Nachdem der Draht etwa 950 Volumteile okkludiert hat, tritt eine abermalige Wendung im Verlauf der Erscheinung ein, das Steigen des Widerstandes hält nicht mehr Schritt mit der Aufnahme des H, sondern läßt stetig nach. Im Gebiete des proportionalen Anstieges wird das Verhältnis des Widerstandes des Drahtes W zum ursprünglichen W_0 gegeben durch:

$$\frac{W}{W_0} = 1,0292 + 0,000668 H,$$

wo H das pro Volumeneinheit des Metalls okkludierte H-Volumen bedeutet. Bezüglich einer Verwertung dieses Resultates vom Standpunkte der Elektronentheorie siehe eine Arbeit von Th. Sexl.¹¹⁾

G. Wolf¹²⁾ maß an zwei von Heräus bezogenen Pd-Drähten Dichte und spezifische Leitfähigkeit bei kathodischer Beladung mit H bis zur Sättigung und fand bei Draht I eine Abnahme der Dichte von 11,78 bis 10,07 und

¹⁾ J. H. Andrew u. A. Holt, Proc. Roy. Soc. **89**, 170 (1913).

²⁾ F. Halla, Z. f. phys. Chem. **86**, 496 (1914).

³⁾ J. B. Firth, Journ. Chem. Soc. London **117**, 171 (1920).

⁴⁾ Derselbe, ebenda **119**, 1120 (1921).

⁵⁾ B. Lambert u. S. F. Gates, Proc. Roy. Soc. A. **108**, 456 (1925).

⁶⁾ L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, l. c.

⁷⁾ C. G. Knott, Proc. Roy. Soc. Edinb. **12**, 181 (1884).

⁸⁾ A. A. Krakau, Z. f. phys. Chem. **17**, 689 (1895).

⁹⁾ W. E. Mc Elfresh, Proc. Acad. Boston **39**, 114 (1904).

¹⁰⁾ F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 525 (1906).

¹¹⁾ Th. Sexl, Z. f. Phys. **32**, 333 (1925).

¹²⁾ G. Wolf, Z. f. phys. Chem. **87**, 575 (1914).

eine Abnahme der Leitfähigkeit von $9,32 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis 4,610 und bei Draht II eine Abnahme der Dichte von 11,78 bis 10,447 und eine Abnahme der Leitfähigkeit von $9,317 \times 10^4$ bis $4,531 \times 10^4$. Bei Draht II wurde nach den Messungen der H durch Evakuieren zum Teil entfernt, er behielt aber seine Dimensionen bei und erhielt sie erst wieder nach vollständiger Entfernung des H durch Glühen und Sintern in Übereinstimmung mit einem Befund von A. Sieverts und E. Bergner.¹⁾ Über den Einfluß von Druck und Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Pd bei H-Oklusion siehe eine Arbeit von B. Beckman.²⁾

Elastische Eigenschaften. K. E. Koch³⁾ hat bei der sukzessiven kathodischen Beladung von technischem Pd-Draht mit H eine Abnahme des Elastizitätsmoduls bis 21% und eine solche des Torsionsmoduls bis 16,5% gefunden. Siehe darüber auch eine Arbeit von N. Hesehus.⁴⁾

Th. Graham⁵⁾ fand an mit H gesättigtem Pd-Draht eine Abnahme der Zugfestigkeit auf 81,29% des am reinen Drahte ermittelten Wertes.

Thermoelektrische Eigenschaften. Wie C. G. Knott⁶⁾ entdeckt hat, entwickelt mit H beladenes Pd gegenüber unbeladenem eine Thermokraft, infolge welcher der Strom an der heißen Lötstelle vom unbeladenen zum beladenen Pd fließt. Die E.M.K. war bei einer Beladung 692 Vol. H auf 1 Vol. Pd bei 100° Temperaturdifferenz 1,83 Millivolt. Wegen weiterer Messungen siehe bei F. Heimburg.⁷⁾ R. M. Holmes⁸⁾ untersuchte die Veränderung, welche die Thermokraft des Pd gegenüber Platin durch Beladen des Pd mit H erfährt und suchte die Resultate auf elektronentheoretischer Grundlage zu deuten.

Magnetische Eigenschaften. Nach Th. Graham⁹⁾ wird der Paramagnetismus des Pd durch Wasserstoffokklusion erhöht. Im Gegensatz dazu fand H. F. Biggs¹⁰⁾ an elektrolytisch dargestelltem, Spuren von Eisen enthaltendem Pd, das kathodisch mit H gesättigt worden war, daß es sich magnetisch fast neutral verhielt.

A. E. Oxley,¹¹⁾ fand an mit Wasserstoff beladenem Pd-Schwarz eine Verkleinerung der spezifischen Suszeptibilität bis um 75% ihres Wertes beim unbeladenen Material.

Feinstruktur. Mituo Yamada¹²⁾ hat das Röntgenspektrum von mit H gesättigtem Pd nach der Methode von Debye-Scherrer bestimmt und findet, daß gegenüber dem reinen Pd eine der Volumvergrößerung bei der H-Aufnahme entsprechende Vergrößerung des Gitters stattfindet.

L. W. Keehan¹³⁾ findet nach derselben Methode in mit H beladenem Pd zwei kubisch flächenzentrierte Kristallstrukturen, von denen die eine dem reinen Pd mit dem Parameter 3,900 Å. entspricht, während die andere mit dem Parameter 4,000 bis 4,039 Å. wahrscheinlich von Pd₂H herrührt.

¹⁾ A. Sieverts u. E. Bergner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2394 (1911).

²⁾ B. Beckman, Ann. d. Phys. **46**, 481 (1915).

³⁾ K. E. Koch, ebenda **54**, 1 (1917).

⁴⁾ N. Hesehus, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **11**, 78 (1879). Ref. Journ. de Phys. **9**, 365 (1880).

⁵⁾ Th. Graham, Proc. Roy. Soc. **17**, 212 (1869).

⁶⁾ C. G. Knott, Proc. Roy. Soc. Edinb. **33**, 171 (1881).

⁷⁾ F. Heimburg, Phys. Z. **24**, 149 (1923).

⁸⁾ R. M. Holmes, Phys. Rev. **22**, 137 (1923).

⁹⁾ Th. Graham, l. c.

¹⁰⁾ H. F. Biggs, Phil. Mag. **32**, 131 (1916).

¹¹⁾ A. E. Oxley, Proc. Roy. Soc. **101**, 272 (1922).

¹²⁾ Mituo Yamada, ebenda **45**, 241 (1923).

¹³⁾ L. W. Keehan, Phys. Rev. **21**, 334 (1923)

Nach Atomi Osawa¹⁾ dehnt sich das Kristallgitter von Pd bei Wasserstoffabsorption linear aus, was auf Bildung einer festen Lösung des Gases hindeutet.

Veränderung des im Pd absorbiert gewesenen H. P. Anderson²⁾ hat gefunden, daß H, der über Pd-Schwarz gestrichen ist, Schwefel bei niedrigerer Temperatur zu Schwefelwasserstoff zu reduzieren vermag als nicht so vorbehandelter. Wurde H durch ein erwärmtes Rohr geleitet, das Pd-Schwarz enthielt, so zeigte er größere elektrische Leitfähigkeit als H, der durch ein in gleicher Weise erwärmtes Rohr ohne Pd-Schwarz geleitet wurde. H, der durch glühendes Pd-Blech hindurchdiffundiert war, zeigte keine Veränderung. Im Gegensatz hierzu fand Y. Venkataramaiah u. M. V. Narasimhaswamy,³⁾ daß durch heißes Pd hindurchdiffundierter H Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. S. Guggenheimer⁴⁾ fand, daß der von Pd bei 200° abgegebene H nicht ionisiert ist.

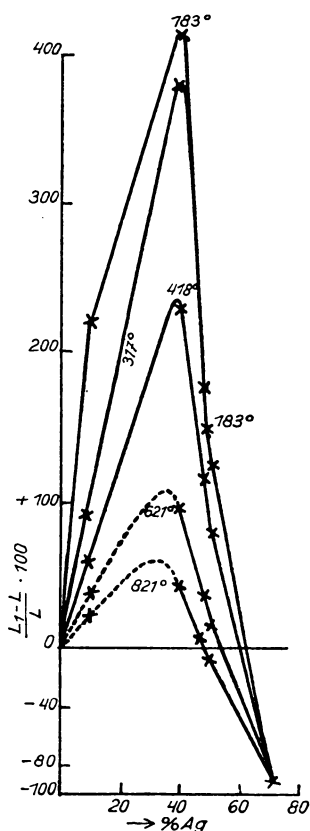


Fig. 125.

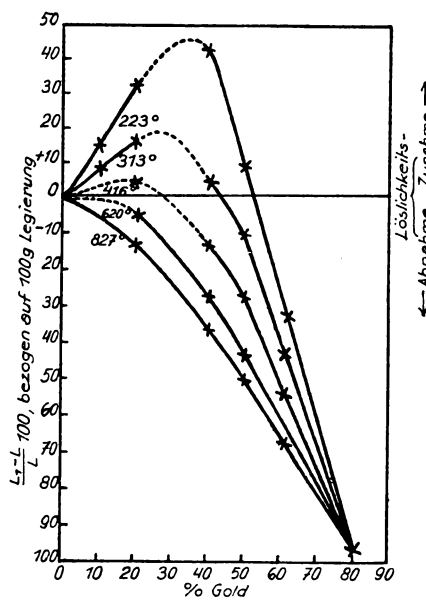


Fig. 126.

Beeinflussung der H-Löslichkeit durch chemische Mittel. A. Sieverts⁵⁾ bestimmte die Löslichkeit des H in Legierungen des Pd mit Gold, Silber und Platin bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Bei einer bestimmten Temperatur ist die in einer bestimmten Legierung gelöste H-Menge proportional $\sqrt{\text{Druck}}$, wodurch die bei verschiedenen Drucken angestellten Messungen auf Atm.-Druck reduziert werden konnten. Im Falle der Legierungen mit

¹⁾ Atomi Osawa, Chem. ZB. 1925, II, 1332.

²⁾ P. Anderson, Journ. Chim. Soc. 121, 1153 (1921).

³⁾ Y. Venkataramaiah u. M. V. Narasimhaswamy, Ref. Chem. ZB. I, 1479 (1923).

⁴⁾ S. Guggenheimer, Phys. Z. 6, 579 (1905).

⁵⁾ A. Sieverts, Z. f. anorg. Chem. 92, 329 (1915).

Gold oder Silber steigen die bei konstanten Temperaturen gelösten H-Mengen mit zunehmender Konzentration des Zusatzmetalls zu einem Maximum an, um bei weiterer Konzentrationszunahme rasch zu sinken. Eine Legierung mit 80% Gold bzw. 70% Silber löst keinen H mehr. Ist L_1 die in 100 g Legierung, L die in 100 g Pd gelöste H-Menge, so ist $\frac{L_1 - L}{L} \times 100$ die prozentuelle Löslichkeitsänderung durch das Zusatzmetall. Sie ist in Fig. 125 bzw. Fig. 126 als Ordinate der Isothermen genommen, deren Abszissen die Prozentgehalte an Silber bzw. Gold darstellen.

Im Falle der Legierung mit Platin sinkt die Löslichkeit des H durchweg mit zunehmender Platinkonzentration. Die Isothermen der prozentuellen Löslichkeitsänderung gibt Fig. 127. A. Sieverts hält die so erhaltenen ternären Wasserstoffverbindungen für echte feste Lösungen. Bezüglich der Deutung der Resultate von A. Sieverts siehe auch die Abhandlung von G. Tammann. Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung Nr. 6. Über die Löslichkeit von H in Pd-Mischkristallen.¹⁾

E. B. Maxted²⁾ fand, daß Pd-Schwarz Schwefelwasserstoff bis zu $\frac{1}{5}$ jenes Volumens, das es von H aufzunehmen fähig ist, absorbiert und dadurch seine Fähigkeit, H aufzunehmen, verliert, was sich durch Bildung der Verbindung Pd₄S erklärt.

Nach A. v. Hemptinne³⁾ verliert Pd durch vorherige Absorption von CO die Fähigkeit, H bei tieferen Temperaturen zu absorbieren.

Katalytische Wirkungen. Wie F. Hoppe-Seyler⁴⁾ entdeckt hat, vermag mit H beladenes Pd Oxydationen zu beschleunigen, z. B. wird nach E. Baumann⁵⁾ CO bei gewöhnlicher Temperatur zu CO₂ verbrannt. Weiteres darüber siehe z. B. bei H. Wieland.⁶⁾

Verhalten gegen Sauerstoff. Das Metall läuft beim Erwärmen an der Luft infolge Oxydation blau an. Pd-Mohr absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft Sauerstoff aus der Luft, dabei findet eine Wärmeentwicklung statt, die von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields⁷⁾ im Eiscalorimeter gemessen wurde. Sie beträgt für 1 g von in Pd-Schwarz aufgenommenem Sauerstoff 1120 Cal. Nach H. Deville und H. Debray⁸⁾ spritzt das erstarrende Pd in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, was auf eine größere Löslichkeit des Sauerstoffs im flüssigen als im festen Metall hindeutet. Nach L. Wöhler⁹⁾ bildet sich in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck unter

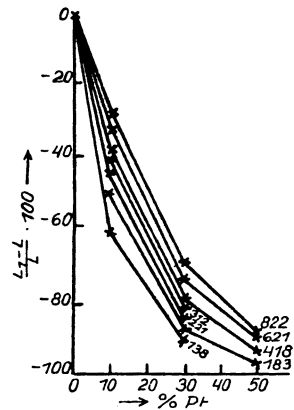


Fig. 127.

¹⁾ G. Tammann, Z. f. anorg. Chem. **107**, 89 (1919).

²⁾ E. B. Maxted, Journ. Chim. Soc. Lond. **115**, 1050 (1919) und **117**, 1280 (1920).

³⁾ A. v. Hemptinne, Z. f. phys. Chem. **27**, 42 (1898).

⁴⁾ F. Hoppe-Seyler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1551 (1879).

⁵⁾ E. Baumann, Z. f. phys. Chem. **5**, 250 (1881).

⁶⁾ H. Wieland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 679 (1912).

⁷⁾ L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, Z. f. phys. Chem. **26**, 109 (1890).

⁸⁾ H. Deville u. H. Debray, Ann. d. Chem. **104**, 228 (1857).

⁹⁾ L. Wöhler, Z. f. Elektroch. **11**, 837 (1905).

860° C das Oxydul PdO, das sich oberhalb 860° C zersetzt. L. Wöhler ermittelte auch den Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und bestimmte aus der Dissoziationskonstante in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur die Wärmetönung der Reaktion $\text{PdO} = \text{Pd} + \text{O}$. Bei der Oxydation von 1 g Atom Pd werden 23,5 Cal. frei. Über den Einfluß der Erhitzungszeit auf den Gleichgewichtsdruck siehe eine Arbeit von L. Wöhler.¹⁾

Verhalten gegen Acetylen. Wie C. Paal und C. Hohenegger²⁾ gezeigt haben, absorbiert Pd-Schwarz sowohl trocken als auch in Wasser oder Alkohol, suspendiert Acetylen in einem Betrage von über 4000 Vol. auf 1 Vol. Pd. Sie vermuten, daß das Acetylen nicht in seiner Gesamtheit unverändert absorbiert wird, sondern daß dabei eine Polymerisation noch unbekannter Art stattfindet.

Verhalten gegen Kohlenoxyd. Wie E. Harbeck und G. Lunge³⁾ gelegentlich einer gasanalytischen Untersuchung fanden, absorbiert Pd-Schwarz das 31 bis 35 fache seines Volumens an CO.

Verhalten gegen Fluor. Nach O. Ruff⁴⁾ greift Fluor das Pd erst bei Rotglut an, wobei sich das Metall mit einer gelbbraunen, kristallinen Kruste bedeckt, die vermutlich aus Palladiumtetrafluorid besteht.

Legierungen. Nach W. Fischer⁵⁾ legiert sich Pd ohne Feuererscheinungen mit Kupfer und mit Silber. Die Schmelzdiagramme der Legierungen des Pd mit Cu, Ag und Au hat R. Ruer⁶⁾ aufgenommen, wo auch ältere Literaturangaben über die Eigenschaften dieser Legierung zu finden sind. Die physikalischen Eigenschaften der Legierungen des Pd mit Silber, mit Gold und mit Platin hat W. Geibel⁷⁾ untersucht. Die Gitterstruktur von Legierungen des Pd mit Silber, das ebenfalls ein kubisch flächenzentriertes Gitter hat, ermittelte L. W. Mc Keehan⁸⁾ röntgenspektroskopisch und fand, daß der Gitterparameter angenähert eine lineare Funktion der Atomkonzentrationen ist. Zu demselben Resultat kommen S. Holgersson und E. Sedström⁹⁾ bezüglich der Pd-Goldlegierungen. Bei Pd-Kupferlegierungen fanden sie hingegen beim Mischungsverhältnis CuPd ein kubisch raumzentriertes Gitter, während es in den übrigen Gebieten kubisch flächenzentriert ist.

Katalytische Wirkungen.

Über die katalytischen Wirkungen des Pd siehe bei G. Woker, „Die Katalyse“ (Enke, Stuttgart).

Kolloides Palladium.

J. Bredig¹⁰⁾ stellte kolloide Pd-Lösungen durch elektrische Kathodenzerstäubung dar. C. Paal und C. Amberger¹¹⁾ haben Pd-Hydrosol ge-

¹⁾ L. Wöhler, Z. f. Elektroch. 12, 782 (1906).

²⁾ C. Paal u. C. Hohenegger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 2692 (1910) und 46, 132 (1912).

³⁾ E. Harbeck u. G. Lunge, Z. f. anorg. Chem. 16, 64 (1898).

⁴⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 920 (1913).

⁵⁾ Nach R. Ruer, l. c.

⁶⁾ R. Ruer, Z. f. anorg. Chem. 51, 223, 315, 391 (1906).

⁷⁾ W. Geibel, ebenda 69, 38 (1910) und 70, 240 (1911).

⁸⁾ L. W. Mc Keehan, Phys. Rev. 20, 424 (1922).

⁹⁾ S. Holgersson u. E. Sedström, Ann. d. Phys. 75, 144 (1925).

¹⁰⁾ J. Bredig, Anorg. Fermente, Habilitationsschrift Leipzig 1901, S. 31.

¹¹⁾ C. Paal u. C. Amberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 124 (1904) und 38, 1398 (1905).

wonnen durch Reduktion eines Pd-Salzes mit Hydrazin oder Wasserstoff bei Gegenwart von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid. Durch Abdunsten des Wassers erhält man das kolloide Pd als schwarze, leicht wasserlösliche Lamellen, die Wasserstoff okkludieren. Wie C. Paal und J. Gerum¹⁾ gezeigt haben, absorbiert Pd-Hydrosol das 2952fache Volumen des in ihm enthaltenen Metalls an Wasserstoff und wirkt dann außerordentlich stark reduzierend. Darauf beruht die wichtige Verwendung des kolloiden Pd bei der Reduktion organischer Verbindungen. Näheres über die katalytischen Wirkungen siehe in der Kolloidchemie von R. Zsigmondy.²⁾ A. Skita und W. A. Meyer³⁾ haben aus Pd-Chloridlösungen durch Reduktion mit Wasserstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Gummiarabikum und Aldehyden oder Ketonen ein Pd-Hydrosol gewonnen, das sie zu präparativen Zwecken, zur Wasserstoffübertragung auf organische Verbindungen, verwendet haben.

Wie C. Paal und C. Hohenegger⁴⁾ gezeigt haben, absorbiert Pd als Hydrosol Acetylen in noch höherem Maße als Pd-Schwarz.

Iridium.

Modifikationen.

Wie A. Breithaupt⁵⁾ angegeben hat, zeigt das natürliche Ir, welches stets mit Platin verunreinigt ist, kubische Kristallform. Das Osmiridium oder Iridosmium (Newjanskit, Sysserskit) enthält neben Osmium auch Beimischungen von Ruthenium, Rhodium und Platin. Es bildet nach G. Rose⁶⁾ hexagonale Tafeln mit basischer Spaltbarkeit. Künstliche Ir-Kristalle haben Oktaederform. H. Debray⁷⁾ stellte sie her durch Erhitzen des Metalls mit Pyrit und etwas Borax und nachheriges Ausziehen der Schmelze mit verdünnter Salzsäure. Sie enthielten 1 bis 2% Eisen. H. Rössler⁸⁾ gewann sie durch Auskristallisieren aus geschmolzenem Silber. Ebenso hat W. Prinz⁹⁾ an von J. Stas hergestelltem Ir die Oktaederform nachgewiesen. Bei der Reduktion einer Ir-Salzlösung mit Alkohol fällt das Metall als schwarzes Pulver, Ir-Mohr oder Ir-Schwarz. Beim Glühen geht es in den heller gefärbten Ir-Schwamm über. Nach L. Holborn, F. Henning und L. Austin¹⁰⁾ zeigt das Ir nach Erwärmen auf 1670° C an der Oberfläche unter dem Mikroskop ein Netzwerk von Linien, was auf eine Änderung des Gefüges hindeutet, doch haben die einzelnen Maschen eine unregelmäßige Begrenzung, Fig. 128, bei Erwärmen auf

¹⁾ C. Paal u. J. Gerum, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 805 (1908).

²⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie 3. Aufl., Leipzig, Spamer 1922.

³⁾ A. Skita u. W. A. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3579 (1912) und **42**, 1627 (1909).

⁴⁾ C. Paal u. C. Hohenegger, ebenda **43**, 2684 (1910).

⁵⁾ A. Breithaupt, Schweigg. Jahrb. f. Chemie u. Physik **9**, 1 u. 96, cit. nach G. Rose, Pogg. Ann. **34**, 377 (1835).

⁶⁾ G. Rose, Pogg. Ann. **29**, 452 (1833) und **77**, 149 (1849).

⁷⁾ H. Debray, C. R. **95**, 879 (1882).

⁸⁾ H. Rössler, Chemiker-Zeitung **34**, 733 (1900).

⁹⁾ W. Prinz, C. R. **116**, 392 (1893).

¹⁰⁾ L. Holborn, F. Henning u. L. Austin, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. R.A. IV, 1. Hälfte **96**.

2130° C zeigt es aber große, meist geradlinig begrenzte Maschen, die einzelnen Kristallflächen laufen dabei verschiedenartig an, Fig. 129. Auf dem stark geblühten



Fig. 128. 30fache Vergrößerung
normal auffallendes Licht.

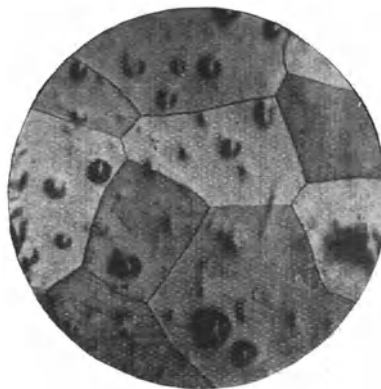


Fig. 129. 30fache Vergrößerung
normal auffallendes Licht.

Ir bilden sich eine Menge kleiner Krater, aus denen offenbar zu Beginn des Glühens in dem Metall eingeschlossene Gase entwichen sind. Über kolloides Ir siehe S. 1160. Über die Gitterstruktur siehe S. 1158.

Physikalische Eigenschaften.

Dichte. H. Deville und H. Debray¹⁾ bestimmten an einem Probestück (1859) die Dichte zu 21,15. Dieselben Forscher²⁾ fanden an einem anderen Probestück (1875) die Dichte bei 17,5° C zu 22,421. Nach Hare³⁾ ist die Dichte 21,83. L. Holborn, F. Henning und L. Austin⁴⁾ geben die Dichte des von Heräus gelieferten Metalls mit 22,41 an. Die Dichte von Ir-Schwamm wird mit 15,8629 angegeben.⁵⁾ An natürlichen Kristallen hat P. v. Jeremejew⁶⁾ die Dichte angegeben für oktaedrische Kristalle zu 22,7700 bis 22,7735, für hexaedrische zu 22,6472 bis 22,6681, für die von Ssучо-Wissim zu 22,6472 bis 22,7735, für die von Newjansk zu 22,8053 bis 22,8361.

Härte. Ir ist neben Osmium das härteste Metall. I. R. Rydberg⁷⁾ gibt die Härte mit 6,5 der Mohs'schen Skala an. Ir ist sehr spröde, es läßt sich nicht zu Draht ziehen und nur schwer polieren und mechanisch bearbeiten.

Optische Eigenschaften. Reines Ir hat einen ausgezeichneten Metallglanz und weiße Farbe, welche nach R. Bunsen⁸⁾ zwischen der des Silbers und Zinns steht. H. v. Wartenberg⁹⁾ berechnet aus den Hauptwinkeln bei der

¹⁾ H. Deville u. H. Debray, Ann. chim. phys. 56, 433 (1859).

²⁾ Dieselben, C. R. 81, 839 (1875).

³⁾ Hare, Ref. O. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. 3, 898.

⁴⁾ L. Holborn, F. Henning u. L. Austin, l. c.

⁵⁾ Nach O. Dammer, Handb. d. anorg. Chem. 3, 898.

⁶⁾ P. v. Jeremejew, Verh. d. kais. russ. min. Ges. 14, 155 (1879). Ref. Z. Kryst. 3, 436 (1879).

⁷⁾ I. R. Rydberg, Z. f. phys. Chem. 33, 357 (1907).

⁸⁾ R. Bunsen, Pogg. Ann. 41, 208 (1837).

⁹⁾ H. v. Wartenberg, Verh. d. phys. Ges. 12, 105 (1910).

Reflexion polarisierten Lichtes an einem chemisch reinen, massiven polierten Probestück bei der Wellenlänge λ den Absorptionsindex κ , den Brechungs-exponenten N und das perzentuelle Reflexionsvermögen R , bezogen auf normal einfallende Strahlung und findet folgende Werte:

λ in $\mu\mu$	κ	N	R
579	4,87	2,13	74,6
660	5,05	2,40	74,1

Nach W. Coblentz ¹⁾ ist für die Wellenlängen λ in $\mu\mu$ das perzentuelle Reflexionsvermögen:

$\lambda = 1060$	3060	5240	6750	9380	12030
$R = 79,4$	91,4	94,2	94,7	95,6	96,1

Im ultraroten Gebiet haben K. Försterling und V. Fréedericksz ²⁾ für die erwähnten optischen Konstanten folgende Werte gefunden:

λ	κ	N	R
0,86	1,63	3,28	71,5
1,16	1,61	4,26	77,5
1,57	1,54	5,16	79,0
2,77	1,43	6,55	82,0
3,36	1,28	8,80	83,5
4,60	1,19	12,28	87,5

Elastische Eigenschaften.

Elastizitätsmodul. E. Grüneisen ³⁾ bestimmte an einem von Heräus gelieferten chemisch reinen Ir-Stab den Elastizitätsmodul und fand nach der Methode der freien Transversalschwingungen unter Verwendung des Grundtones $E = 52900$ kg/qmm bei 17,5 bis 19° C. Nach der Methode der statischen Dehnungen, die interferometrisch gemessen wurden, wobei wegen der kleinen Dehnungen der Grenzwert des Moduls für kleine Deformationen bestimmt wird und sein Wert von der elastischen Nachwirkung befreit ist, fand er $E = 52500$ kg/qmm bei 16,5° C. Nach Cl. Schäfer ⁴⁾ nimmt der Torsionsmodul des Ir bei 100° C Temperaturerhöhung um 4,03% ab.

Kompressibilität. E. Grüneisen ⁵⁾ berechnete aus dem Ausdehnungs-koeffizient und der Atomwärme die Kompressibilität des Ir zu $0,28 \times 10^{-12}$ (C.G.S.). Also ist es von den bisher untersuchten Metallen das am wenigsten kompressible.

Thermische Eigenschaften.

Schmelzpunkt. R. Pictet ⁶⁾ vermutet auf Grund theoretischer Überlegungen einen Schmelzpunkt von 2500° C. J. Violle ⁷⁾ bestimmte den Schmelzpunkt,

¹⁾ W. Coblentz, Bull. of the Bureau of Standards 2, 472 (1907) nach Landolt-Börnstein.

²⁾ K. Försterling u. V. Fréedericksz, Ann. d. Phys. 40, 228 (1913).

³⁾ E. Grüneisen, ebenda 22, 801 (1907).

⁴⁾ Cl. Schäfer, ebenda 9, 670 (1902).

⁵⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 26, 399 (1908).

⁶⁾ R. Pictet, C. R. 88, 1317 (1879).

⁷⁾ J. Violle, ebenda 89, 702 (1879).

indem er das auf die Schmelztemperatur gebrachte Metall in ein Wasser-calorimeter fallen ließ und aus der Temperaturerhöhung mit Hilfe der von ihm bestimmten spezifischen Wärme des Ir die Schmelztemperatur ermittelte. Er fand so für die Schmelztemperatur 1950° C. O. Ruff¹⁾ bestimmte die Temperatur, bei der ein im elektrischen Ofen erhitzter Ir-Kegel umsank, optisch mit dem Wannerypyrometer und fand dafür eine Temperatur zwischen 2210 und 2225° C. Mit verbesserter Apparatur haben O. Ruff und O. Goecke²⁾ auf diese Weise im Vakuumofen bei 5 mm Druck den Schmelzpunkt zu 2225° C bestimmt. H. v. Wartenberg³⁾ bestimmte den Schmelzpunkt an chemisch reinem Material auf optischem Wege mittels des Wannerypyrometers und fand, ausgehend von dem Platinschmelzpunkt, 1745° C, bei zwei Bestimmungen 2353 bzw. 2366° C, im Mittel also 2360° C.

Verdampfung. H. Moissan⁴⁾ hat im elektrischen Lichtbogenofen Ir verdampft. Es kondensierte sich in metallischen Schichten von blauer Farbe, die aus Tröpfchen und mikroskopischen Kristallen bestanden. Über die Verflüchtigung und Zerstäubung des Ir in sauerstoffhaltigen Gasen siehe unten.

Thermische Ausdehnung. H. Fizeau⁵⁾ bestimmte interferometrisch den Ausdehnungskoeffizienten des geschmolzenen Ir zwischen 0 und 80° C und fand für seinen Wert bei 40° C 0,00000700. Er nimmt pro Grad um 0,79 · 10⁻⁹ zu. R. Benoît⁶⁾ hat interferometrisch an einem zylindrischen Probekörper

von J. Stas den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0 und t° C durch Messungen zwischen 2 und 80° C, die auf das Wasserstoffthermometer bezogen sind, gefunden zu

$$\alpha_t = 10^{-9} (6358 + 3,21 t).$$

L. Holborn und S. Valentiner⁷⁾ bestimmten mikroskopisch die Ausdehnung eines elektrisch geheizten Ir-Bandes von Zimmertemperatur bis 1790° C, wobei sie die Temperaturen mit optischem Pyrometer maßen und fanden

$$\frac{\Delta l}{l \cdot t} = (6696,7 + 1,158 t) \cdot 10^{-9},$$

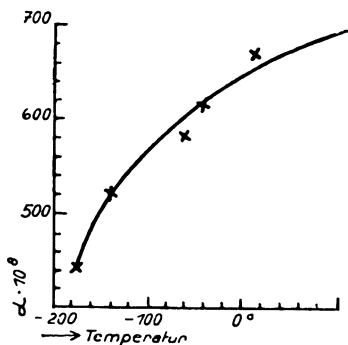


Fig. 130.

wo Δl die Vergrößerung der Länge l bei t° C bedeutet. S. Valentiner und J. Wallot⁸⁾ bestimmten interferometrisch die Temperaturabhängigkeit des linearen Ausdehnungskoeffizienten α im Temperaturintervall von -192 bis 19,2° C und geben ihre Resultate durch die Kurve Fig. 130 wieder.

Spezifische Wärme. V. Regnault⁹⁾ hat die spezifische Wärme im Tem-

¹⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1571 (1910).

²⁾ O. Ruff u. O. Goecke, Z. f. angew. Chem. **24**, 1459 (1911).

³⁾ H. v. Wartenberg, Ber. d. phys. Ges. **14**, 1032 (1912).

⁴⁾ H. Moissan, C. R. **142**, 189 (1906).

⁵⁾ H. Fizeau, ebenda **68**, 1129 (1869).

⁶⁾ R. Benoît, Travaux du bureau intern. d. Poids et mesures **6**, 190 (1888).

⁷⁾ L. Holborn u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. **22**, 16 (1907).

⁸⁾ S. Valentiner u. J. Wallot, ebenda **46**, 854 (1915).

⁹⁾ V. Regnault, Ann. chim. phys. **63**, 17 (1861).

peraturintervall von 20 bis 100° C gemessen zu 0,04186. J. Violle¹⁾ bestimmte die mittlere spezifische Wärme zwischen Zimmertemperatur und hohen Temperaturen bis 1265° C im Wassercalorimeter, indem er die Erhitzungstemperatur mit Hilfe der von ihm gemessenen spezifischen Wärme des Platins calorimetrisch ermittelte, und fand die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und t° C dargestellt durch $C = 0,0317 + 0,000006 t$. U. Behn²⁾ brachte das Metall, das mit Kohlensäure-Alkohlgemisch bzw. flüssiger Luft gekühlt worden war, in ein Wassercalorimeter und bestimmte aus seinem Temperaturabfall die mittlere spezifische Wärme

zwischen -79 und $+18^{\circ}$ C zu 0,0303,
zwischen -186 und $+18^{\circ}$ C zu 0,0282.

J. Dewar³⁾ ließ das auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gebrachte Metall in flüssigen Wasserstoff fallen und bestimmte aus der verdampften Wasserstoffmenge die mittlere spezifische Wärme

zwischen -253 und -196° C zu 0,0099.

Wärmeleitung. Nach T. Barratt und R. M. Winter⁴⁾ beträgt der Koeffizient des thermischen Leitvermögens in Kalorien/cm sec Grad bei 17° C 0,141, bei 100° C 0,135.

Magnetische Eigenschaften. Ir ist paramagnetisch. Bezüglich älterer Arbeiten siehe K. Honda⁵⁾ und W. Finke.⁶⁾ An einer von Heräus gelieferten eisenfreien Probe maß M. Owen⁷⁾ eine spezifische Suszeptibilität von $0,129 \times 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

Elektrische Eigenschaften. W. Jäger und H. Diesselhorst⁸⁾ fanden die spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ zu $18,9 \times 10^4$ bei 18° C und den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes 411×10^{-6} . In einem größeren Temperaturintervall bestimmte L. Holborn⁹⁾ diesen Koeffizienten und fand für α , den mittleren Widerstandskoeffizienten pro Grad, bei

t° C.	-135	-39	$+50$	$+150$	$+250$	$+350$	$+450$
100 α	0,4110	0,3926	0,3924	0,4012	0,4034	0,4359	0,4393.

Broniewski und Hackspill¹⁰⁾ geben folgende Angaben über den Widerstand eines Ir-Fadens:

Temperatur .	$+100$	0	$-78,3$	-186
Widerstand .	8,31	6,10	4,28	1,92 .

Thermokraft. Nach L. Holborn und A. Day¹¹⁾ ist die elektromotorische Kraft eines aus Ir und Platin bestehenden Thermoelements, dessen eine

¹⁾ J. Violle, C. R. **89**, 702 (1879).

²⁾ U. Behn, Wied. Ann. **66**, 242 (1898).

³⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **89**, 168 (1913).

⁴⁾ T. Barratt u. R. M. Winter, Ann. d. Phys. **77**, 5 (1925).

⁵⁾ K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027 (1910).

⁶⁾ W. Finke, ebenda **31**, 149 (1910).

⁷⁾ M. Owen, ebenda **37**, 657 (1912).

⁸⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst nach Landolt-Börnstein 5. Aufl., S. 1047.

⁹⁾ L. Holborn, Ann. d. Phys. **59**, 165 (1919).

¹⁰⁾ Broniewski u. Hackspill, C. R. **153**, 814 (1911).

¹¹⁾ L. Holborn u. A. Day, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. math.-nat. Kl. 1899, 695.

Lötstelle sich auf 0°C und dessen andere sich auf $t^{\circ}\text{C}$ befindet, in Mikrovolt:

t . . .	950	450	— 80	— 185
E.M.K.	11688	4146	— 320	— 283.

— bedeutet, daß der Strom in der auf 0°C befindliche Lötstelle zum Ir geht.

Nach Broniewski und Hackspill¹⁾ wird die thermoelektrische Kraft des Ir bezogen auf Blei von -78 bis $+100^{\circ}\text{C}$ gegeben in Millivolt durch $2,44 - 0,0014 t$.

Über die Koeffizienten des Effektes von Hall, von Nernst und von Leduc siehe die Arbeit von H. Zahn.²⁾ Über die Kathodenerstäubung in Luft und Wasserstoff siehe die Messungen von L. Holborn und L. Austin.³⁾ Über Sublimation bei vermindertem Druck siehe die Arbeit von C. Kaye und D. Ewen.⁴⁾ F. Rother⁵⁾ berichtet über die Veränderungen, welche Ir-Blech, das als Kathode bei der Kathodenerstäubung gedient hat, erfährt. Es verliert seine Sprödigkeit und erhält ein graues, stumpfes Aussehen, bildet mit Quecksilber ein in Königswasser lösliches Amalgam und okkludiert bei gewöhnlicher Temperatur das 800 fache seines Volumens an Wasserstoff.

Gitterstruktur. A. W. Hull⁶⁾ fand röntgenspektroskopisch ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Kantenlänge des Elementarwürfels $3,805 \text{ \AA}$. Ralph W. G. Wyckoff⁷⁾ kam zum selben Resultat wie A. W. Hull und führte an dem mit Kochsalz als Vergleichssubstanz vermengtem Ir eine Präzisionsmessung der Kantenlänge des Elementarwürfels durch, die $3,823 \text{ \AA}$ ergab.

Chemische Eigenschaften.

Reines kompaktes Ir wird von Säuren nicht angegriffen. Nach W. Crookes⁸⁾ erleidet es keinen Gewichtsverlust durch mehrstündiges Kochen in Königswasser. Geschmolzenes Blei und Zink kann in einem Ir-Tiegel ohne anzugreifen verdampft werden. Ebenso wenig greift flüssiges Nickel, Gold oder Eisen an. Geschmolzenes Ätzkali reagiert mit ihm schwächer als mit Platin. Nach E. Leidié und L. Quennessen⁹⁾ wird Ir durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd in ein basisches Iridat verwandelt, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Aus einer rauchenden Gasflamme nimmt Ir keinen Kohlenstoff auf. Ir-Schwarz ist in Königswasser löslich. Nach Th. Wilm¹⁰⁾ wird metallisches Ir mit Salzsäure übergossen beim Stehen an der Luft ohne Wasserstoffentwicklung angegriffen. Chlor reagiert mit Ir beim Glühen unter Bildung des Sesquichlorids. Nach M. F. Schurigin¹¹⁾ wird Ir-Schwamm durch dreistündiges Erhitzen auf 300° mit Phosphorpentachlorid in der Bombe in $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{PCl}_3$ übergeführt. Von Phosphorpentabromid nimmt Ir unter diesen Bedingungen Brom auf. Nach

¹⁾ Broniewski u. Hackspill, l. c.

²⁾ H. Zahn, JB. d. Radi. **5**, 166 (1908).

³⁾ L. Holborn u. L. Austin, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. R.A. IV, 1. Hälfte, S. 101.

⁴⁾ C. Kaye u. D. Ewen, Proc. Roy. Soc. **89**, 61 (1913).

⁵⁾ F. Rother, Sitz.-Ber. k. sächs. Ges. math.-phys. Kl. 1912, S. 5.

⁶⁾ A. W. Hull, Phys. Rev. **17**, 571 (1921).

⁷⁾ Ralph W. G. Wyckoff, Z. Kryst **59**, 55 (1923). Ref. Chem. ZB. **45**, 1652 (1924).

⁸⁾ W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **80**, 535 (1908).

⁹⁾ E. Leidié u. L. Quennessen, Bull. soc. chim. **27**, 179 (1901).

¹⁰⁾ Th. Wilm, Zur Chemie der Platinmetalle. Diss. Dorpat. 1882, S. 93.

¹¹⁾ M. F. Schurigin, Die Einwirkung von Phosphorhalogeniden auf die Metalle der Platingruppe. Diss. Greifswald 1909.

O. Ruff¹⁾ reagiert Ir mit Fluor erst bei dunkler Rotglut unter Bildung eines flüchtigen Fluorids.

Verhalten gegen Wasserstoff. Wie Th. Wilm²⁾ entdeckt hat, absorbiert Ir-Schwamm Wasserstoff und erglimmt dann an der Luft unter Wasserbildung. A. Gutbier, B. Ottenstein und G. L. Weise³⁾ haben die Wasserstoffaufnahme bei Atmosphärendruck im Temperaturintervall von -30 bis $+100^{\circ}\text{C}$ an von Heräus hergestelltem, chemisch reinem Ir-Schwamm

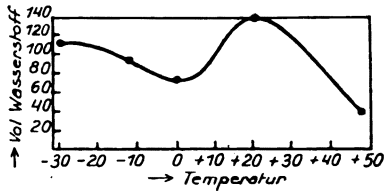


Fig. 131.

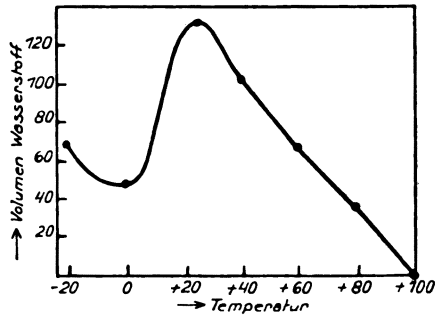


Fig. 132.

gemessen und die Resultate zweier Beobachtungsreihen durch Fig. 131 und 132 dargestellt, bei denen die Abszissen die Temperatur und die Ordinaten das von der Volumeinheit des Metalls absorbierte Wasserstoffvolumen, reduziert auf 0°C und 760 mm Druck, bedeuten. Auffallend ist das Absorptionsminimum bei 0°C .

Verhalten gegen Sauerstoff. Wie seit langem bekannt, zeigt das Ir beim Glühen an der Luft eine anscheinende Flüchtigkeit, die sich in Gewichtsabnahme und Kondensation von fein verteiltem Metall in der kälteren Umgebung äußert und als Zerstäubung bezeichnet wird. W. Crookes⁴⁾ hat die Gewichtsabnahme bestimmt, die ein Ir-Tiegel in der Luft bei einer bestimmten Temperatur während einer bestimmten Zeit erfährt. Seine Resultate bei 1300°C sind in Fig. 133 wiedergegeben, bei der die Abszissen die Zeit, die Ordinaten die prozentuelle Gewichtsabnahme bedeuten.

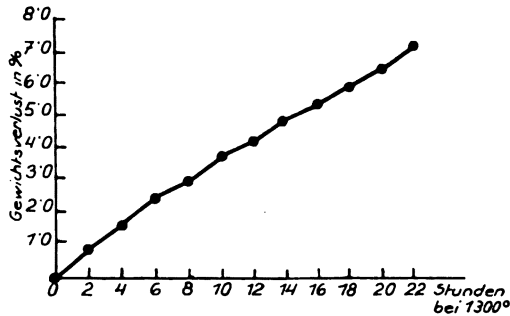


Fig. 133.

L. Holborn, F. Henning und L. Austin⁵⁾ bestimmten den Gewichtsverlust, den elektrisch geheizte Ir-Streifen in verschiedenen Gasen erleiden. Er ist in Sauerstoff größer als in Luft und

¹⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 928 (1913).

²⁾ Th. Wilm, l. c., S. 85.

³⁾ A. Gutbier, B. Ottenstein u. G. L. Weise, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1366 (1919).

⁴⁾ W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **86**, 461 (1910).

⁵⁾ L. Holborn, F. Henning u. L. Austin, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. R.A. IV, Heft 1, 85 (1904).

nimmt mit abnehmendem Luftdruck ab. In Stickstoff und Wasserstoff ist er so klein, daß er durch die Sauerstoffverunreinigungen des Gases bedingt erscheint. Dementsprechend ergaben auch die Beobachtungen von F. Emich,¹⁾ daß beim Glühen von Ir in sauerstofffreiem Stickstoff bzw. Kohlenoxyd keine Gewichtsabnahme eintritt. Kohlensäure und Wasserdampf wirken nur in dem Maße ein, als sie in Sauerstoff dissoziiert sind. Über den Mechanismus der Zerstäubung kommt F. Emich zu dem Schluß, daß Ir mit freiem Sauerstoff bei hohen Temperaturen eine gasförmige Verbindung bildet, die bei niedriger Temperatur nicht existenzfähig ist, wodurch sich die feinverteilte Metallabscheidung bei der Ir-Zerstäubung erklärt. Da im Falle von Kohlendioxyd und Wasser bei Bildung dieser Ir-Sauerstoffverbindung eine Volumvergrößerung der reagierenden Stoffe erfolgt, so wird durch niederen Druck zwar die Bildung dieser Verbindung begünstigt, aber andererseits wird durch die geringere Konzentration der einen Komponente die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt, wodurch sich erklärt, daß bei diesen Gasen eine Druckänderung im Bereich von $\frac{1}{10}$ bis 1 Atmosphäre keinen nennenswerten Einfluß auf die Zerstäubungsgeschwindigkeit ausübt, wie die bei Temperaturen von 1640 bis 2050° C ausgeführten Messungen ergaben. Zu denselben Ansichten über das Verhalten des Ir gegen Sauerstoff kommen auch L. Wöhler und W. Witzmann.²⁾ Sie zeigten auch, daß die von Th. Wilm³⁾ untersuchte Oxydation des Ir durch Sauerstoff auch bei Rotglut wegen der feinen Verteilung der letzten Metallmengen praktisch nicht vollständig verlaufen konnte. In derselben Arbeit untersuchten sie auch die Dissoziationsspannung des IrO₂ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

„Explosives Iridium“. E. Cohen und Th. Strengers⁴⁾ haben durch Legieren von Ir-Schwamm mit Zink und nachträgliches Entfernen desselben mit Salzsäure ein Pulver erhalten, das beim Erhitzen unter Aufglühen explosionsartig auseinanderflog (explosives Ir). Schlossen sie aber bei seiner Darstellung die Luft sorgfältig ab, so zeigte das Ir diese Eigenschaft nicht. Die Explosivität des Ir kam also dadurch zustande, daß es als Pulver gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff okkludiert hatte.

Katalytische Wirkungen. Bezüglich der mannigfachen vom Ir bewirkten katalytischen Beeinflussungen chemischer Reaktionen siehe bei G. Woker, Die Katalyse.⁵⁾

Kolloides Iridium. G. Bredig⁶⁾ stellte durch elektrisches Zerstäuben von Ir-Draht ein unbeständiges Hydrosol her, das Wasserstoffsuperoxyd katalysierte. C. Paal und C. Amberger⁷⁾ haben ein Ir-Hydrosol gewonnen durch Reduktion eines Ir-Salzes mit Natriumamalgam als Reduktionsmittel und lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid. Durch Abdunsten des Wassers erhält man kolloides Ir als spröde schwarze, stark glänzende Körnchen und Lamellen, die wasserlöslich sind. Über die katalytischen Wirkungen des kolloiden Ir siehe bei R. Zsigmondy, Kolloidchemie.⁸⁾

¹⁾ F. Emich, Monatshefte für Chemie **26**, 1013 (1905) u. **29**, 1077 (1908).

²⁾ L. Wöhler u. W. Witzmann, Z. f. Elektroch. **14**, 106 (1908).

³⁾ Th. Wilm, Bull. soc. chim. **38**, 611 (1882).

⁴⁾ E. Cohen u. Th. Strengers, Z. f. phys. Chem. **61**, 698 (1908).

⁵⁾ Die chemische Analyse herausgeg. von Margosches, Bd. 11/12 und Bd. 21/22, Verlag Enke, Stuttgart.

⁶⁾ G. Bredig, Anorg. Fermente. Habilitationsschrift. Leipzig 1901, S. 31.

⁷⁾ C. Paal u. C. Amberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 124 (1905).

⁸⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie. III. Aufl., Leipzig, Spamer, 1920.

Osmium.

Bezüglich des natürlichen Vorkommens von mit Iridium vergesellschaftetem Osmium in hexagonalen, basisch spaltbaren Kristallen siehe beim Iridium. Künstlich wurde Os nur in kubischen Kristallen erhalten. H. Deville und H. Debray¹⁾ erhielten Kristalle, indem sie Os in schmelzendem Zinn lösten und die Legierung dann mit Salzsäure behandelten. Die Dichte dieser Kristalle war 22,477 und stellt so die größte bisher beobachtete Dichte vor. H. Debray²⁾ stellte oktaedrische Kristalle her durch Zusammenschmelzen von Pyrit und etwas Borax. Die Kristalle erwiesen sich als eisenfrei. H. Debray vermutet, daß sich zuerst eine Verbindung des Os mit Schwefel gebildet hat, aus der dann das Metall auskristallisiert. Verwandte er zur Schmelze ein Gemenge von Osmium mit Iridium, so erhielt er oktaedrische isomorphe Mischkristalle der beiden Metalle. Die Kristalle des Os ritzen Glas. A. Joly und M. Vèzes³⁾ haben Os in einer Kohlensäureatmosphäre im elektrischen Lichtbogen geschmolzen. Das geschmolzene Os ritzt Quarz und wird von Topas geritzt. Es zeigt kristallinischen Bruch, ist graublau und an der Luft nicht oxydierbar. Bei Rotglut verbindet es sich mit Sauerstoff zu OsO₄. Die Härte des Os wird von J. R. Rydberg⁴⁾ mit 7 in der Mohsschen Skale angegeben. Das aus seinen Lösungen reduzierte oder durch Glühen seiner Verbindungen gewonnene Os ist hingegen ein glanzloses schwarzes Pulver. Es nimmt unter dem Polierstahl einen metallischen Glanz an. Die Farbe ist der des Zinks ähnlich. An solchem geglühten Material bestimmten H. Deville und H. Debray⁵⁾ die Dichte zu 21,3 bis 21,4. Bezüglich des Schmelzpunktes liegt nur eine Angabe von R. Pictet⁶⁾ vor, der auf Grund theoretischer Überlegungen einen Schmelzpunkt von 2500° C vermutet. H. Moissan⁷⁾ hat Os im elektrischen Lichtbogenofen destilliert. Das Destillat bestand aus Tröpfchen, deren Oberfläche bald glänzend und bald blau angelaufen war, und aus kristallinischen Blättchen, die oft die Gestalt kleiner Würfel zeigten.

Spezifische Wärme. V. Regnault⁸⁾ bestimmte die spezifische Wärme im Wassercalorimeter zwischen 98 und 18° C und fand an einem Probestück 0,03113, an einem anderen 0,03063. J. Dewar⁹⁾ ließ eine gewogene Substanzmenge, die auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gebracht worden war, in flüssigen Wasserstoff fallen und bestimmte aus der dadurch verdampften Wasserstoffmenge die spezifische Wärme im Temperaturintervall von - 253 bis - 196° zu 0,0078.

Ausdehnungskoeffizient. H. Fizeau¹⁰⁾ bestimmte an einem halbgeschmolzenen Probestück den linearen Ausdehnungskoeffizienten interferometrisch im Intervall von 10 bis 80° C und fand für seinen Wert bei 40° C 0,00000657. Er nimmt pro Grad um $2,18 \cdot 10^{-8}$ zu.

Magnetische Eigenschaften. M. Owen¹¹⁾ bestimmte die spezifische Sus-

¹⁾ H. Deville u. H. Debray, C. R. **82**, 1076 (1876).

²⁾ H. Debray, ebenda **95**, 879 (1882).

³⁾ A. Joly u. M. Vèzes, ebenda **116**, 577 (1893).

⁴⁾ J. R. Rydberg, Z. f. phys. Chem. **33**, 357 (1900).

⁵⁾ H. Deville u. H. Debray, Ann. chim. phys. **56**, 394 (1859).

⁶⁾ R. Pictet, C. R. **88**, 1317 (1879).

⁷⁾ H. Moissan, ebenda **142**, 189 (1906).

⁸⁾ V. Regnault, Ann. chim. phys. **63**, 15 (1861).

⁹⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **89**, 168 (1913).

¹⁰⁾ H. Fizeau, C. R. **68**, 1129 (1869).

¹¹⁾ M. Owen, Ann. d. Phys. **37**, 657 (1912).

zeptibilität bei Zimmertemperatur zu $0,048 \times 10^{-6}$ Sie nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

Elektrische Eigenschaften. Nach Blau¹⁾ beträgt die spezifische Leitfähigkeit bei 20°C $10,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes beträgt nach Lombardi²⁾ 420×10^{-5} .

Feinstruktur. A. W. Hull³⁾ fand röntgenspektroskopisch für Os eine hexagonale dichteste Kugelpackung mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1,59$. $c = 4,32$, $a = 2,714 \text{ \AA}$.

G. Aminoff und G. Phragmén⁴⁾ wiesen am Iridosmium ein hexagonales Gitter röntgenspektroskopisch nach mit den Achsen $a = 2,90$ und $c = 4,60 \text{ \AA}$. $\frac{c}{a} = 1,590 \pm 0,005$, bei dem das Iridiumatom die Koordinaten (000), das Osmiumatom die Koordinaten $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ hat.

Chemisches Verhalten. Kompaktes Os ist in Königswasser und allen anderen Säuren unlöslich, kann aber durch Schmelzen mit Hydroxyden oder Nitraten angegriffen werden. Nach Leidié und Quennessen⁵⁾ wird es durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd unter Bildung von Natriumosmiat angegriffen. Pulverförmiges Os wird von Salzsäure und Königswasser gelöst. Wie K. Hradecky⁶⁾ gezeigt hat, ist Selensäure in der Kälte ohne merkliche Einwirkung auf Os, löst es aber bei etwa 120° unter Bildung von OsO_4 . Kompaktes Os reagiert mit Sauerstoff bei Rotglut. Fein verteiltes Os wird, wie O. Sulc⁷⁾ gezeigt hat, im Sauerstoffstrom bereits unter 170°C oxydiert und als OsO_4 verflüchtigt.

Nach O. Ruff und F. Bornemann⁸⁾ reagiert Os mit Chlor bei niedriger Temperatur unter Bildung von Dämpfen von OsCl_4 . Nach O. Ruff und W. Tschirch⁹⁾ reagiert Os mit Fluor bei etwa 250°C unter Bildung von OsF_6 , OsF_6 , OsF_4 . Nach F. Haber¹⁰⁾ beschleunigt fein verteiltes Os katalytisch die Bildung von Ammoniak aus den Elementen. Ebenso katalysiert es die Oxydation organischer Substanzen, wie R. Willstätter und E. Sonnenfeld¹¹⁾ gezeigt haben.

Kolloides Osmium. C. Paal und C. Amberger¹²⁾ haben Alkaliosmiat in wäßriger Lösung mit Hydrazin bei Gegenwart von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid reduziert und dabei eine kolloide Lösung von Os-Oxyhydraten erhalten, die durch Verdampfen in feste Form übergeführt wurden, in der sie durch Wasserstoff bei 30 bis 40°C zu elementarem, kolloidem Os reduziert werden konnten. Dieses ist an der Luft leicht oxydierbar unter Verbreitung des charakteristischen Geruchs von OsO_4 . Über die katalytischen Wirkungen des kolloiden Os siehe bei R. Zsigmondy, Kolloidchemie.¹³⁾

¹⁾ Blau, Elektrot. Z. **25**, 198 (1905), nach Landolt-Börnstein.

²⁾ Lombardi, ebenda **25**, 42 (1904), nach Landolt-Börnstein.

³⁾ A. W. Hull, Phys. Rev. **18**, 89 (1921).

⁴⁾ G. Aminoff u. G. Phragmén, Z. Kryst. **56**, 510 (1921).

⁵⁾ Leidié u. Quennessen, Bull. soc. chim. **27**, 179 (1901).

⁶⁾ K. Hradecky, Öster. Chemiker-Z. **20**, 43 (1902). Ref. Chem. ZB. 1917, I, 945.

⁷⁾ O. Sulc, Z. f. anorg. Chem. **19**, 332 (1899).

⁸⁾ O. Ruff u. F. Bornemann, ebenda **65**, 429 (1909).

⁹⁾ O. Ruff u. W. Tschirch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 929 (1913).

¹⁰⁾ F. Haber, Z. f. Elektroch. **16**, 245 (1910).

¹¹⁾ R. Willstätter u. E. Sonnenfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2954 (1913).

¹²⁾ C. Paal u. C. Amberger, ebenda **40**, 1392 (1907).

¹³⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie. III. Aufl., Leipzig, Spamer, 1920.

Rhodium.

Von **H. Sirk** (Wien).

H. Rössler¹⁾ hat auf verschiedenen Wegen Kristalle des Metalls erhalten. Das in geschmolzenem Blei gelöste Rh scheidet sich in Gestalt sechseitiger Täfelchen aus. Durch Auflösen des Metalls in geschmolzenem Gold und Erkaltenlassen der Schmelze, erhielt er Rhodiumkristalle, die nach dem Lösen des Goldes in Königswasser zurückblieben. Aus der Schmelzlösung in RhBi₄ erhielt er schön glänzende Kriställchen, die auf die Oktaederform zurückführbar sind (siehe auch unter Verdampfung). Wie A. Gutbier und O. Maisch²⁾ angeben, wird Rh aus wäßrigen Lösungen durch Reduktionsmittel als Pulver von grauschwarzer bis tiefschwarzer Farbe, sogenanntes Rhodiumschwarz, gefällt. Beim Erwärmen auf 400—500° C geht Rh-Schwarz in Rh-Schwamm über, der sich in seinem Aussehen vom Platinschwamm nicht unterscheidet.

Härte. Nach I. R. Rydberg³⁾ scheint Rh härter zu sein, als dem 4. Härtegrad der Mohrschen Skala entspricht. Es läßt sich nur schwer mechanisch bearbeiten.

Farbe und optische Eigenschaften. Rh besitzt die Farbe des Silbers. Nach W. Coblentz⁴⁾ ist für die Wellenlängen λ in $\mu\mu$ das perzentuelle Reflexionsvermögen:

$\lambda =$	500	800	1000	2000	3000	4000	5000	7000	9000
$R =$	76	81	84	91	92	92,5	93	93,5	94,5

H. v. Wartenberg⁵⁾ berechnet aus den Hauptwinkeln bei der Reflexion des polarisierten Lichtes an einem chemisch reinen, massiven, polierten Probestück bei der Wellenlänge λ den Absorptionsindex K , den Brechungsexponenten N und das perzentuelle Reflexionsvermögen R , bezogen auf normal einfallende Strahlung und findet folgende Werte:

λ in $\mu\mu$	K	N	R
579	4,67	1,54	78,3
660	5,31	1,81	79,7

Dichte. H. Deville und H. Debray⁶⁾ fanden an einer Probe von gegossenem, ungehämmertem Metall z. T. die Dichte 12,1. F. Mylius und R. Dietz⁷⁾ fanden an einer gegossenen und gehämmerten, mit 1,6% anderer Platinmetalle verunreinigten Probe die Dichte 12,6. E. Grüneisen⁸⁾ fand an einer chemisch reinen, von Heraeus gelieferten Probe die Dichte 12,23. L. Holborn, F. Henning und L. Austin⁹⁾ fanden an einer ebensolchen,

¹⁾ H. Rössler, Chemikerzeitung **34**, 733 (1900).

²⁾ A. Gutbier u. O. Maisch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 2275 (1919).

³⁾ I. R. Rydberg, Z. f. phys. Chem. **33**, 357 (1900).

⁴⁾ W. Coblentz, Bull. of the Bureau of Standards **7**, 198 (1911); nach Landolt-Börnstein, V. Aufl.

⁵⁾ H. v. Wartenberg, Verh. d. physik. Ges. **12**, 105 (1910).

⁶⁾ H. Deville u. H. Debray, Ann. chim. phys. **56**, 418 (1859).

⁷⁾ F. Mylius u. R. Dietz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 3189 (1899).

⁸⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **22**, 842 (1907).

⁹⁾ L. Holborn, F. Henning u. L. Austin, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. R.A. **4**, 87 (1903).

sicher porenfreien Probe die Dichte 12,44. Thomas Kirke Rose¹⁾ bestimmte die Dichte von geschmiedetem ausgeglühten Rh-Schwamm zu 12,222. Das aus ihm durch Schmelzen im Knallgasgebläse hergestellte kompakte Metall hatte eine Dichte von 12,472.

Elastische Eigenschaften. E. Grüneisen²⁾ bestimmte an einem Stab aus chemisch reinem Rh (Heraeus) den Elastizitätsmodul nach zwei verschiedenen Methoden und fand 1. nach der Methode der freien Transversalschwingungen unter Verwendung des Grundtones der Schwingung $E = 32500 \text{ kg/qmm}$ bei einer Temperatur von $17,5\text{--}19^\circ \text{C}$. 2. Nach der Methode der statischen Dehnungen, die interferometrisch gemessen wurden, wobei für kleine Dehnungen der Grenzwert des Moduls für kleine Deformationen gemessen wird, $E = 28000 \text{ kg/qmm}$ als Mittel aus zwei Messungen bei $17,8$ bzw. $16,9^\circ \text{C}$. Nach Cl. Schäfer³⁾ nimmt der Torsionsmodul des Rh bei 100°C Temperaturerhöhung um $3,69\%$ ab. Über den Elastizitätsmodul siehe auch die Ausführungen von A. Mallock.⁴⁾

Thermische Eigenschaften.

Schmelzpunkt. H. v. Wartenberg⁵⁾ bestimmte den Schmelzpunkt an chemisch reinem Material auf optischem Wege mit dem Wannerypyrometer und fand, ausgehend von dem Platinschmelzpunkt 1745°C , bei zwei Bestimmungen 1935 bzw. 1945°C , im Mittel also 1940°C .

Verdampfung. Nach H. Moissan⁶⁾ verflüchtigt sich Rh im Lichtbogen in blauen Dämpfen. Das Destillat zeigt einen metallischen bläulichen Reflex und ist mit kleinen prismatischen Kristallen überzogen.

H. Fizeau⁷⁾ bestimmte interferometrisch den Ausdehnungskoeffizienten des geschmolzenen, angelassenen Metalls zwischen 0 und 80°C und fand für seinen Wert bei 40°C $0,00000850$. Er nimmt pro Grad um $0,81 \cdot 10^{-8}$ zu.

S. Valentiner und J. Wallot⁸⁾ bestimmten interferometrisch die Temperaturabhängigkeit des linearen Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturintervall von -192 bis $+21,1^\circ \text{C}$ und geben ihre Resultate durch die Kurve Fig. 134 wieder.

Spezifische Wärme. V. Regnault⁹⁾ bestimmte die spezifische Wärme zwischen 97 und 10°C im Wassercalorimeter und fand bei zwei verschiedenen Proben $0,053$ bzw. $0,0580$. J. Dewar¹⁰⁾ ließ eine gewogene Substanzmenge, die

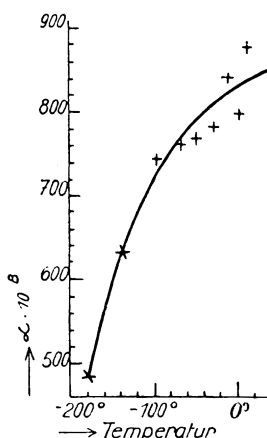


Fig. 134.

¹⁾ Thomas Kirke Rose, Journ. Inst. Metals **33**, 109. Ref. Chem. ZB. 1925, II, 1502.

²⁾ E. Grüneisen, l. c.

³⁾ Cl. Schäfer, Ann. d. Phys. **9**, 670 (1902).

⁴⁾ A. Mallock, Proc. Roy. Soc. London **95**, 429 (1919).

⁵⁾ H. v. Wartenberg, Verh. d. phys. Ges. **12**, 125 (1910).

⁶⁾ H. Moissan, C. R. **142**, 194 (1906).

⁷⁾ H. Fizeau, C. R. **68**, 1129 (1869).

⁸⁾ S. Valentiner u. J. Wallot, Ann. d. Phys. **46**, 854 (1915).

⁹⁾ V. Regnault, Ann. chim. phys. **63**, 1 (1861).

¹⁰⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **89**, 168 (1913).

auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gebracht worden war, in flüssigen Wasserstoff fallen und bestimmte aus der dadurch verdampften Wasserstoffmenge die spezifische Wärme im Temperaturintervall von -253 bis -196°C zu $0,0134$.

Thermisches Leitvermögen. T. Barratt und R. M. Winter¹⁾ bestimmten den Koeffizienten des thermischen Leitvermögens in kal/cm sec Grad und fanden ihn bei 17°C $0,210$, bei 100°C $0,192$.

Wie H. Deville und H. Debray²⁾ festgestellt haben, spritzt das erstarrte Rh.

Wie L. Holborn, F. Henning und L. Austin³⁾ zeigten, zeigt Rh-Blech nach dem Glühen ein feinkristallines Gefüge mit verschiedenartig angelauten Kristallflächen. Das kristalline Gefüge durchsetzt die ganze Dicke des Bleches, da beide Seiten dasselbe Netzwerk aufweisen.

Elektrische und magnetische Eigenschaften.

Widerstand. L. Hackspill und W. Broniewski⁴⁾ bestimmten den elektrischen Widerstand eines Rh-Fadens in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und fanden folgende Werte:

Temperatur	100°	0	$-78,3$	-186
Widerstand	$6,60$	$4,70$	$3,09$	$0,70$

W. Jäger und H. Diesselhorst⁵⁾ fanden die spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ zu $16,6 \cdot 10^4$ bei 18°C und einen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes $421 \cdot 10^{-5}$ zwischen 0 und 100°C . In einem größeren Temperaturintervall bestimmte L. Holborn und A. Day⁶⁾ diesen Koeffizienten und fand für a , den mittleren Widerstandskoeffizienten pro Grad, bei:

$t^{\circ}\text{C}$	-135	-39	$+50$	$+150$	$+250$	$+350$	$+450$
$100a$	$0,4367$	$0,4362$	$0,4428$	$0,4599$	$0,4800$	$0,5078$	$0,5278$

Thermoelektrische Kraft. Nach L. Holborn und A. Day⁷⁾ ist die elektromotorische Kraft eines aus Rh und Pt bestehenden Thermoelementes, dessen eine Lötstelle sich auf 0°C befindet, in Millivolt:

$t^{\circ}\text{C}$	EMK	$t^{\circ}\text{C}$	EMK	$t^{\circ}\text{C}$	EMK
-185	$-0,24$	$+400$	$+3,78$	$+1000$	$+13,77$
-80	$-0,31$	$+500$	$+5,12$	$+1100$	$+15,88$
0	$+0,00$	$+600$	$+6,58$	$+1200$	$+18,11$
$+100$	$+0,64$	$+700$	$+8,19$	$+1300$	$+20,34$
$+200$	$+1,54$	$+800$	$+9,93$	$+1400$	$+22,65$
$+300$	$+2,58$	$+900$	$+11,80$	$+1500$	$+25,00$

+ bedeutet, daß der Strom in der auf 0° befindlichen Lötstelle zum Platin fließt.

L. Hackspill und W. Broniewski⁸⁾ haben die elektromotorische Kraft

¹⁾ T. Barratt u. R. M. Winter, Ann. d. Phys. **77**, 5 (1925).

²⁾ H. Deville u. H. Debray, Ann. chim. phys. **56**, 418 (1859).

³⁾ L. Holborn, F. Henning u. L. Austin, Wiss. Abh. Phys.-Techn. R.A. **4**, 1. Hälfte, S. 97.

⁴⁾ L. Hackspill u. W. Broniewski, Ann. chim. phys. **29**, 469 (1913).

⁵⁾ W. Jäger u. H. Diesselhorst, nach Landolt-Börnstein, V. Aufl., S. 1047.

⁶⁾ L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. **69**, 165 (1919).

⁷⁾ L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. **2**, 505 (1900); nach Landolt-Börnstein, V. Aufl., S. 1030.

⁸⁾ L. Hackspill u. W. Broniewski, Ann. chim. phys. **29**, 471 (1913).

eines Rh-Kupfer-Thermoelements gemessen und dann auf Blei bezogen. Sie finden die thermoelektrische Kraft in Mikrovolt im Temperaturintervall von -80° bis $+100^{\circ}$ C dargestellt durch:

$$\frac{dE}{dt} = 2,17 + 0,0005 t.$$

Magnetische Eigenschaften. Rh ist paramagnetisch. Bezüglich älterer Untersuchungen siehe K. Honda¹⁾ und W. Finke.²⁾ An einer von Heraeus gelieferten eisenfreien Probe maß M. Owen³⁾ eine spezifische Suszeptibilität von $1,08 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

Feinstruktur. A. W. Hull⁴⁾ hat an feingepulvertem Rh röntgespektroskopisch die Gitterstruktur ermittelt und ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten $3,820 \text{ \AA}$ festgestellt.

Chemische Eigenschaften.

Reines Rh ist in Säuren schwer löslich. Doch wird nach Th. Wilm⁵⁾ das selbst beim Kochen in Königswasser absolut unlösliche Metallpulver in kalter Salzsäure unter Einwirkung der Luft gelöst und erteilt dabei der Flüssigkeit eine rote Färbung. Nach E. Cohen und Th. Strengers⁶⁾ wird Rh-Pulver, das man in Salpetersäure gebracht hat, der man dann Salzsäure hinzufügt, auch in der Siedehitze nicht gelöst. Hingegen löst es sich leicht, wenn man zu dem in Salzsäure befindlichen Pulver tropfenweise Salpetersäure zusetzt. Mischt man die Säure vorher, so erfolgt fast keine Lösung, um so weniger, je mehr Salpetersäure genommen wurde. Die erwähnten Forscher erklären die Erscheinungen durch Passivierung des Rh durch Salpetersäure. Dieser Zustand wird durch kathodische Aktivierung in einer Citronensäurelösung aufgehoben. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder Salpeter wird es oxydiert, ebenso nach Leidié und Quennessen⁷⁾ durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd. Durch wiederholtes Schmelzen mit Phosphorsäure, saurem Phosphat oder saurem Kaliumsulfat wird es gelöst. Nach W. Strecker und M. Schurigin⁸⁾ greift Chlorphosphor das pulverförmige Metall beim Erhitzen unter Bildung von Rh Cl_3 an. Nach F. Mylius und C. Hüttner⁹⁾ entzieht Rh dem im Leuchtgas enthaltenen Schwefelkohlenstoff den Schwefel schon bei 100° C und nimmt bei 600° C und höheren Temperaturen Kohlenstoff aus den Kohlenwasserstoffen auf.

Verhalten gegen Sauerstoff. Wie A. Gutbier¹⁰⁾ gezeigt hat, erfolgt die Einwirkung des Sauerstoffes auf Rh, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht nachzuweisen ist bei 600° C und höheren Temperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit und führt zur Bildung von grauschwarzem Rh_2O_3 . Bei 1100 und 1150° C wirkt Sauerstoff nicht mehr auf Rh. Es zerfällt bei diesen

¹⁾ K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027 (1910).

²⁾ W. Finke, ebenda **31**, 149 (1910).

³⁾ M. Owen, ebenda **37**, 657 (1912).

⁴⁾ A. W. Hull, Phys. Rev. **17**, 581 (1921).

⁵⁾ Th. Wilm, Zur Chemie der Platinmetalle. Dissertation. Dorpat 1882.

⁶⁾ E. Cohen u. Th. Strengers, Z. f. phys. Chem. **61**, 734 (1908).

⁷⁾ Leidié u. Quennessen, Bull. soc. chim. **27**, 179 (1902).

⁸⁾ W. Strecker u. M. Schurigin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 1772 (1909).

⁹⁾ F. Mylius u. C. Hüttner, Z. anorg. u. allg. Chem. **95**, 276 (1916).

¹⁰⁾ A. Gutbier, Z. anorg. u. allg. Chem. **95**, 225 (1916).

Temperaturen Rh_2O_3 in seine Bestandteile. Mit der Oxydierbarkeit des Rh scheinen verschiedene bei seiner Erhitzung beobachtete Erscheinungen zusammenzuhängen, so die blauen Anlauf-farben, die bei Erhitzen des Metalles beobachtet werden und seine Zer-stäubung bei hohen Temperaturen. Diese untersuchten L. Holborn, F. Henning und L. Austin¹⁾ quantitativ und fanden, daß das Metall bei Erwärmen in Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen bei 1610 und 1670° C ungefähr ebenso stark wie Platin zerstäubt. W. Crookes²⁾

hat die Gewichtsabnahme, die ein Stück Rhodium beim Erwärmen an der Luft unter verschiedenen Bedingungen erleidet, quantitativ untersucht. Bei 900° C war nach 8 stündigem Erhitzen keine Gewichtsabnahme festzustellen. Bei 1300° C wurden während einer 30 stündigen Erhitzung die im Diagramm, Fig. 135, angegebenen perzentuellen Gewichtsabnahmen konstatiert.

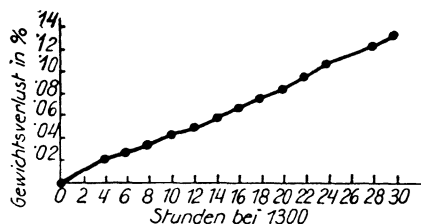


Fig. 135.

Verhalten gegen Wasser-

stoff. A. Gutbier und O. Maisch³⁾ haben die Wasserstoffabsorption von verschiedenen Modifikationen des Rhodiumscharz in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Ihre Resultate sind in den Diagrammen, Fig. 136, 137 und 138, wiedergegeben, bei denen die Ordinaten die absorbierten Wasserstoffvolumina bedeuten. Das Rhodiumscharz wurde durch Reduktion des Natriumchlorosalzes mit Hydrazin dargestellt. Es bezieht sich Fig. 136 auf eine grauschwarze Modifikation, die aus saurer Lösung, Fig. 137 auf eine grün-

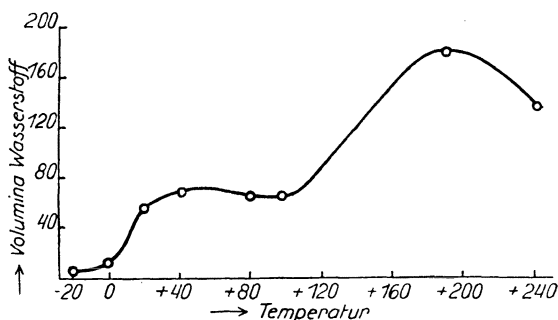


Fig. 136.

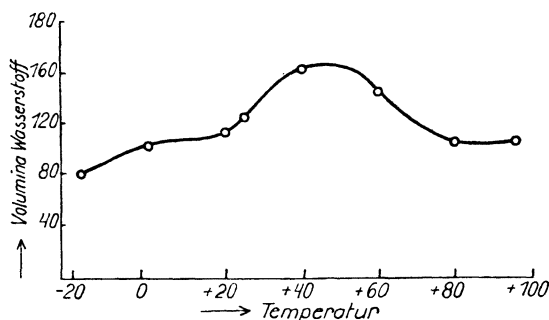


Fig. 137.

stichig schwarze, die aus neutraler Lösung, Fig. 138 auf eine tiefschwarze, die aus ammoniakalischer Lösung erhalten wurde. Für alle Kurven ist das

¹⁾ L. Holborn, F. Henning u. L. Austin, *Wiss. Abh. d. Phys.-Tech. R.A.* IV, 1. Hälfte, S. 96.

²⁾ W. Crookes, *Proc. Roy. Soc.* **86**, 461 (1910).

³⁾ A. Gutbier u. O. Maisch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **52**, 2275 (1919).

Eintreten eines Absorptionsmaximums bei einer bestimmten Temperatur charakteristisch. Rhodiumschwamm absorbiert nur Spuren von Wasserstoff.

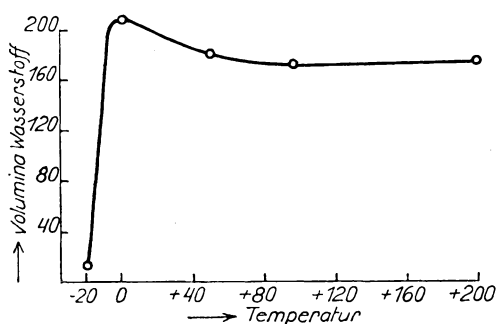


Fig. 138.

Verhalten gegen Halogene.

Wie A. Gutbier¹⁾ gezeigt hat, wird Rh bei Temperaturen über 250°C von Chlor unter Bildung RhCl_3 angegriffen. Brom wirkt erst bei höherer Temperatur ein, was möglicherweise zu einem Gleichgewicht zwischen dem entstehenden Bromid und seinen Komponenten führt. Nach O. Ruff²⁾ wird Rh von Fluor selbst bei dunkler Rotglut nur wenig angegriffen.

Verhalten gegen Metalle. Wie H. Deville und H. Debray³⁾ gezeigt haben, verbindet sich Rh mit geschmolzenem Zink unter Feuererscheinungen in stöchiometrischen Verhältnissen; ebenso entdeckten sie eine Verbindung des Rh mit Zinn. Nach H. Rössler,⁴⁾ ist Rh in geschmolzenem Silber unlöslich, in geschmolzenem Blei und Gold löslich; in geschmolzenem Wismut löst es sich unter Bildung von RhBi_4 .

„Explosives Rhodium“. Wie R. Bunsen⁵⁾ entdeckt hat, ist das aus einer Rh-Zinklegierung durch Entfernen des Zinkes erhaltene Rh explosiv. E. Cohen und Th. Strengers⁶⁾ haben durch Legieren von Rh mit Zink und nachträgliches Entfernen desselben mit Salzsäure ein Pulver erhalten, das beim Erhitzen unter Aufglühen explosionsartig auseinanderflog (explosives Rh). Schlossen sie aber bei seiner Darstellung die Luft sorgfältig ab, so zeigte das Rh diese Eigenschaft nicht. Die Explosivität des Rh kam also dadurch zustande, daß es als Pulver gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff okkludiert hatte.

Katalytische Wirkungen. Bezüglich der vom Rh bewirkten katalytischen Beeinflussungen chemischer Reaktionen siehe bei G. Woker, Die Katalyse.⁷⁾

Ruthenium.

H. Deville und H. Debray⁸⁾ erhielten Ru in Form von kleinen kubischen Kristallen und rechtwinkligen Dendriten aus Schmelzlösungen des Metalles in Schwefeleisen. H. Moissan,⁹⁾ der das Metall im Lichtbogenofen destillierte, hat im Destillate Kristalle vom Aussehen von Pyramidenwürfeln erhalten. A. Joly,¹⁰⁾ der das im Knallgasgebläse nur schwer schmelzbare

¹⁾ A. Gutbier, Z. anorg. u. allg. Chem. **95**, 247 (1916).

²⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 928 (1913).

³⁾ H. Deville u. H. Debray, Ann. chim. phys. **56**, 394 (1859).

⁴⁾ H. Rössler, Chemikerzeitung **34**, 733 (1900).

⁵⁾ R. Bunsen, Gesammelte Abhandlungen. Leipzig 1904, **1**, XLII.

⁶⁾ E. Cohen u. Th. Strengers, Z. f. phys. Chem. **61**, 698 (1908).

⁷⁾ Die chemische Analyse, herausgegeben von B. Margosches, Bd. 11/12 und 21/22, Verlag Enke, Stuttgart.

⁸⁾ H. Deville u. H. Debray, C. R. **89**, 590 (1879).

⁹⁾ H. Moissan, ebenda **142**, 191 (1906).

¹⁰⁾ A. Joly, ebenda **116**, 430 (1893).

Metall im Lichtbogenofen geschmolzen hat, beobachtete, daß es beim Erstarren stark spritzt. Das geschmolzene Metall war kristallinisch und kaltbrüchig. Es zeigte eine Farbe zwischen der des Eisens und des Platins. Da Rh schwerer schmelzbar als Iridium erschien, vermutet A. Joly, daß der Schmelzpunkt höher als 1950° C sei. Die Dichte des Metalls nach dem Schmelzen war 12,063. An demselben im massiven Zustand befindlichen Material wurde vor dem Schmelzen die Dichte zu 12,002 bestimmt. Die Härte des geschmolzenen Metalls war der des Iridiums vergleichbar. I. R. Rydberg¹⁾ nimmt sie dementsprechend mit 6,5 in der Mohsschen Skala an.

Spezifische Wärme. R. Bunsen²⁾ bestimmte die spezifische Wärme im Eiskalorimeter und fand für ein von anderen Platinmetallen freies Material im Temperaturintervall zwischen 0 und 100° C den Wert 0,0611. J. Dewar³⁾ ließ eine gewogene Substanzmenge, die auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes gebracht worden war, in flüssigen Wasserstoff fallen und bestimmte aus der dadurch verdampften Wasserstoffmenge die spezifische Wärme im Temperaturintervall von -253 bis -196° C zu 0,0109.

Ausdehnungskoeffizient. H. Fizeau⁴⁾ bestimmte den linearen Ausdehnungskoeffizienten interferometrisch im Temperaturintervall von 10 bis 80° C und fand für seinen Wert bei 40° C 0,00000963. Er nimmt pro Grad um $2,81 \cdot 10^{-9}$ zu.

Elektrische Leitfähigkeit. Nach C. Benedicks⁵⁾ beträgt die elektrische Leitfähigkeit bei 18° C $6,9 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Suszeptibilität. Ru ist paramagnetisch. Bezüglich älterer Arbeiten siehe K. Honda.⁶⁾ An einer von Heraeus gelieferten, mit 0,6% verunreinigten Probe maß M. Owen⁷⁾ eine spezifische Suszeptibilität von $0,895 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur ein wenig ab.

Feinstruktur. A. W. Hull⁸⁾ fand röntgenspektroskopisch eine hexagonale dichteste Kugelpackung mit $a = 2,686$ und $c = 4,27 \text{ \AA}$, $c/a = 1,59$.

Chemisches Verhalten. Ru ist in Säure sehr wenig löslich, selbst Königswasser zeigt nur geringe Einwirkung. Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wirkt oxydierend. Ein Zusatz von Salpeter oder Kaliumchlorat befördert die Oxydation. Nach Leidié und Quennessen⁹⁾ wird es durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd zu einem Natriumruthenat oxydiert. Die Oxydation des Ru durch den Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen wurde bei allen Schmelzversuchen beobachtet. Nach A. Gutbier¹⁰⁾ wird pulverförmiges Ru durch Sauerstoff beim Erhitzen lebhaft oxydiert, wobei seine Farbe über Rotbraun und Violett in Blau übergeht. Es bildet sich dabei RuO₃. Bei Temperaturen über 600° C verflüchtigt es sich als RuO₄, das bei niedrigerer Temperatur wieder in RuO₂ und O zerfällt. A. Gutbier und C. Trenker¹¹⁾ haben ge-

¹⁾ I. R. Rydberg, Z. f. phys. Chem. **33**, 357 (1900).
²⁾ R. Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 1 (1870).
³⁾ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **89**, 168 (1913).
⁴⁾ H. Fizeau, C. R. **68**, 1129 (1869).
⁵⁾ C. Benedicks, Z. f. Metall **7**, 225 (1915) nach Landolt-Börnstein, V. Aufl., S. 1047.
⁶⁾ K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027 (1910).
⁷⁾ M. Owen, ebenda **37**, 657 (1912).
⁸⁾ A. W. Hull, Phys. Rev. **17**, 571 (1921).
⁹⁾ Leidié u. Quennessen, Bull. soc. chim., Paris **27**, 179 (1902).
¹⁰⁾ A. Gutbier, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **96**, 182 (1916).
¹¹⁾ A. Gutbier u. C. Trenker, ebenda **45**, 166 (1905).

funden, daß Chlor auf Ru oberhalb 200° C einwirkt, ohne daß dabei quantitative Bildung einer chemischen Verbindung eintritt. Brom wirkte bei Temperaturen von 300 bis 700° C ein. Bei Erwärmen des Ru mit Fluor tritt nach O. Ruff¹⁾ bei 300° C unter Erglühen Fluoridbildung ein.

Wie W. Strecker und M. Schurigin²⁾ gezeigt haben, wirkt Phosphor-pentachlorid und -trichlorid bei 300° C auf Ru unter Bildung von $Ru_2P_5Cl_{19}$ ein. Nach L. Mond, H. Hirtz und M. D. Cowap³⁾ scheint sich Ru bei 300° C und 350 bis 450 Atm. Druck mit Kohlenoxyd zu verbinden.

Wie H. Deville und H. Debray⁴⁾ angeben, bildet Ru mit Zink eine Legierung, die in hexagonalen Prismen kristallisiert und pyrophor ist. Ebenso konnten sie mit Zinn eine Legierung herstellen, die in Würfeln kristallisiert.

Ein explosives Ruthenium haben E. Cohen und T. Strengers⁵⁾ erhalten, indem sie Ru mit Zink legierten und dieses dann durch Salzsäure entfernten. Das Ru blieb als Pulver zurück, das bei Berührung explosionsartig auseinanderflog. Wenn sie bei dieser Darstellung den Luftsauerstoff auf das sorgfältigste fernhielten, so erhielten sie doch, im Gegensatz zu Rhodium und Iridium, ein explosives Material. Sie nehmen daher an, daß die Explosivität des Ru im Gegensatz zu der des Rhodiums und Iridiums nicht darauf beruht, daß sich bei seiner Darstellung an seiner Oberfläche gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff verdichtet haben.

Hafnium.

Von G. v. Hevesy (Kopenhagen).

Entdeckungen. Das im Bd. III, 1. Abt. besprochene Zirkonium ist in Wirklichkeit ein Gemisch zweier Elemente, welchen die Atomnummer 40 bzw. 72 zukommt. Während für das häufigere der zwei Bestandteile, für das Element der Atomnummer 40, der Name Zirkonium beibehalten wurde, bezeichnete man den weniger häufigen Bestandteil, das Element 72, mit dem Namen Hafnium. Es war die Bohrsche Theorie des Atombaus, welche die Aufmerksamkeit darauf gelenkt hat, daß das fehlende Element 72 ein Homologes des Zirkoniums sei, und die Entdeckung des Elementes erfolgte, von dieser Voraussage angeregt, auf Grund röntgenspektroskopischer Untersuchungen.⁶⁾

Trennung vom Zirkonium. Hafnium und Zirkonium zeigen ein außerordentlich ähnliches chemisches Verhalten, dem auch die so spät erfolgte Entdeckung des erstgenannten Elementes zuzuschreiben ist. Ihre Trennung konnte durch fraktionierte Kristallisation der Doppelfluoride des K_2ZrF_6 — K_2HfF_6 oder des $(NH_4)_2ZrF_6$ — $(NH_4)_2HfF_6$ durchgeführt werden.⁷⁾ Mit der Hilfe dieses Verfahrens konnte ein Zirkonoxyd mit weniger als 0,02% Hafniumoxyd, sowie ein Hafniumoxyd mit einem unterhalb 0,1% ZrO_2 liegendem Gehalt an Zirkon-

¹⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 927 (1913).

²⁾ W. Strecker u. W. Schurigin, ebenda **42**, 1769 (1909).

³⁾ L. Mond, H. Hirtz u. M. D. Cowap, Journ. Chim. Soc. London Transaction **97**, 809 (1910).

⁴⁾ H. Deville u. H. Debray, Ann. chim. phys. **56**, 412 (1859).

⁵⁾ E. Cohen u. Th. Strengers, Z. f. phys. Chem. **61**, 698 (1908).

⁶⁾ D. Coster u. G. v. Hevesy, Nature, 2. Jan. 1923.

⁷⁾ Andere Trennungsmethoden finden sich besprochen bei G. v. Hevesy, Kop. Akad. Ber. VI, Heft 7 (1925). — A. van Arkel u. J. H. de Boer, Z. anorg. Chem. **141**, 289 (1924); **148**, 84 (1925).

oxyd dargestellt werden.¹⁾ Man hat ferner Hafnium durch fraktionierte Fällung der Phosphate aus oxalsaurer Lösung von Zirkonium getrennt.²⁾

Nachweis. Der Hafniumoxydgehalt eines gereinigten Gemisches von Zirkonoxyd und Hafniumoxyd kann durch eine Dichtebestimmung ermittelt werden. Es wird dieser (X) aus der ermittelten Dichte d_{20} des Oxydgemisches, nach der Formel $X = \frac{d - 5,73}{0,0394}$ berechnet, wobei vorausgesetzt ist, daß das Oxydgemisch durch Glühen eines Sulfatgemisches erhalten worden ist.³⁾ Die Analyse einer beliebigen, wohldefinierten Verbindung, am einfachsten die Bestimmung des Ammoniakgehaltes des Hexafluorids ($[\text{NH}_4]_2\text{ZrF}_6$) kann gleichfalls zur Ermittlung des Hafniumgehaltes benützt werden.

Die quantitative Röntgenspektroskopie hat den Vorteil, daß sie eine Hafniumbestimmung von Zirkonpräparaten auch in der Gegenwart von Verunreinigungen zuläßt. Man mengt dem Oxydgemisch z. B. eine bekannte Menge von Cassiopeiumoxyd zu und vergleicht die Intensität der HfL- β_1 - und CpL- β_2 -Linien, woraus sich der unbekannte Hafniumoxydgehalt des Gemisches berechnen läßt.⁴⁾

Die photometrisch bestimmte Intensität der oben erwähnten Hafnium- und Cassiopeiumlinie zeigt Fig. 139. Eine Probe eines Zirkons wurde nach dem Vertreiben der Kieselsäure mit 2,6% Cp_2O_3 vermenget und dann das Röntgenspektrum aufgenommen. Man sieht, daß die Cp-Linie ein wenig schwächer ist als die Hf-Linie. (Die Kupferlinie rührt von der Antikathode her.) Da empirisch festgestellt worden ist, daß man dem ZrO_2 2,6 mal mehr Cp_2O_3 als HfO_2 beizumengen hat, um, bei der angewandten Spannung von 20 KV, eine Cp- β_2 - und eine Hf- β_1 -Linie von der gleichen Intensität zu erhalten, so folgt für den HfO_2 -Gehalt unseres Präparates ein Wert von 0,9%. Wie man sieht, macht sich das Vorhandensein dieser bescheidenen Hafniummenge bei einer Expositionsdauer von kaum einer halben Stunde bereits sehr intensiv bemerkbar.

Ebenso läßt sich der Zirkonoxydgehalt nach Zumengen von Yttriumoxyd und Vergleich der Intensität der ZrL- α_1 - und YL- β_1 -Linien ermitteln.

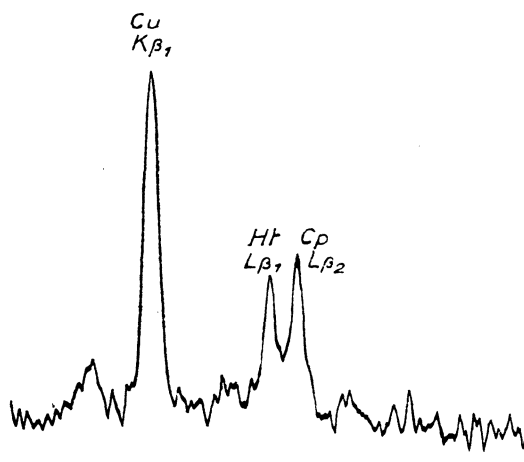


Fig. 139.

¹⁾ G. v. Hevesy u. E. Madsen, Z. f. angew. Chem. **38**, 228 (1925).
²⁾ J. H. de Boer, Z. anorg. Chem. **150**, 210 (1926).
³⁾ G. v. Hevesy u. V. Berglund, Journ. chem. Soc. **125**, 2373 (1924).
⁴⁾ G. v. Hevesy, Kop. Akad. Ber. l. c. — D. Coster u. J. Nishina, Ch. N. **130**, 149 (1925).

Auch die Messung der Intensität der Absorption von Röntgenstrahlen kann zur Ermittlung des Hafniumgehaltes benutzt werden.¹⁾

Eigenschaften. Das Atomgewicht²⁾ beträgt 178,6. Die aus den Gitterdimensionen berechnete Dichte des Metalls ist 11,4; die Gitterdimensionen³⁾ (hexagonale dichteste Kugelpackung): $a = 3,32$, $c = 5,46$, $c/a = 1,64$. Das Atomvolumen ist gleich 15,6, (das des Zirkons 14,2).

Das aus dem Sulfat durch Glühen dargestellte Hafniumoxyd hat die Dichte 9,68. Mol.-Vol. 21,8 (das des ZrO_2 21,5). Die magnetische Suszeptibilität⁴⁾ $X = -0,110 \cdot 10^{-6}$. Der Schmelzpunkt⁵⁾ beträgt 3085° abs. (der des ZrO_2 2960° abs.).

Das Molekularvolumen⁶⁾ des $(NH_4)_3HfF_7$ ist 125,7 (der entsprechenden Zirkonverbindung 123,9). Die molekulare Löslichkeit⁷⁾ der zwei Salze ist bei 20° : 0,588 und 0,551. Der Brechungsexponent n_D der zwei, in Oktaedern kristallisierenden, Verbindungen beträgt 1,426 bzw. 1,433.⁸⁾

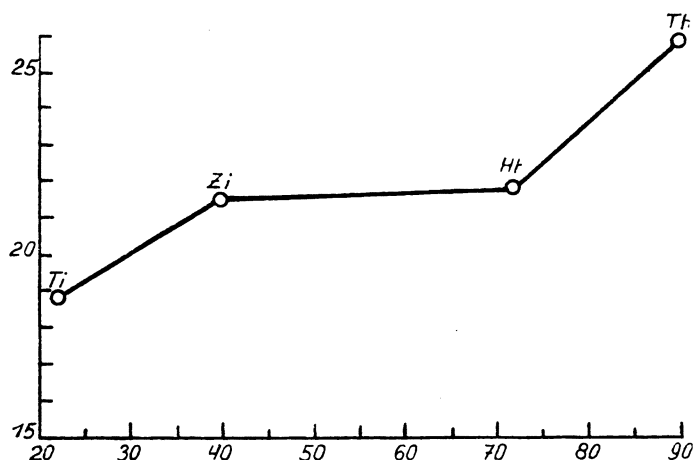


Fig. 140.

Die molekulare Löslichkeit des $(NH_4)_2HfF_6$ ist 1,425 (des Zirkonsalzes 1,050). Für das Kaliumsalz sind die Zahlen 1,426 bzw. 1,433. Brechungsexponent 1,449 bzw. 1,455 (monokline Zwillinge).

Das Hafniumoxychlorid⁹⁾ kristallisiert in tetragonalen Nadeln $n(\omega) = 1,557$; $n(\epsilon) = 1,543$.

¹⁾ R. Glocker u. W. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 369 (1925).

²⁾ O. Hönigschmid u. E. Zintl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 453 (1925).

³⁾ Nach Messungen von W. Noethling u. S. Tolksdorf, Z. f. Kristallogr. **62**, 255 (1925).

⁴⁾ St. Meyer, Phys. Zs. **25**, 51 (1925).

⁵⁾ F. Henning, Die Naturw. **13**, Heft 30 (1925).

⁶⁾ O. Hassel u. H. Mark, Z. f. Phys. **27**, 89 (1924).

⁷⁾ G. v. Hevesy, J. A. Christiansen u. V. Berglund, Z. anorg. Chem. **140**, 165 (1925).

⁸⁾ G. v. Hevesy, Kop. Akad. Ber. I. c. Über das optische Spektrum vgl. H. M. Hansen u. S. Werner, Kop. Akad. Ber. V, Heft 8 (1923). — Über das Röntgenspektrum D. Coster, Phil. Mag. **46**, 486 (1923).

⁹⁾ Über die Löslichkeit dieser Verbindung in Salzsäurelösungen verschiedener Konzentrationen siehe Kop. Akad. Ber. I. c., über die des Hafniumphosphats G. v. Hevesy u. K. Kimura, Z. f. angew. Chem. Heft 36, 1925.

Das Hafniumacetylaceton, $\text{Hf}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, schmilzt bei 193° — 195° , sublimiert bei einem Drucke von 10^{-3} mm bei 80° , sein Mol.-Vol. beträgt 344. (Das Mol.-Vol. des Zr $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ ist gleichfalls 344, das Mol.-Vol. des Th $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4 = 357$.)

In Fig. 140 ist das Molekularvolumen der Oxyde von Titan, Zirkonium, Hafnium und Thorium als Funktion der Ordnungszahl dieser Elemente aufgetragen. Die außerordentlich nahe chemische Verwandtschaft zwischen Hafnium und Zirkon, im Gegensatz zu der zwischen Zirkon und Titan bzw. Hafnium und Thorium, steht im engsten Zusammenhang mit den minimalen Unterschieden, welche die Molekularvolumina korrespondierender Zirkon- und Hafniumverbindungen aufweisen. Die erwähnte nahe chemische Verwandtschaft ist ferner die unmittelbare Folge des Auftretens der, dem Hafnium vorangehenden, 14 seltenen Erden (Ce bis Cp).¹⁾

Der Hafniumgehalt von Zirkonmineralien.²⁾

Die meisten Analysen sind nach der röntgenspektroskopischen Methode ausgeführt. Die Zahlen bedeuten Prozente HfO_2 .

A. Zirkonoxyde.

Baddeleyit (Brasilien)	1,2
Favas (Brasilien)	0,7
Favas [Schale] (Brasilien)	0,5
Favas [Kern] (Brasilien)	0,5

B. Zirkonsilicate.

Brauner Zirkon (Frederiksvärn)	1,0
Rotbrauner Zirkon (Brevik)	1,0
Brauner Zirkon (Rogow Kljintsch).	0,5
Brauner Zirkon (Eganville)	1,2
Grauer Zirkon (Tasmanien)	1,1
Braungrauer Zirkon (Miase)	1,1
Farbloser Zirkon (Kärnthen)	4
Roter Zirkon (Espailly)	1,2
Grüner Zirkon (Vicenza)	0,8
Blauer Zirkon (Siam)	4
Grauer Zirkon (Madagaskar)	0,8
Rotbrauner Zirkon (Ceylon)	2,7
Grauer Zirkon (North Carolina)	4
Rotbrauner Zirkon (Narsarsuk)	0,8
Zirkon aus Monazit (Brasilien)	0,4
Zirkon aus Monazit (Indien)	1,2
Malakon (Hitterö) ³⁾	2,6

¹⁾ V. M. Goldschmidt, Th. Barth u. G. Lunde, Osloer Akad. Ber. Nr. 7 (1925). — G. v. Hevesy, Z. anorg. Chem. **147**, 217; **150**, 68 (1925).

²⁾ Eine vollständige Analyse der verschiedenen Zirkonmineralien findet sich im Bd. III, 1. Abt. 1918, vgl. auch G. v. Hevesy, Kop. Akad. Ber. l. c. S. 18.

³⁾ V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen stellten zuerst den hohen Hafniumgehalt von Malakon und Alvit fest (Norsk Geologisk Tidsskrift **7**, 61 (1923).

Malakon (Madagaskar)	4
Alvite (Kragerö)	4,6
Naegit (Naegi)	3,5
Cyrtolit (Rockport)	17
Thortveitit (Iveland) (Gehalt an ZrO_2 2 ^{0/0})	0,5
Thortveitit (Befanamo) (Gehalt an ZrO_2 1,3 ^{0/0})	1,0

C. Silico-Zirkoniate.

Elpidit (Narsarsuk)	0,2
Katapleit (Grönland)	0,3
Katapleit (Norwegen)	0,3
Brauner Eudialyt (Grönland)	0,2
Roter Eudialyt (Grönland)	0,2
Eudialyt (Kola)	0,1
Eukolit (Barkevik)	0,2
Rosenbuschit (Langesund)	0,3
Wöhlerit (Barkevik)	0,5
Zirkelit (Ceylon)	1
Polymignit (Frederiksvärn)	0,6

Im Thallenit, im Schwestermineral des Thortveitits konnte kein Hafnium nachgewiesen werden.

Der durchschnittlichen Hafniumgehalt der verschiedenen Mineralien ist aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen. Dem Vorschlage von V. M. Goldschmidt entsprechend enthält die eine Gruppe Mineralien, die Produkte einer basischen Restkristallisation sind, während die Produkte einer sauren Restkristallisation der zweiten Gruppe zugeordnet wurden.

Mineralien nephelin-syenitischen Ursprungs. (Produkte basischer Restkristallisation)	$\frac{HfO_2}{ZrO_2}$	Mineralien granitischen Ursprungs. (Produkte saurer Restkristallisation)	$\frac{HfO_2}{ZrO_2}$
Favas	0,007	Malakon	0,07
Katapleit	0,01	Naegit	0,07
Eudialyt	0,01	Alvit	0,1
Elpidit	0,01	Cyrtolit	0,4
Baddeleyit	0,012	Thortveitit	0,5
Rosenbuschit	0,015		
Eukolit	0,02		
Polymignit	0,02		
Wöhlerit	0,03		

Zirkon

0,015 0,04

Man sieht aus der obigen Zusammenstellung,¹⁾ daß ein hohes $\frac{HfO_2}{ZrO_2}$ -Verhältnis nur in Mineralien vorgefunden wird, die Produkte einer sauren Restkristallisation sind.

Im ursprünglichen flüssigen Erdmaterial war ein konstantes $\frac{Hf}{Zr}$ -Ver-

¹⁾ G. v. Hevesy u. V. Thal Jantzen, Ch. N. 130, 167 (1925).

hältnis vorhanden und die zahlreichen geochemischen Vorgänge, die während und nach der Bildung der festen Erdkruste erfolgt sind, haben dieses Verhältnis infolge der sehr großen chemischen Verwandtschaft der zwei Elemente nur verhältnismäßig wenig verändert. Während das ursprüngliche $\frac{\text{HfO}_2}{\text{ZrO}_2}$ -Verhältnis vermutlich gegen 0,03 betrug, vermochten es geochemische Vorgänge in keinem Falle unter 0,005 oder beträchtlich über 1 zu bringen und in den meisten Fällen erlitt das ursprüngliche Verhältnis der zwei Elemente nur eine geringe Veränderung. Der Hafniumgehalt der Lithosphäre dürfte demnach gegen 3% seines Zirkongehaltes betragen und, falls man die Schätzung des Zirkongehaltes der Lithosphäre von Clarke und Washington zugrunde legt, so dürfte sie zu ungefähr $\frac{1}{100.000}$ Teil aus Hafnium bestehen.

Thorium und Uran, denen die Gesteine ihre Radioaktivität verdanken, reichern sich bekanntlich in den sauren Gesteinen an; das erklärt den in vielen Fällen wahrgenommenen Parallelismus zwischen hoher Radioaktivität und hohem $\frac{\text{HfO}_2}{\text{ZrO}_2}$ -Verhältnis,¹⁾ das, wie wir sahen, in sauren Gesteinen in der Regel höher ist als in den basischen. Doch in den Fällen, wo das Thorium frei von Zirkonium kristallisiert ist, wie bei der Bildung von Thorit oder Thorianit, folgte das Hafnium dem ihm viel näher stehenden Zirkonium. In diesen Mineralien konnte kein Hafnium nachgewiesen werden.

Die folgende Tabelle enthält Hafniumgehalt, Radioaktivität, Heliumgehalt einer Reihe von Zirkonen, wobei die drei zuerst genannten Größen von A. Piutti²⁾ bestimmt worden sind.

Piuttis Zirkonsammlung.

Herkunft	Radioaktivität ³⁾	Prozent HfO ₂	Heliumgehalt	Dichte (D _{40°} ¹⁵⁰)
Vesuv	92,6	0,7	15	4,416
Ceylon	53,1	2,7	1	4,048
Henderson Co.	44,9	4,0	3	4,556
Beccarit	25,5	2,1	2	4,206
Connecticut	23,5	1,0	4	4,499
Madagaskar	11,5	0,9	5	4,748
Caldos (Brasilien)	8,3	1,8	10	4,497
Expailly (grün)	6,37	1,1	8	4,219
Grönland	6,11	0,8	9	4,578
Eganville	4,13	1,2	6	4,414
Blevik	3,41	1,0	11	4,562
Miasc	3,16	1,1	12	4,565
Expailly (rot)	2,68	0,7	19	4,609
Diego Suarez.	1,94	0,8	18	4,596
Renfrew	1,02	0,6	7	4,636
Novale	0,74	0,9	13	4,695
Lonedo (gelb)	0,64	0,7	17	4,657
Tasmania	0,51	?	16	4,649
Lonedo (rot)	0,34	0,7	14	4,653
Minas-Gerães (Brasilien).	?	1,0	?	4,626

¹⁾ G. v. Hevesy u. V. Thal Jantzen, Journ. chem. Soc. **123**, 3218 (1923).

²⁾ A. Piutti, Rend. della R. Acad. die Napoli **38**, 1 (1901).

³⁾ Bezogen auf die Aktivität von UO₂ von gleichem Gewichte (1 g), wobei die des letzteren 1000 gesetzt wird.

Druckfehler und Berichtigungen.

- S. 189 Unterschrift der Analyse 13 lies: Bathurit statt Buthurit.
S. 441 Z. 22 lies: H. Fizeau statt B. Fizeau.
S. 517 Z. 12 lies: Fe_2O_3 statt Na_2O .
S. 519 Z. 4 von unten lies: $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ statt $\text{F}_2\text{Al}_2\text{O}_4$.
S. 645 Z. 10 lies: $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ statt $\text{MgAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgFe}_2\text{O}_3$.
S. 647 Z. 9 lies: Zakrzewski statt Zahrzewski.
S. 655 lies bei Zitat 2 ZB. Min. etc. 1922, 569 statt 369.
S. 658 Z. 20 lies: Zinkoferrit statt Zirkoferrit.
S. „ Z. 26 lies: Mn_2O_3 statt Mn_2O .
S. 667 Z. 10 von oben lies: Ferrioxymonohydrat statt Ferrimonohydrat.
S. 765 Unterschrift der Analyse 14 lies: Tula statt Fula.
S. 849 Z. 8 von unten lies: Chem. statt Cem.
S. „ Z. 16 von unten lies: braun statt brann.
S. 850 Z. 8 von unten lies: für 1864 statt 1864.
S. 856 Z. 10 von unten lies: für 1870 statt 1870.
S. „ Z. 8 von unten lies: für 1876 statt 1876.
S. 858 Z. 4 von oben lies: für 1889 statt 1889.
S. 861 Z. 10 von unten lies: für 1880 statt 1880.
S. 862 Z. 23 von oben lies: für 1877 statt 1877.
S. „ Z. 12 von unten lies: für 1888 statt 1888.
S. 864 Z. 14 von oben lies: MnO_2 statt MnO_3 .
S. 869 Unterschrift der An. 54 lies: Giordano statt Giardano.
S. 874 Z. 9 von unten lies: für 1858 statt 1858.
S. 880 Z. 10 von oben lies: für 1882 statt 1882.
S. „ Z. 3 von unten lies: für 1870 statt 1870.
S. 881 Z. 21 von unten lies: für 1870 statt 1870.
S. 893 Z. 23 von oben lies: von statt voe.
S. „ Z. 26 von oben lies: Tephroit statt Tephron.
S. „ Z. 27 von oben lies: rotbraune statt rotbraunit.
S. 899 Z. 5 von unten lies: 1890 statt 1850.
S. 902 Z. 22 von unten lies: für 1875 statt 1875.
S. 905 Z. 10 von oben lies: R_2MnO_5 statt RMnO_5 .
-

Autorenregister.

Die Zahlen beziehen sich auf die Seiten.

Aarnio, B.	759	Antony, U.	353
Abegg, R.	125, 147, 547, 829, 841, 842, 844, 853, 861, 862, 900	Antropoff	351
Abel, E.	90	Arctowski	634
— F. A.	10, 11	Arfvedson, J. A.	1, 847, 855
Abich, E.	399	Argondona	67
— J.	515, 516, 517, 519, 520, 527, 529, 552, 658, 659	Arhel, A. v.	1170
Abt, A.	632, 645	Arnold	571
d'Achiardi, G.	377, 389, 390, 391, 400, 404, 405, 432, 486	Arrents	184
— A.	392	Arrhenius, Sv.	111
Addiks, L.	33, 34, 56, 71	Artini, E.	555
Adler, O.	757	Arzruni, A.	97, 636
Agassiz, L.	74	Aschan, O.	756, 757, 758, 759, 889, 912, 915
Ageno, A.	379, 381, 383, 384	— J.	912
D'Agostini, L.	197	Ascoli, M.	1075
Agraz, J. S.	585	Aston, E.	803
Ahlburg, J.	253, 654, 742, 935	Astruc, A.	916, 917
Aichino, G.	490	Atkinson, El. Allen	537
Aldrick	237	Attwood.	198
Alexander, W. B.	606	Auer v. Welsbach	548, 553, 560
Alexejew, W. F.	575	Auerbach, F.	341, 377, 378, 440, 600, 606
Allaire, H.	423	Aumann, J. H. S.	523
Allen, E. T.	772, 797, 806	Austen, B. W.	114, 211, 331, 449
— O. D.	106, 110, 170, 183	Austin, J. F.	1110
Allmendinger, C. G.	587	— L. 1039, 1144, 1153, 1154, 1158, 1159, 1163, 1165, 1167	
Almkvist, G.	729	Autenrieth, W.	84
Altzéder, F.	71	Averkieff, N.	187, 205, 222, 224, 229, 230, 231
Amagat, E. H.	19, 330	Avery, D.	239
Amberger, C.	115, 358, 1110, 1152, 1160, 1162	Avogadro, A.	376
Amelung	683	Awdejew	189, 192, 196, 198, 511
Aminoff, G.	843, 844, 846, 1162	Ayrton, W. E.	359
Amstet, von	755	B	
Arsандаux, H.	497	Babaneck, F.	680
Anderlini, F.	386, 387, 393	Babs, C. H. L. v.	604
Anderson, O.	69, 670	Baccho, F. v.	41
— P.	1150	Bachmetjeff, P.	359
— Scott	66	Bachran	174
Andrew, J. H.	1148	Badia, G.	69, 70
Andrews, Th.	779, 801, 825, 1038	Bäckström, H.	407, 408, 409, 632
— W.	50	Bädeker, K.	31, 86, 101
Anelli, L.	1094	Bärs, R.	1040
Ångström, K.	23	Baerwald, H.	1096
Anschütz, R.	332	Bäselser, G. P.	155
Antipow, J. A.	298, 543, 605, 815, 817, 820	Bahr	804, 805
		— J. F.	868

- Bailey, G. H. 348, 605, 887
 Baker, Br. 67, 346
 Bakers, H. 80
 Bakhuis-Roozeboom, H. W. 567, 569, 572,
 573, 619, 620, 622
 Balke, C. W. 558, 559
 Balling, C. 177
 Bamberger, K. 1076
 Bancroft, W. D. 103, 1086
 Baragiola, W. J. 13, 1135
 Bardet, J. 168
 Barfoed, C. 349, 350
 Barker, H. C. 1080
 Barlow, W. E. 123
 Barneby, O. L. 835
 Barnel, G. 130
 Barnes 341
 Baron, Th. 376
 Barr, L. 20, 130, 1046
 Barrat, T. 1048, 1141, 1157, 1165
 Barrilet, C. L. 71
 Barschall, H. 134, 337
 Barth, C. 93
 — L. 108
 — Th. 1143, 1173
 Barthouse, J. 959
 Bartlett, E. P. 20, 330
 — L. F. 533
 — S. 1142
 Bartoli, A. 26, 134, 337, 1055
 Barus, C. 117, 121, 130, 138, 142,
 211, 214, 1046
 Barviř, H. L. 13, 60, 126, 249
 Basset, H. 92
 Bassenfosse, A. 63
 Bassler, E. 1037
 Bastin, E. 156
 Batelli, A. 360, 369
 Bates, S. J. 144
 Batz, R. de 280
 Baubigny, H. 546
 Bauer, A. 650
 — M. 292, 295, 440, 472, 477, 482,
 483, 485, 486, 487, 488, 489, 491, 492,
 493, 494, 495, 496, 497, 499, 521, 715
 — O. 833
 Baumann, E. 1151
 Baumé, A. 349
 Baumeister 198
 Baumhauer, H. 589, 596
 Baur, E. 798
 Baurath 417
 Baskerville, Ch. 50, 348
 — G. H. 528
 Bavink, B. 632, 645, 646
 Baxter, G. P. 38, 60, 103, 152
 Bayer 476, 502, 503, 504
 — K. J. 541
 — R. S. 483
 Beaumont, E. de 72
 Bechi, A. 301
 — E. 82, 390, 392, 404, 405, 686,
 898, 899
 Bechtereff, P. 123, 147
 Beck 290
 — C. R. 346
 — L. C. 848, 879
 — R. 77, 252, 496, 685
 Becke, F. 522, 647, 661, 681, 740
 Beckenkamp, J. 645, 646, 808
 Becker, A. 316
 — G. F. 243, 255, 268, 325, 431
 — J. 792, 793
 Beckmann 287
 — B. 36, 1149
 — E. 111, 381
 Becquerel, A. C. 52, 58, 92, 102,
 147, 299
 — E. 33, 130, 468, 476, 1045
 — H. 544, 1100
 — J. 211, 1045, 1078
 Bède, M. E. 25
 Bedson, P. 383
 Beetz, W. 977
 Behn, U. 26, 27, 134, 1055, 1140, 1157
 Behrend, F. 921, 922, 923
 Behrens, H. 16, 53, 175, 1038
 — W. 547
 Beilby, G. T. 40, 148, 203, 1114, 1115
 — H. N. 148
 Beijerinck, F. 85, 86, 94, 105,
 287, 292, 299, 475, 663, 678, 732, 850,
 853, 860, 870
 Beketoff, N. 123, 354
 Le Bel, J. A. 1037, 1038
 Belaiew, N. F. 618
 Belarew, D. 1135
 Bellinger 950, 952
 — J. 932, 933
 Bemmelen, J. M. van 78, 475, 476,
 480, 483, 484, 485, 486, 497, 499, 639,
 667, 678, 679, 717, 718, 720, 721, 723,
 733, 922
 Bencke, A. 762
 Bender, J. 332
 — W. 308, 317
 Benedicks, C. 25, 61, 558, 572, 573,
 616, 617, 618, 777, 790, 791, 1169
 Bennett, C. W. 71
 Bennewitz, K. 1102, 1103
 Benoit, J. R. 138, 214, 1050, 1051,
 1072, 1156
 Berg, G. 259, 655
 — O. 653, 1062, 1089
 Bergdahl, B. 212, 220
 Bergeat, A. 74, 166, 243, 248, 249,
 267, 268, 269, 493, 631, 637, 730, 747,
 908, 948
 Bergemann 511
 — C. 594, 812, 814, 815, 817, 819,
 820
 Berger, E. 40
 Berget, A. 24, 335
 Bergfeld, L. 21, 22, 131, 212
 Berglund, V. 1171, 1172
 Bergmann, C. 583

Bergmann, L. 1129
 — T. J. 31, 83, 765
 — T. O. 685, 688
 Bergner, E. 153, 1145, 1149
 Berliner, A. 1089, 1090, 1091, 1092
 Berndt, G. 340
 Bernini, A. 339
 Bernoulli, A. C. 126, 144, 146, 213, 337
 Berthelot, D. 130, 211
 — M. 48, 49, 118, 122, 124, 153,
 225, 333, 346, 347, 348, 367, 377, 418,
 844, 853, 1092, 1094, 1107, 1126
 Berthier, P. 177, 298, 481, 482, 488, 604,
 855, 863, 867, 873, 879, 892, 897, 986, 1012
 Bertolio, B. 880
 Bertrand, A. 441
 — E. 844, 893
 Berwerth, F. 569, 574, 610, 611, 618,
 620, 624, 625, 626, 833, 971
 Berz, K. C. 655
 Berzelius, J. J. 2, 281, 376, 525, 549,
 578, 585, 611, 640, 811, 813, 815, 819,
 820, 847, 879, 880, 890, 896, 897, 983,
 984, 1012
 Bestelmeyer, A. 1031
 Bettel, W. 356
 Betz, W. 59, 203
 Beutell, A. 43, 233
 Beyer, A. 798
 Beyschlag, F. 242, 248, 249, 263,
 267, 268, 269, 464, 494, 752, 890, 908,
 916, 934, 935, 938, 948, 953, 958
 Bhaduri, Jy. 349
 Bibra 10
 Bichat, E. 1035
 Biddle, H. C. 57, 75, 76, 77, 81
 Biggs, H. F. 1149
 Bigot, A. 504, 505
 Billitzer, J. 61, 357
 Biltz, W. 80, 81, 556
 Birkinbie, J. 926
 Birnbräuner, E. 21, 22, 131, 132, 842
 Bischof, F. 423
 — G. 54, 72, 73, 88, 160, 390
 Bischoff, C. A. 390
 — H. 544
 Blake 178, 300
 — C. W. 106
 — J. C. 117, 118
 — W. P. 258, 298, 576
 Le Blanc, M. 123, 1129
 Blanck, E. 500
 Blair 580, 587, 637
 Blau 1162
 Bleeck, A. W. G. 687, 742
 Bleeckrode, L. 168, 328
 Blomstrand, C. W. 841, 842, 848
 Blondlot, R. 1037
 Blossom 184
 Blum, J. R. 71, 89, 526, 637, 851,
 861, 871, 894, 901
 Blyth, T. R. 19, 20, 291, 488, 489,
 492, 899, 904, 906

Boblique 823
 Del Boca 262
 Bock, A. 56
 — O. 382
 Bode, G. 66, 605
 Bodenstein, M. 1096, 1098
 Bodewig, C. 415
 Bodman, G. 551
 Bodländer, G. 346, 1108, 1109
 Böcking, M. 589, 599, 604, 1004
 Bödeker 83
 Böhm, C. R. 551
 Boeke, H. E. 618, 793
 Börnstee, J. N. 134
 Böttger, D. 157
 — R. 52, 108, 448, 538, 554, 861
 — Th. 73, 91, 155, 716, 874
 Boer, J. H. de 1170, 1171
 Bogdan, P. 379
 Bogdanovich, K. 652, 654
 Bohart, G. S. 665
 Bohlin 615
 Bohr, N. 552
 Du Bois, G. C. 484, 488, 691, 692, 766
 Boisbaudran, Lecoq de 107, 109
 532, 534, 535
 Bokorny, Th. 115
 Bolley, A. P. 154, 155, 392, 864
 Bolton, H. C. 850, 870
 — W. 327, 356
 Bonhorst, C. v. 600
 Bonnard 636
 Bonney, T. G. 803
 Bonsdorff, P. A. v. 125, 355, 475, 476
 Bontscheff 953
 Boom Mesch, M. van der 596
 Booth, J. C. 580, 587
 Borar, D. 349, 350
 Borchers, W. 69, 103
 Borda 1012
 Bordas, A. 443, 449
 Borelius, G. 1079
 Borgström, H. L. 814, 821
 Boričky, E. 589
 Bornemann, F. 1162
 — J. G. 803, 804, 806, 807
 — K. 339, 369
 Bornhardt, W. 642, 680
 Bose, A. 32, 292
 Boudouard, O. 64, 798, 799
 Bourgeois, L. 498, 893, 974
 Bourion, M. F. 558
 Bournon, C. de 610
 Boussingault, J. B. 188, 191, 194,
 195, 196, 197, 198, 590, 598, 600, 636,
 651, 889
 Bouty, E. 111, 339
 Bovard, W. M. 145
 Bowman, H. L. 266
 Brackebusch, L. 856
 Brackett, R. N. 899
 Bradley, W. M. 869, 894
 Brauhäuser, M. 740

- Bragg, W. H. 522
 Braham, Ph. 122
 Braithwaite, J. O. 797
 Brandes, P. 378, 670
 Braun, F. 51, 871
 Brauner, B. 150, 152
 Brauns, R. 81, 293, 440, 441, 453,
 462, 521, 527, 654, 734, 792
 Bredig, G. 115, 117, 349, 351, 357, 922,
 1152, 1160
 Breithaupt, A. . 71, 299, 490, 672, 683,
 720, 852, 854, 855 860, 861, 862, 863,
 872, 897, 1153
 Breuilhs, J. 848, 856, 868
 Brewer, W. H. 599
 Březina, A. 618, 808
 Bridgman, P. W. 218, 330, 1064
 Bringhenti, Pl. 393, 395, 398, 399
 Brinkley, S. R. 595
 Brisson 127, 1012
 Broch 1013
 Brochet, A. 71, 103
 Brocchi, G. B. 405
 Brockner, A. D. 239
 Brögger, W. C. 407, 408, 426, 470,
 471, 475, 511
 Broglie, de 346
 Broniewski, W. 1157, 1158, 1165
 Brown, C. O. 71
 — J. C. 472, 735
 — W. G. 95
 Browne, E. R. 277
 Browning, Ph. E. 110, 536, 541, 546
 Browns, W. G. 56
 Bruce 298
 Brünjes, G. 63
 Bruhns, W. 451, 635, 650, 652
 Brumly, A. H. 273
 Brun, A. 287, 288, 448, 449, 522,
 544, 633, 634, 647
 Brunck, H. 678, 679
 — O. 49, 59, 614, 835, 970, 971, 974
 Bruni, G. 411
 Brunlechner, A. 686, 687, 688, 689, 883
 Brunner 839
 — C. E. 354
 — G. 155
 Brush, G. J. 290, 407, 472, 474, 505,
 527, 529, 605, 659, 765
 Buchanan, J. Y. 209, 210, 884, 885,
 889, 1043
 Buchholz 689
 Buchner, A. H. 343
 — O. 577, 584, 585, 604
 Buckner, G. D. 155, 159
 Buckeisen, Fr. 898
 Büeler, H. 939
 Bücking, H. 411, 423
 Bülow, K. v. 740, 741
 Bürger, O. 581, 582, 590, 597, 598,
 603
 Buff, H. 19
 Bugge, G. 1088
 Bunsen, R. 1, 2, 3, 4, 5, 106, 107,
 108, 109, 133, 169, 540, 836, 861, 885,
 1054, 1132, 1154, 1168, 1169
 Burckhardt 862
 Burfeind 181, 239
 Burger, O. 559
 — Th. 1072
 Burgess, K. G. 12, 21, 131, 1077, 1046,
 1072, 1113, 1133, 1134
 Burkart 196, 275
 — H. J. 808
 Burns, R. M. 1102, 1110, 1112, 1113
 Burrows, H. 103
 Burton, B. S. 585
 — E. F. 282
 Burwell 67
 Busz, K. 300, 485, 487, 491, 497,
 521, 846, 847
 Butler, B. S. 410
 Buttgenbach, H. 432, 883, 905
 Butureau, V. C. 877, 878, 881
 Byström, O. 1056
 Cailletet, L. 334, 339, 1072, 1088, 1092
 Cairls, F. J. 641
 Cairns, F. A. 601, 613
 Calderón, S. 860
 Mc Caleb, J. F. 97
 Callendar, H. L. 20, 336, 341, 1059,
 1060, 1063, 1068
 — R. 130, 152
 Calvert, F. C. 47, 49, 239, 300, 1049
 Campbell, H. D. 7, 609, 610
 — E. D. 51
 — M. R. 432
 Campo, A. del 533, 537
 Campos, Gonzaga de, L. F. 809
 Canaval, R. 249
 Canneri, G. 547
 Carmichael 185
 Carnelly, Th. 45, 46
 Carnot, A. 47, 174, 824
 Caron, A. 41, 445, 513, 514, 530, 649
 Carrara, G. 147
 Carselly, Th. 1046
 Carstanjén, E. 543
 Cartaud, G. 616, 618
 Casaseca 154
 Cassel 174
 Castellani, S. 393, 396, 398
 Castillo 808
 Castro, N. 115
 Cathrein, A. 641, 642, 643, 645
 Catlett, Ch. 190
 Cazeneuve, P. 56, 93
 Mc Cay, Le Roy, W. 1125
 Cayeux, L. 762, 764
 Cazes, E. 558
 Cenac, R. 330
 Cenni, G. 547
 Cermak, P. 342
 Cesàro, G. 299, 300

Chabaneau 1012
 Chabrié, C. 169
 Chancourtois de 809
 Chalmot, de 52
 Chamberlin, R. T. 609
 Chapin, H. C. 155
 Chapman, Chr. 1036
 — W. S. 2, 574, 598
 Chappuis, P. 1063
 Charpentier, L. 177
 Charpy, G. 44, 124
 Chase 424
 Chassevent, A. 115, 117
 Chassy, A. 92
 Chatard, T. M. 641
 Le Chatelier, H. 24, 35, 123, 132,
 152, 211, 502, 725, 842, 853, 892,
 1050, 1060, 1072, 1078, 1114
 Chattaway, F. D. 59
 Chatterij, A. C. 923
 Chaudet 183
 Duc de Chaulnes 292
 Chaumet, A. 441
 Chelius, C. 752, 753, 755, 930, 931
 Chester, A. H. 363, 641
 Cheveneu, C. 1046
 Chevenix 82, 88
 Chevillot 150
 Chevreul 45
 Chikashige, M. 595
 Child, Cl. D. 344
 Chlebnikow, K. Ch. 955, 956, 957, 958
 Chodnew 123
 Cholodny, P. 117
 Chondri 160
 Christensen, O. T. 892, 900
 Christer, V. L. 153, 345
 Christiansen, J. A. 1172
 Christoff, A. 349
 Christoffe 125
 Christomanos 125
 Christy, S. B. 147
 Chroustschoff, Kr. 524
 Chuard, E. 95
 Church, A. H. 98, 99, 193, 195, 366,
 884, 888
 Chwolson, O. 33
 Cintolesi, F. 47, 49
 Clark, D. 574, 576
 — T. 801
 — W. S. 576, 590
 Clarke, F. W. 3, 107, 190, 191, 192,
 193, 195, 290, 292, 431, 434, 494, 641,
 914, 965, 973, 1012
 Classen, A. 49, 355, 535, 540, 547,
 831, 832, 833, 836
 — Ed. 172, 176
 Claudet, F. 196
 Claus, C. 983, 985, 1005
 Clausbruch 865
 Clay, J. 216, 1050, 1051, 1063, 1067
 Clement, J. K. 21, 54, 131, 211
 Cleve, P. T. 426, 554, 559

Des Cloizeaux, A. 296, 300, 374, 404,
 405, 423, 441, 450, 468, 475, 521,
 850, 854
 Cloud 1012
 Coblentz, W. C. 145, 849, 1155, 1163
 Cobley, Th. H. 67
 Coehn, A. 343, 358
 Cohen, E. 11, 68, 69, 118, 187, 189,
 190, 267, 273, 575, 576, 577, 579, 581,
 582, 585, 587, 589, 590, 591, 593, 594,
 597, 598, 601, 602, 603, 604, 605, 606,
 607, 609, 613, 615, 618, 619, 690, 736,
 770, 772, 777, 809, 810, 811, 812, 813,
 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821,
 822, 823, 824, 825, 826, 1132, 1160,
 1166, 1168, 1170
 — T. 734
 Cohn, H. A. 68
 — E. 1079, 1143
 — P. 139, 1073, 1074, 1075
 Cola, G. J. A. 6
 Collardeau, E. 334, 1072, 1088, 1094
 Collet 287, 285
 — L. W. 658
 Colie, J. N. 345
 Collier, P. 10, 1003
 Collins, E. 37, 144
 — J. H. 162, 167
 — W. H. 518
 Colomba, L. 252
 Colonetti, G. 20
 Colson, R. 1130
 Commaille 70
 Coninck, de 100
 Connor 200
 — M. F. 438
 Consay, J. T. 1120
 Conti, Fürst P. Ginori 393
 Cook Gates, F. 1030
 Cooke, J. P. 1114
 — St. 355
 Coote, A. H. 48, 349
 Copaux, H. 876
 Corbino, O. M. 1057, 1058, 1062
 Cordier 367
 — V. v. 124
 Cornu, F. 77, 93, 483, 668, 682, 720,
 740, 846, 863, 871
 Cornwall, H. B. 533, 537
 Cossa, D. 1, 107, 170, 286, 287, 294,
 389, 544
 Costanzo 1145
 Coster, D. 548, 1070, 1171, 1172
 Cotta, B. 72
 Cotton, 180
 Cottrel, F. G. 348
 Coudres, Th. des 342
 Cowap, M. D. 1170
 Mc Cownell, G. R. 200, 201
 Cowper-Coles 1136
 Cowper, R. 124
 Mc Coy, H. N. 332

- Crafts, J. M. 332, 346
 Cramer, S. W. 583
 Craven Ball, W. 171
 Crawford 631
 Mc Creath, A. S. 690, 875
 Credner, F. 17, 32, 33, 208, 217
 — H. 894
 Crichton Mitchell, A. 22
 Crombie, J. N. 734
 Crommelin, C. A. 1067
 Crook, F. 613
 Crookes, W. 542, 544, 546, 547, 555,
 1158, 1159, 1167
 Crosby 236
 Crosnier 196
 Cross, W. 259, 464
 Crossiey, A. W. 144
 Csisko, J. 965
 Cumenge, E. 67, 232
 Cundall, J. Tudor 300, 301
 Curie, J. 307, 309, 320, 422
 —, P. 307, 309, 320, 1029, 1141
 Curry, B. L. 21
 Curtius, Th. 59
 Cusak, R. 87, 299
 Cushmann, A. S. 546
 Cuthbertson, C. 344
 Cuttica, V. 547
 Czermak, P. 37

Dacret 189, 195
 Dafert, F. W. 333
 Dagostino, N. 1076
 Dahr, N. R. 923, 1089
 Daintree, R. 245, 274,
 Dale, N. C. 965
 Dammer, B. 501, 1136, 1154
 Damour, A. 83, 177, 286, 425, 426,
 464, 467, 468, 511, 527, 556, 589, 600,
 657, 663, 774, 777, 897
 Dana, A. G. 527, 529
 — E. S. 300, 482, 655, 662, 663,
 684, 686, 845, 851, 852, 853, 902, 976
 — J. D. 10, 189, 190, 191, 193, 195,
 290, 293, 296, 298, 365, 406, 411, 412,
 418, 424, 659, 663, 857, 883, 891, 1144
 Daneel, H. 71, 122
 Danesi, A. 399
 Daniell, J. F. 20, 130, 211, 371, 1049
 Dannecker, C. 209, 1044, 1046, 1138
 Darapski, L. 365, 372
 Dauber, H. 159
 Daubrée, G. A. 287, 299, 530, 618,
 634, 756, 769, 775, 777, 781, 784, 808,
 817, 823, 825, 893
 Davey, Wh. P. 1143
 David 65
 Davies 718
 — A. C. 1103
 Davison, J. M. 580, 586, 589, 594, 596,
 607, 611, 622
 Davy, H. 3, 4, 1128
 — J. 94

 Dawnecker, C. 20
 Day, A. L. 21, 130, 131, 132, 146, 211,
 218, 1064, 1050, 1051, 1064, 1083,
 1139, 1142, 1157, 1165
 — D. T. 857
 Debieerne, A. 309
 Debray, H. 44, 89, 111, 131, 170, 221,
 288, 446, 447, 650, 861, 893, 983, 986,
 990, 997, 1003, 1004, 1005, 1046, 1127,
 1137, 1151, 1153, 1154, 1161, 1163,
 1165, 1168, 1170
 Debye, P. 1066
 Dechen, H. v. 848
 Deckert, A. 1072
 Deffner, C. 745
 Degenhardt, F. C. 525, 530
 Dehne 371
 Deiß, E. 833
 Dejean, E. 21, 87
 Dekalb, C. 261
 Delachanal, B. 1087
 Delépine, M. 1123, 1124
 Delesse, A. 856
 Deligny 68
 Delkeskamp, R. 752, 931, 932, 934
 Dellinger, J. H. 35
 Demarçay, F. 553
 Demaret, L. 71, 926, 958
 Dennis, L. W. 541
 Deplace 67
 Derby, O. A. 259, 260, 653, 777, 809,
 810, 811, 821, 960
 Desains 1020
 Despretz, C. 22
 Dessaignes 100
 Deussen, E. 507
 Deventer, van 50, 348
 Devereux, W. B. 274, 275, 277
 Deville, Ch. St. Claire. 386, 440
 Deville, H. St. Claire 122, 131, 288,
 445, 481, 513, 514, 530, 634, 649, 650,
 656, 842, 861, 893, 983, 986, 987, 990,
 997, 1003, 1004, 1005, 1045, 1046, 1127,
 1137, 1151, 1154, 1161, 1163, 1165,
 1168, 1170
 Dewar, J. 27, 29, 35, 36, 138, 145,
 146, 214, 218, 328, 329, 339, 1059,
 1060, 1063, 1064, 1072, 1079, 1140,
 1142, 1143, 1147, 1157, 1161, 1164, 1169
 Dewey, F. P. 66, 221
 Dewy 180
 Dick, A. 41
 Dickerson, G. J. 658, 659
 Dikmann 602
 Dickson, H. 214
 Didag 197
 Dieffenbach, Fr. 688, 754
 Dieulafait, L. 80, 889
 Dieseldorff, A. 84, 959
 Diesselhorst, H. 23, 29, 36, 133, 138,
 146, 212, 215, 218, 1048, 1064, 1077,
 1137, 1140, 1141, 1157, 1165
 Dietz 173

Dietz, R.	981, 1013, 1038, 1137, 1163	Duter, E.	345
Dijk, G. von	144	Dyk, van	659
Diller, J. S.	257, 258	Dykes, R.	229
Ditte, A.	52, 122, 349, 377, 378	E	
Dittler, E.	481, 482, 495, 522, 584, 613, 829, 965	Eakins, L. G.	464, 581, 583, 586, 588, 593, 597, 865
Dittmar	885	Eakle, A. S.	414, 689
— W.	1129	Eastman, E. D.	362, 370
Dittrich, M.	280, 575, 592, 613, 630, 631, 774, 780, 794, 829, 838	Ebell, P.	893
Ditz, H.	52	Eberhard, G.	554, 556
Divers, E.	121, 349	— W.	603
Döbereiner, J. W.	51, 876, 1104	Ebler, E.	173, 308, 317, 355 410, 425
Döll, E.	249, 736	Ebelmen, J. J.	287, 446, 513, 522, 523, 524, 525, 530, 649, 842, 871, 873, 974
Doelter, C.	282, 283, 292, 347, 373, 374, 435, 441, 442, 443, 444, 453, 482, 489, 490, 492, 495, 521, 522, 523, 524, 629, 633, 635, 639, 647, 648, 651, 658, 679, 826, 827, 893, 901	Eckermann, H. v.	518
Döring	180	Eder, J. M.	2, 7, 93, 545
Doerinckel, Fr.	842	Edgar, E. C.	1147
Doetsch, K.	950, 951, 952	Edler, J.	360
Dolezalek, F.	347	Egger, L.	357
Domeyko, J.	10, 75, 189, 191, 192, 195, 365, 366, 372, 473, 510, 512, 513, 579, 584, 671, 672, 813, 815, 817, 820, 856, 862	Egleston, T.	274, 276, 277
Domger, W.	957	Egli, J.	68, 69
Don, J. R.	262, 263, 265	Ehrenberg, Ch. G.	203, 756
— J.	970	Ehrenhaft, F.	63, 282
Donath, E.	52, 702	Ehrhardt, O.	1059
Donau	175	Ehrlich, L.	535
Dondelinger	760	Ehrmann, E.	93
Donnan, F. G.	87, 150	Eichleiter, C. F.	694, 695, 701
Dony-Hénault, O.	89	Eichwald, S. E.	426
Dorsey, H. G.	1051	Einecke, G.	702, 741, 742, 744, 745
Doss, Br.	636, 655	Eissler	66
Douglas, J. A.	66, 79	Eitel, W.	791, 792, 795, 797, 799, 800
Drake, Fr.	859	Elderhorst, W.	899
Drapier, M.	49	Elfresh, W. E. Mc	1148
Drossbach, G. P.	553	Ellis, D.	757
Drown, T. M.	688	Ellsworth, H. V.	575
Drude, P.	5, 343, 1017, 1020	Elsner	447, 448
Dubois, R.	278	Elster, J.	7
Ducloux, E. H.	597	Emerson, W. H.	440
Dudley, W. L.	123, 1125	Emich, F.	40, 89, 175, 1160
Dürr, L.	736	Emmons, S. F.	865
Duflos, A.	579, 601, 862	— W. H.	921
Dufour, H.	338	Emmerling, O.	153
Dufrénoy, P. A.	465, 481, 669	Emmerson, V. B.	736
Duhamel du Monceau	3	Endell, K.	1129
Dulong, P. L.	51	Engel, R.	48
Dumas, J. B.	150, 288, 389	Engelbach, Th.	47, 107
Duncan	52	Engelhardt, E.	458
Dunlop	19, 20	Engle, E. W.	559
Dunn, E. J.	265	Engler, C.	1125
Dunnington, F. P.	922	Erdmann, A.	516, 519
Duparc, L.	185, 979, 983, 990, 993, 994, 1000, 1001, 1002, 1005, 1010, 1011	— H.	38, 96, 103, 111, 194, 347, 804
Dupont, E.	288, 299, 974	— O. L.	107, 108, 110
Dupouy, G.	848, 860, 867	Erhard, Th.	114, 130, 211, 1046
Durham	237, 240	Erlenmeyer, E.	102
Durocher, F.	80, 165, 166, 168, 649	Escher von der Linth, A.	939
		Escot	181
		Étard, E.	379
		Ettisch, M.	1144
		Eucken, A.	1089
		Eustis, W. C.	472
		Evans, N. N.	511

- Evans, J. W. 960
 Everhart, E. 596
 Evreinoff, v. 897
 Even, D. 1158
 Ewing, J. A. 570
 Exner 176
 — F. 109, 170, 534, 539, 545
 Eydmann, E. 121, 127, 129, 147,
 156, 158, 159, 160, 163, 164, 167, 168
 Eyer mann, J. 687, 766

F
 Faas, A. 957
 Fabry, Ch. 144
 Fach, B. 496, 747
 Fahrenheit, G. D. 127
 Fahrenheit, J. 575, 576, 579, 583,
 584, 587, 588, 589, 590, 592, 593, 595,
 597, 599, 600, 603, 605, 606, 812, 814,
 815, 816, 819, 820
 Fairley, T. J. 1121
 Faist 4
 Fajans, C. 309, 553
 Falk, M. J. 177
 Faraday, F. 646
 — M. 147, 281, 282, 333, 338, 1012
 Farrières 974
 Farrington, O. C. 610, 618
 Faust, O. 17, 18
 Favre, P. A. 1092, 1094
 Fay, J. W. 354
 Faye, A. 823
 Fedorow, E. v. 232, 637
 Feen, F. van der 734
 Fegraeus, F. 883
 Fehlmann, F. 941
 Feigl, F. 970
 Feit, W. 406, 417, 418
 Fellenberg, E. v. 96
 Fellinger, R. 443, 312
 Feodossiew 957
 Fermor, L. L. 472, 477, 477, 853, 859,
 862, 864, 865, 866, 868, 870, 873, 881,
 899, 900, 901, 903, 904, 905, 906, 907, 958
 Fernecke, G. 57
 Féry, Ch. 21, 51, 1020, 1025, 1046
 Feußner, K. 35
 Feytis, E. 892
 Field, F. 10, 168, 874
 Fikentscher, J. 577, 636
 Filiberto, S. 399
 Fink, E. 1145
 Finke, W. 1141, 1157, 1166
 Finkelstein, L. 612
 Finkener, R. 509, 640
 Firket, A. 300
 Firnhaber, C. 378
 Firth, J. B. 1147, 1148
 Fischer 176
 — A. 355
 — C. 601, 607
 — F. 70, 1148
 — H. W. 481, 639, 717, 721, 723, 725
 — N. W. 354, 579, 614, 811, 819

 Fischer, W. 1152
 Fischmann, E. 142, 143, 156, 157
 Fisher, D. 587
 Fitzpatrick, J. J. 11
 — T. C. 138
 — T. L. 29
 Fizeau, H. 5, 24, 85, 132, 212, 213,
 287, 299, 441, 632, 1049, 1050, 1053,
 1140, 1156, 1161, 1164, 1169
 Flawcitt, Cl. 853, 859
 Fleck, H. 45
 Fleischer, R. 1069
 Fleißner, H. 792
 Fleming, J. A. 29, 35, 36, 138, 145,
 146, 214, 218, 339, 1059, 1060, 1064,
 1072, 1079, 1142, 1143
 Fletcher, L. 95, 577, 580, 586,
 589, 593, 594, 595, 601, 607, 610, 808
 Fleussner, O. 1067, 1068
 Flight, W. 192, 365, 366, 537,
 598, 609, 813, 819, 893
 Flink, G. 408, 657, 843,
 845, 847, 851, 852, 890, 896, 898, 900
 Florence, W. 299, 306, 522, 635,
 810, 811, 819, 821
 Flug, A. 765
 Fluhr, R. 711
 Foerster, F. 56, 60, 61, 71, 92
 Försterling, K. 15, 126, 204, 631,
 1019, 1136, 1155
 Foote, M. M. 733, 816
 — H. W. 901, 1028
 Forbes, D. 10, 75, 188, 189,
 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 432
 — G. Shenon 356, 359, 360
 Forchhammer, O. W. 80, 770
 Ford, W. E. 841, 869, 894, 902, 903
 Forest, Mac Arthur 239
 Forjaz, A. Pereira 612
 Formenti, C. 488, 489, 490
 Forsythe, W. E. 1139
 Foss, A. 99
 Foster, H. S. 49
 — J. W. 72, 74
 Foullon, H. Baron v. 693
 Fouqué, F. 288, 299, 386, 405,
 446, 447, 448, 450, 468, 523, 635, 650
 Fournier 181, 184
 Fowler, G. J. 348
 Fraas, O. 745
 Fraenkel, W. 569, 570, 571, 572,
 618, 620, 774
 Franke, E. 964
 — Br. 849, 850
 Frankland, E. 103
 Franklin, E. C. 123
 Franz, R. 1049
 Fraunhofer 5
 Fréedericksz, V. 15, 126, 149, 204,
 1019, 1155
 Freise, F. 231, 232
 Frémy, E. 441, 443, 444, 445,
 447, 451, 452, 454, 455, 533, 827, 1104

Frenzel, A.	635, 873, 874, 976
Fresenius, C. R.	876
Freson	926
Freudenberg, W.	171
Friedel, C.	290, 293, 422, 451, 664, 665
— G.	468, 469, 635, 649
Friedheim, C.	122, 613
Friedrich, K.	124, 162, 163
— H.	792
— W.	1037
Friedländer, Im.	451
Fritsch, K. v.	72
Fritz, W.	960
Fritzsche, J. G.	683
Fröhlich, O.	67
Frohnmayer, W.	1172
Fromm, O.	59
Fuchs, W. C.	159
— J.	640
— J. N.	865
Fyfe	290
Gadolín, J.	549
Gäbert, C.	701
Gaede, W.	1057, 1058
Gagel, C.	639
Gallagher, F. A.	117
Gallo, G.	547
Gans, R.	438, 439
Garavini, O.	395
Garnier, J.	52, 823
Garret, H.	580, 587
Gastone, L.	399
Gates, S. F.	1148
Gaub, F.	763
Gaubert, P.	521
Gaud	56, 93
Gaudin, A.	445, 446, 448
Gaugain, J. M.	342
Gautier, H.	44, 124
— A.	197, 354, 389
Gay-Lussac, M.	156, 634, 638
Gazzeri, G.	391
Geer, G. de	883
— W.	541
Gehlen	51, 806
Geibel, W.	1133, 1139, 1152
Geinitz, E.	594
Geisenberger	68
Geist	419
Geitel, H.	7
Gejer, P.	653
Genth, F. A.	274, 275, 291, 458, 459, 460, 477, 527, 528, 529, 531, 582, 585, 596, 602, 605, 644, 684, 689, 772, 817, 820
— jr.	460
Gercke	824
Gerhardt, C.	347
Gersten, E.	892
Gerum, J.	1153
Gevecke, H.	33, 34
Mc Ghie, T. B.	976

Gibbons, J. R.	491
Gibson	268
— J.	884, 889
Giesecke, C. L.	76, 770
Gilbert, J. H.	397
— R.	110
Gillet, C.	883, 905
Ginsburg, J.	955
Gintl, W.	454
Giolitti, F.	615
Girard	90, 183
— J.	47
Gisevius	178
Giurgea, E.	58
Gladstone, J. H.	56, 162, 473, 1122
Glaessner, A.	798
Glaser, F.	27, 312, 323, 333, 354, 1127
Glaser, E.	876
Glauser	941
Glinka, S.	846
Glocker, E. F.	669
— R.	1172
Gmehling	66
Gmelin, L.	517, 520, 847, 855, 863
Göbel, M. A.	575
Godeffroy, R.	170
Goecke, O.	212, 1046, 1156
Göckel, H.	331
Görz	184
Göttig, E.	925, 926, 928, 929
Götz, H.	31
Goldbaum, J. S.	171
Goldschlag, M.	1, 5, 687, 720, 735
Goldschmidt, H.	1116
— Th.	103, 446, 449, 522
— K.	379
— V. M.	653, 965, 1143, 1173
— V.	890
Goldstein, E.	1109, 1114
Gonder, L.	1035
Gontermann, W.	573
Gooch, F. A.	110, 506
Goodwin, J. M.	717
Gorce, P. de la	144
Gorceix, A.	259, 386, 472
Gorgeu, A.	300, 651, 661, 662, 842, 848, 849, 851, 853, 854, 858, 861, 864, 870, 871, 880, 891, 892, 893, 894, 899, 900
Gottlob, O.	1125
M'Gowan, G.	884, 885
Gowland, W.	11
Goyder	181
Gräbe, C.	678, 679
Gräger, N.	155, 156
Graham, R. P. D.	460, 922, 1105
— Th.	38, 150, 153, 220, 227, 609, 1089, 1090, 1091, 1139, 1147, 1149
Gramont, A. de	423, 543, 633
Grandeau, M. L.	106, 108
Grandjean, F.	351, 932
— Th	637

- Granger, A. 153
 Grant, U. S. 74, 258
 Grattarola, G. 637
 Gray, J. H. . . . 19, 20, 23, 24, 133,
 212, 1048
 Greenwood, H. C. 131
 Gregory, J. W. 156, 267, 272
 Greim, G. 300
 Greve 167
 Grevingk, C. 95, 808
 Griffith, E. 27, 136
 — E. H. 27, 136, 332, 1060
 Grimm 946
 — C 142, 143
 Griveau 239
 Gröger, M. 87, 88
 — N. 803
 Gross, C. 878
 Grosse, A. F. 666
 Grosse, P. 298
 Großmann, D. 702
 — H. 382, 969, 973, 974
 Groth, P. 296, 401, 406, 407
 409, 411, 412, 413, 414, 418, 419, 425,
 426, 427, 449, 466, 474, 550, 551, 733,
 843, 847, 849, 870, 892, 893, 900, 902,
 966, 974
 Grubenmann, U. 462
 Grünh, A. 520
 Grüneisen, E. . . . 19, 20, 23, 24, 25,
 29, 132, 136, 148, 149, 210, 213, 1041,
 1042, 1043, 1044, 1052, 1056, 1057,
 1058, 1065, 1066, 1067, 1137, 1138,
 1139, 1155, 1163, 1164
 Grünhut 90
 Grünwald 695
 Grunmach, L. . . . 139, 335, 336, 339,
 1076
 Gümbel, C. W. von . . . 665, 669, 688,
 865, 884, 889
 Günther, P. 1102, 1103
 Guerreau 177
 Guerout, A. 51, 90
 Gürtler, L. 1077
 Guertler, W. . . . 361, 383, 562, 563,
 564, 565, 618, 621
 Guggenheimer, S. 1150
 Guillaume 565
 Guiscardi 630
 Guldberg, C. M. 1140
 Guntz, M. 92
 Gurlt 162
 Gutbier, A. 61, 115, 178, 357,
 358, 1100, 1101, 1159, 1163, 1166,
 1167, 1168, 1169
 Guthe, K. E. 144
 Guthrie, F. 381
 Gutzkow 156
 Guye, C. E. 20, 149, 1045, 1138
 Guyton de Morveau . . . 20, 130, 211
Haber, F. 69, 71, 1128, 1132, 1162
 Hackspill 1157, 1158, 1165
 Hackl, O. 694, 695
 Hadding, H. 552
 Haeger 671
 Hämmerle, V. 650
 Haeussermann 48
 Haga, H. 847
 Hagen, E. 14, 15, 126, 203, 204, 1018,
 1019, 1022, 1023, 1026, 1048, 1061
 Hagenacker, J. 127, 150, 151, 152, 153
 Haglund, G. 518
 Hahn 931
 — D. 441
 — O. 325
 Haidinger, W. 104, 159, 606, 814,
 845, 847, 1144
 Haitinger, L. 314
 Halbach 603
 Haldat 634
 Hale, A. J. 49
 Hall, A. v. 504
 — E. J. 177
 Halla, F. 1148
 Halledauer, E. 612
 Halske 69
 Hallwachs, W. 1020, 1021, 1022
 Hamburger, L. 1040
 Hammerbacher, Fr. v. 107, 544
 Hampe, W. 13, 38, 41, 53, 60, 93, 448
 Hankel, G. 292
 Hanks 198, 365
 Hannay, J. B. 237, 239, 854
 Hanriot 116, 117, 187
 Hanseman, G. 22
 Hansen, Chr. J. 131
 — H. M. 1172
 Hanson, D. 624
 — H. E. 624
 Happel, H. 332
 Harbeck, E. 1095, 1111, 1152
 Hardin, W. L. 155
 Harding, Earl A. 1088
 Hardy, A. C. 1023
 Hare 1154
 Harker, J. A. 1046, 1063
 Harpf, A. 353
 Hartley, E. G. J. 107
 — H. 220
 — N. M. 217
 — W. N. 533, 543, 644, 716
 Hartmann, W. 63, 351
 Haschek, E. 109, 170, 534, 539, 545
 Hassel, O. 1172
 Hasslinger, S. 647
 Hatch, J. 253, 267, 269
 Hatle, E. 690, 740
 Hatschek, E. 227, 229, 246, 247, 264,
 281, 282
 Hauck 67
 Hauenschild, W. 294
 Hauer, C. v. 472, 635, 650, 683, 685,
 690, 893
 Haughton 688
 Haupt 67

Haushofer, K. 2, 6, 377
 Hausmann, J. F. L. 85, 96, 159, 300,
 689, 804, 805
 — K. 482, 636, 651, 708
 Hautefeuille, P. 10, 153, 377, 446,
 449, 513, 1115, 1146
 Häuy, R. J. 806, 872
 Havas, B. 841
 Hawkins, J. H. 491
 Hawley, F. 606
 Hayden, H. H. 489
 Hayes 99
 — A. A. 591
 — C. W. 47, 298, 485, 486, 488, 489,
 490, 491, 494
 Head, C. J. 959
 — W. 153
 Heald, W. 1100
 Healy, F. G. 240
 Heard 67
 Hebberling, M. 546
 Hechler, W. 339
 Hecht, H. 100
 Hector, J. 802
 Heddle, F. 196, 290, 631, 641,
 669, 670, 672, 685, 687, 765, 802
 Hedström, H. 528
 Heen, de 335
 Heffelmann 102, 691, 766
 Heiberg, M. E. 547
 Heim, A. 939
 Heimann 45
 Heimbürg, F. 1149
 Heimrod, G. H. 37
 — G. W. 144
 Heintz, H. 423
 — W. 109
 Helder mann, W. D. 11
 Helmhacker, R. 740
 Helmholtz, H. v. 343, 1088, 1132
 Hempel, W. 861
 Hemptinne, A. v. 1095, 1096, 1111,
 1112, 1151
 Henatsch, W. 484, 485, 486, 490
 Henckel 160
 Hendersen 67
 Hendersson, G. G. 40, 1114, 1115
 Hendrixson, W. S. 122
 Henning, F. 24, 132, 332, 1023,
 1028, 1029, 1039, 1046, 1051, 1063,
 1064, 1067, 1068, 1139, 1144, 1153,
 1154, 1159, 1163, 1165, 1167, 1172
 Henri 189
 Henrich, J. 313, 358
 Henrici, F. C. 85, 1078
 Henriot, E. 7
 — M. 221, 224
 Henry, V. 193, 194, 362
 Henz, F. 973
 Heraeus, H. 129, 1058
 — W. C. 1124, 1126, 1127, 1133
 Herapat, W. 306, 544
 Heresa, J. 950, 952

Hering 71
 Hermann, K. 444
 — R. 290, 295, 466, 473, 474, 669,
 692, 766, 892, 900
 Herrmann, H. R. 637
 Hersey, O. H. 256, 257
 Herter 868
 Hertz, H. 333
 Herz, W. 378
 Hesehus, N. 1149
 Hess, Fr. L. 464
 — G. 417
 — V. F. 314
 Hessenberg 289
 Heteren, J. W. v. 118, 187
 Heuse, W. 1028, 1052, 1068
 Hevesy, G. v. 120, 146, 311, 548,
 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175
 Hewett, D. J. 963
 Hewitt 237
 Heycock, C. T. 21, 114, 130, 152, 211
 Heydecke 288
 Heyden, v. 300, 357
 Heydenreich, K. 41, 42
 Heyer, R. 367
 Heyl 871
 Heym, W. 237
 Heymann, H. 861
 Heyn, E. 16, 21, 39
 Hicks, J. F. G. 553
 Hidden, W. E. 528, 529
 Hiendlmaier, H. 1129
 Hiki, T. 595
 Hildebrand, J. H. 356, 362, 370
 — O. 575, 580, 584, 585, 593, 596,
 597, 604, 606
 Hildebrandt, G. Fr. 350
 Hilgenstock 631
 Hilger, A. 663
 Hill, B. F. 327
 Hille 327
 Hillebrand, W. F. 183, 373, 486, 487,
 509, 510, 904, 1128, 1135
 Hiller 56
 — C. 595
 Hilpert, S. 655, 665, 798
 Himmelbauer, A. 451, 455, 522
 Hinden, D. 940
 Hintze, C. 99, 190, 197, 198, 296,
 326, 327, 367, 418, 448, 528, 630, 647,
 669, 683, 715, 854, 857
 Hirsch, C. 552
 Hirschberg 864
 Hirschi, A. 340
 — H. 253, 254
 Hirtz, H. 1170
 Hirzel 125
 Hise, C. R. van 458, 470, 477, 480,
 529, 637, 649
 Hisinger, W. 549
 Hittorf, W. 60, 167
 Hixon 65
 Hjorstdahl, Th. 113, 415

- Hlasiwetz, H. 93, 525
 Hlawatsch, C. 513, 821, 823, 893
 Hobbs, E. W. 1072
 — W. H. 848
 Hochstetter, F. 295, 636
 Hodgkinson, W. R. E. 48, 52, 349,
 1115, 1116
 Höfer, F. 376, 396
 Högbohm, A. G. 652, 653
 Hönigschmid, O. 449, 611, 1172
 Hoepfner, C. 67, 69
 Hörig, H. 147, 342
 Hörnes, M. 198
 Hofer, H. 552
 Hoff, J. H. vant'. 379, 401, 402, 404,
 406, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417,
 418, 424, 431, 433, 1088, 1107
 Hoffmann 277
 — E. 1139
 — Fr. 350
 — G. C. 663, 773, 803, 806
 — L. 761, 762
 — M. K. 358
 Hofmann, A. 193
 — A. W. 107
 — K. A. 559, 1035, 1129
 Hofmeister, G. 61
 Hohenegger, C. 1152, 1153
 Hoitsema, C. 1088, 1146, 1147
 Holborn, L. 21, 130, 132, 146, 211,
 218, 1023, 1026, 1039, 1046, 1050,
 1051, 1063, 1064, 1065, 1077, 1078,
 1083, 1109, 1110, 1139, 1141, 1142,
 1144, 1153, 1154, 1156, 1157, 1158,
 1159, 1163, 1165, 1167
 Holf 69
 Holger, P. A. von 574, 585, 589, 590
 Holgerson, S. 1152
 Holland, T. H. 485, 486, 488, 489,
 492, 958
 Hollmann 753
 Holmann 20
 — S. W. 130, 1046
 Holmberg, O. 559
 Holmes, A. 310
 — R. M. 1149
 — W. B. 499
 Holt, A. 1147, 1148
 Holtz 413
 — H. C. 983, 990, 993, 1000, 1001, 1002
 — W. 56
 Holzmann 127
 — M. 35
 Homberg, W. 376
 Hommel, W. 1086
 Honda, K. 147, 338, 1141, 1157,
 1166, 1169
 Hooslef, H. 823
 Hoover, H. C. 264, 265
 Hopkins, B. S. 559
 — T. C. 684, 685, 689, 690
 Hopkinson, J. 615
 Hoppe-Seyler, F. 537, 539, 1151
 Horn 235
 Hornig, E. 883
 Hornstein, F. 647, 792
 Horton, F. 100, 101, 1103
 Hoskins 588, 591, 593, 598, 599, 607
 Hostetter, J. C. 797, 1130
 Hotkiss 275
 Hotter, E. 376
 Hotz, W. 252, 939
 Houllevigue L. 120, 158
 Hovey, E. O. 590
 How, H. 414, 848, 856
 Howard, E. 610
 Howe 239
 — J. L. 609, 610
 Hoyer 950, 952
 Hrdecky, K. 1162
 Hünefeld 371
 Hüttner, C. 1117, 1118, 1119, 1120,
 1121, 1166
 Hugel, E. 658
 Hughes, J. S. 157
 Hulburt, O. 1136
 Hulet, G. A. 145, 155, 159, 356
 Hull, A. W. 541, 616, 1143, 1158,
 1162, 1166, 1169
 Hummel, K. 936, 937
 Humpidge, T. S. 1072
 Hunt, F. S. 598
 — St. T. 66, 68, 591, 811
 Huntington, O. W. 22, 56, 588, 602
 Hunton 90
 Hussak, E. 77, 258, 464, 635, 653,
 654, 821, 893, 960
 Hutchings, W. M. 161
 Hutchins, C. 9
 Hutchinson, A. 301
 Huysse, A. C. 109, 539
 Hyde, E. P. 1139
 gelström, L. J. 289, 291, 544, 657,
 665, 843, 845, 880, 891, 898, 948
 Ihle, H. 138, 214
 Ihering 74
 Ingersole, L. R. 205
 Innes, P. D. 1031
 Inostranzeff, A. v. 724, 807, 809
 Ipatjew, W. 57, 93
 Irmer, W. 774, 793, 794, 795, 799
 Irvine, R. 889
 Irving, A. 889
 Isaak, E. 1129
 Isgarischeff, N. 147
 Isküll, W. 93
 Ites, P. 521
 Mc Itrain, H. L. 583
 Iwanis, W. J. 617
 Iwanoff, Ph. 778
 Iwanow 596
 Iwaya 874, 978
 Jackson 465
 Jackson, C. T. 591, 596, 599, 601, 611

Jackson, F. G. . 26, 28, 134, 213, 1056,
1140
Jacquerod, A. 211
Jacques, A. 147
Jacquet, E. 690
— J. B. 266
Jadin, F. 916, 917
Jäger, F. M. 847
— W. 23, 29, 36, 133, 138, 146,
212, 215, 218, 341, 1048, 1064, 1072,
1137, 1140, 1141, 1157, 1165
Jänecke, E. 12, 13, 114, 119, 120, 211
Jahn, H. 37, 938
Jaklin, H. 695
Jakowleff, S. A. 774
James, Ch. 558, 559, 560
Jamieson, G. S. 772, 776
Janda, F. 353
Jander, W. 1128, 1129
Janke 385
Jannasch, P. . 1, 45, 91, 92, 301, 315,
505, 836
Janneck, J. 1122
Jannettaz, E. 65, 451, 473, 632, 893, 901
Jantsch, G. 559
Jantzen, V. Thal. 1174, 1175
Jarmann, J. L. 97, 858
Jarrow, F. D. 86
Jaworsky, W. 687
Jegunow, J. M. 763
Jeler 67
Jenkins, J. 883
Jenzsch, G. 104
Jerémjew, P. von . 104, 426, 802, 815,
1154
Jervis 194
Jevreinow 472
Ježek, B. 453, 542, 898
Jimeno, H. 860
Joannis, A. 44, 59, 89
Jørgensen 788
Johannson, H. E. 652, 653
Johannsson, K. 244
John, C. v. . . 484, 585, 692, 693, 694
860, 878, 942, 943, 944, 94,
Johns 890, 915
Johnsohn, J. G. S. 38, 141
Johnson 294
— R. 47, 49
Johnston, J. 1046
— R. A. A. 575, 586, 602, 773, 776, 1049
Joly, A. 1161, 1168, 1169
— J. 133, 632, 732, 1054, 1144
Jones, Ch. H. 67
— E. L. 964, 965
— W. M. 147
Jordan 300
Jordis, E. 40, 44, 102
Joseph, A. F. 1134
Joubin, P. 147
Joule, J. P. 369, 892
Jouniaux, A. 14, 122

Jovanovich, P. 361, 363, 370
Joy, Ch. A. 99, 583, 810, 819
Joyner, R. A. 369
Judd, J. 440, 462
Jüngst, F. 934
Julian, Fr. 460
Jungfleisch, E. 535
Jurisch 501
— E. 34, 1097, 1098, 1110, 1111
Kachel 190
Kachler, J. 538
Kahlbaum, G. W. A. . . 13, 14, 32, 37,
53, 127, 129, 134, 141, 159, 206, 218,
1013, 1072, 1073
Kahle, K. 341
Kahlenberg, L. . . . 147, 381, 402, 403
Kaiser, E. 260, 261, 484
— H. 545
Kaleczinszky, L. 192
Kalischer, S. 207
Kamensky, G. 35
Kampschulte, W. 346
Kappel 47, 48
Karpinsky, A. 252, 292, 780, 801
Karpoff, W. I. 1000, 1001, 1002
Karsten, A. 640
— C. J. B. 848
— G. 127
Kasterin, N. 331
Katzner, F. 78, 695, 697, 698, 699,
700, 736, 743, 744, 767, 868, 954, 960,
961, 962
Kauffmann 71
Kaufmann, W. 1037
Kaye, G. W. C. 1038, 1158
Kayser 157
— H. 5
Keates 65
Keehan, L. W. 1149, 1152
Keesom, W. H. 146
Keilhack, K. 743
Kellberg, J. N. 12
Keller, F. 528
— F. H. 873
Kellermann, H. 553
Kemp, J. F. 76, 653
Mc Kennedy 7
Kenngott, A. . . 83, 293, 296, 367, 442,
467, 522, 525, 632, 683, 689, 804, 845
Kepler, E. 953
Kerl, B. 177, 178, 181, 185, 189, 202
Kern, S. 45
Kersten, C. M. . . . 83, 96, 848, 874, 875
Kettembei, W. 343, 358
Kiliani, M. 69, 70, 449
Kimura, M. 63, 1172
Kinder, H. 1125
Kindler 756
Kingzett, C. T. 103
Kirchhoff, G. 5, 22, 106, 169
Kirchmann, W. 350
Kirchner, F. 615, 616

- Kirschbaum, H. 1032, 1033
 Kirwan, R. 377
 Kislakowsky 810, 819
 Kišpatič, M. . . 485, 487, 488, 489, 491,
 495
 Kjeldahl 351
 Klaproth, M. H. . 5, 82, 198, 366, 515,
 549, 574, 585, 610, 876, 879, 1012
 Klaudy 449
 Kleine, H. 1078
 Klemenc, A. 172, 351
 Klement, C. 613
 Kliche 50
 Klien, P. 841
 Klobb, T. 102
 Klobbie, E. A. 678, 679, 717
 Klockmann, F. . 482, 652, 682, 708, 710,
 747, 862, 933, 950
 Kloos, J. H. 288
 Klüss 60
 Knaffl, L. 231
 Knaffl 172, 363
 Knapp, C. 355
 Knauer, R. . . . 577, 579, 587, 591, 593,
 597, 600, 601, 604
 Knett, J. 636
 Knoch, M. 378
 Knochenhauer 267, 268
 Knövenagel, E. 173, 355
 Knop, A. 48, 52, 59, 72, 73, 88, 89,
 91, 94, 641, 645
 Knopf, A. 402, 428, 429
 Knott, C. G. 1148, 1149
 Knudsen, M. 333
 Kobell, F. v. . . . 85, 471, 527, 529, 543,
 630, 640, 659, 660, 669, 671, 683, 684,
 861, 873, 874, 883
 Kober, K. G. 1135
 Koch, A. A. 574
 — K. E. 1149
 — K. R. 20, 209, 1044, 1046, 1138
 — S. 327, 328, 329
 Kodera 601, 603
 Koechlin, R. . . . 839, 843, 845, 847,
 849, 850, 860
 Köhler 51
 — W. 69, 702, 741, 742, 744, 745
 Koening, A. 343
 — G. A. 105, 106, 300
 Koenigsberger, J. . 147, 332, 345, 469,
 630, 631, 632, 647, 661, 850, 1072, 1141
 Köppen, K. 1108, 1109
 Koestler, O. 578, 588
 Köthner, P. 347
 Kohler, E. 78, 79, 81
 Kohlmann, W. 690, 760, 762
 Kohlrausch, F. 144, 292, 1043
 Kohlschütter, V. 103, 115, 120,
 121, 123, 127, 129, 142, 143, 147, 156,
 157, 158, 159, 160, 163, 164, 167, 168
 Kohn, M. 355
 Koifman, J. 173, 185, 1000, 1001
 Kokscharow, N. v. 464, 472, 629
 Kolb 606
 Kolbeck, F. 278
 Koninck 173
 Konobejewski, S. 1040
 Kontkiewicz, S. 957
 Kopp, H. 25, 85, 99, 133, 850, 1054
 — W. 1141
 Koppel, J. 554
 Koref, F. 26, 334, 337
 Kornfeld 687
 Kosman, B. 732, 780
 Kosmat, Fr. 860, 878, 942, 945
 Kothny, E. 67
 Kovář, F. 657, 848, 859
 — J. 473, 477
 Kowalski, J. de 344
 Kozowsky, N. 859, 957, 958
 Kraatz-Koschlau, K. v. 243, 244,
 268, 443, 521
 Krämer 462, 480
 Krafft, C. 212
 — F. 21, 22, 131
 Krakau, A. A. 1148
 Krantz 636
 Krasowsky, A. 955
 Kraus, C. A. 123
 Krause, Al. 269
 — E. 71
 — P. R. 262
 Krauss 527
 Kraut, K. 442
 — N. 970
 Krefting, A. 46
 Krehlik, F. 543
 Kreider, D. A. 902
 Kremers, H. C. 558, 559
 Kretschmer, F. 691, 692
 Kreuzer, J. 532, 542
 Kripp, v. 627
 Krmpotič, M. 485, 487
 Kröber 10
 Kröker, K. 420, 421
 Kromayer, A. 169, 1003
 Kropf, A. 833
 Kroupa, G. 65, 66, 69, 71, 103, 353
 Krüß 185
 — G. 221, 226
 Krumbhaar, W. 39, 40, 41, 42,
 43, 127
 Krusch, P. 71, 112, 165, 242,
 243, 248, 249, 256, 257, 263, 264, 267,
 268, 269, 327, 464, 470, 653, 743, 890,
 908, 938, 941, 942, 948, 952, 953, 958
 Kruyt, H. R. 734
 Kučera, G. 343
 Küch, A. 442
 Kügelgen, Fr. 354
 Küsspert, F. 115
 Küstel 371
 Küster, F. W. 1086
 Kuhlmann, A. 636
 — F. 850, 893
 — K. 650

Kuhn, O.	155	Laugier, A.	610
— W.	749, 750	Launay, L. de	68, 245, 253, 270, 952, 958
Kundt, A.	337, 1016	Laurent, A.	245, 651
— G.	13, 126, 203, 777	Lavoisier, A. L. de	376
Kunst, J.	144	Lawrence, R. R.	130, 1046
Kuntz, J.	262, 269, 271	Lazarevič, M.	77, 483, 742
Kunz, G.	440, 610	Lea, C.	115, 116, 117, 120, 121, 122, 142, 353, 984
— J.	632	Leblanc, N.	386
— L.	1055	Lecco, M. T.	333
Kunzel	68	Lecesne	505
Kupffer, A. E.	692, 764, 774, 808, 809	Lecher, E.	37
Kurbatow, W. J.	328, 334	Leckhardt	365
Kurlbaum, F.	1026	Lecrenier	173
Kurnakow, N.	876	Ledebur, A.	38, 130, 506, 831
Kurtz, C. M.	392, 395, 396	Ledoux, A.	683, 692
Kussin	880	Leduc, A.	144, 145, 1143
Kutschewski, J.	345	— E.	38, 60
Kyle, J. J.	413, 856	Lee, G. W.	655
Kyriakopoulos	439	Leeds, A.	662
Laar, J. J. van	327, 343, 345	Lees, H.	133
Label	581	Lefort	733
Laby, T. H.	334	Leibius, A.	155
Lachmann, R.	488, 491, 492	Leick	822
Lacombe, H.	553, 558	Leidié, E.	981, 982, 983, 989, 1129 1145, 1158, 1162, 1166, 1169
Lacroix, A.	95, 104, 262, 296, 408, 427, 448, 468, 475, 477, 482, 483, 486, 487, 492, 495, 499, 513, 514, 519, 555, 645, 668, 671, 683, 804, 824, 851, 866, 867, 871, 872, 876, 881	Leiningen, W.	734
Lafay, A.	340, 1075	Leithner	68
Lagergren	78	Leitmeier, H.	3, 8, 79, 112, 186, 360, 463, 667, 668, 687, 714, 720, 735, 767, 810, 909, 1011
Lagorio, A.	779, 801	Leman, E. D.	325
Lamb	69	Lemberg, J.	99, 292
Lambert, B.	1148	Lemery, N.	376
Lampadius, W. A.	131, 874	Lenard, P.	1034
Lamy, A.	542, 543	Lenarčič, J.	648
Landau, St.	345	Leneček, O.	289, 294
Landerer, A.	56	Lenher, V.	221
Landsberger, W.	381	Lenk, E.	157
Lane	75	Lenkewitz, M.	331
Lang, J.	487	Mc Lenan	7
— R.	498, 500, 747, 748, 749	Lenz, E.	41, 68
Langelier, F. W.	559	— O.	484
Langer	68	— R.	340, 497
— K.	1108, 1116	Leonhard, C. v.	97, 162, 366, 847, 874
Langhans, G.	865, 866	Leppla, A.	741
Langmuir, J.	1047, 1072, 1088, 1089	Lepsius, R.	747
Laporte, F.	144	Lerch, Fr.	1029, 1031
Larderel, Graf J. de	392	Lerouse, A.	124, 162, 163
— Graf Fl. de	392, 393, 405	Lescour, H.	378
Larence	20	Lessing, F.	1132, 1133
Larison	68	Lettsom, W. G.	851
Larsen, E. S.	661 767, 841, 850, 892, 894, 902	Leuchtenberg, M. v.	70
Laschtschenko, P. N.	617	Lenze, W.	62, 63, 88, 101
Laspeyres, H.	107, 298, 299, 607, 843, 849, 853, 860, 868, 869, 870, 871, 872, 875, 876, 892, 894, 900, 904	Levi, M. G.	387, 393
Laub, J.	1031, 1034	Levin, M.	7, 798
Laubmann, H.	736	Lévol	150, 154, 189, 192, 195, 837
Lauch, K.	1018, 1019	Levy	300
Mc Lauchlan	378	Mc Lewis, C.	330, 334
		— E. P.	1023
		— G. N.	359
		— J. V.	76

- Lewkonja, E. 573
 — K. 795
 Ley, H. 101, 358
 Lichtenberger, G. E. 594
 Lieben, E. 103
 Liebenow, C. 327
 Liebig, J. v. 51, 93, 157
 Liebisch, Th. 287, 299, 441, 632
 Liebrich, A. 462, 472, 487, 488, 494
 Liempt, J. A. M. van 1047
 Liesegang, R. E. 166, 247, 248,
 734, 754
 Lieske, R. 457
 Lietzenmayer, O. 38
 Lillienbach, M. Lill von 198
 Lincio 730
 Lind, J. C. 322
 Lindemann, B. 469, 526
 — C. L. 20, 25, 133, 148, 1041
 — F. A. 20, 26, 148, 1041
 Lindener, B. 108
 Lindbom 234
 Lindeck, St. 35, 341
 Linder 734
 Lindgren, W. 242, 245, 254, 255,
 256, 265, 904, 917
 Lindh, A. E. 616
 Lindner 603, 606
 Linck, G. 520
 Lindström, G. 286, 613, 768
 — O. 657
 Ling Tings, Sch. 1029
 Linzemann, E. 533, 543
 Lippmann, G. 343
 Lisell, E. 1073
 List, K. 868
 Litton 684
 Livversidge, A. 51, 60, 161, 165,
 168, 199, 201, 233, 244, 246, 437, 517,
 578, 594, 611, 856, 862, 880, 899
 Llona 473
 Lock, A. G. 274
 Lockyer, J. N. 108, 326, 533
 Loczka, J. 197, 198, 441, 532, 542
 Löb 71
 Loebe, R. 792, 793
 Löhnis, F. 757
 Löhr, A. v. 451, 453, 458
 Lösch, A. A. 290
 Loevy, J. 202
 Löw 52, 100
 Loew, O 355
 Löwe 92
 — A. 464, 575
 — J. 48
 Löwenberg 44
 Lohnstein, R. 158
 — Th. 331
 Lombardi 1162
 Long 6
 — J. H. 546
 Longmaid 67
 Loram, S. H. 260
 Lorenz, L. 22, 25
 — P. 939
 Lorenzen, J. 516, 770, 788
 Loria, St. 647
 Lottermoser, A. 56, 61, 116
 Lotti, B. 391, 393, 490
 Lotz, H. 641, 648
 Louis, H. 187, 188, 253
 Lowag, J. 250
 Lowe, G. Cl. 1049
 Lowndes, F. K. S. 1115, 1116
 Lowry, T. M. 144
 Lucanns 169
 Lucas, R. 804, 806, 1105, 1109
 Ludlow 66
 Ludwick, P. 20
 Ludwig 752
 — E. 409, 410, 438, 544, 588
 — H. 856, 880
 — R. 72, 932
 Lücke, Th. 1133
 Luedecke, O. 293, 410, 417, 418, 846
 Lüdtkke, H. 142, 143
 Luff, G. 51
 Lüpko-Kramer 115
 Luggin, H. 343
 Lukow 176
 Lundberg, J. 403
 Lunde, G. 1143, 1173
 Lundén, H. 378, 382, 383
 Lunge, G. 47, 48, 50, 348, 835,
 836, 837, 970, 1095, 1111, 1152
 Lungwitz, E. E. 200, 278
 Lunt, J. 612
 Lupton, N. F. 582
 — S. 90
 Lussana, S. 1073, 1075
 Luther, R. 89, 341, 356
Macaluso, D. 346
 Mache, H. 612
 Mackellar, P. 258
 Mackenzie, J. E. 171, 602
 Mackintosh, J. B. 61
 Maclaren, J. M. 298
 Madelung, A. 299, 584, 594
 Madsen, E. 1171
 Maey, E. 368, 369
 Magnanini, G. 382
 Magnus, A. 26, 134, 1057, 1058,
 1105, 1110
 Mc Mahon, C. A. 7
 Mahon, R. W. 1128
 Maier, E. 279, 280
 Maisch, O. 1100, 1101, 1163, 1167
 Maiss 69
 Majorana, Q. 92
 Makintosh, J. B. 581, 584, 585,
 587, 588, 589, 590, 592
 Malaguti, F. 80, 90, 168
 Mallard, E. 287, 289, 410, 419, 420, 425,
 512, 824
 Mallet, F. R. 55, 742, 896, 897, 898

Mallet, J. W.	168, 196, 198, 203, 209, 291, 328, 448, 472, 523, 579, 602, 609, 772, 807	Meigen, W.	498, 747, 749, 750
— R. W.	826	Meinecke	509
Mallins	196	Meinhardt, W.	947
Mallock, A. 211, 1042, 1043, 1138, 1164,		Meissner, W.	23, 30, 212, 216, 218, 1047, 1062, 1067, 1139
Manasse, E.	670, 685, 686, 729, 765	Meitner, L.	1035
Manchot, W.	346	Meldrum	45
Manhès	65	Melsens, J.	38, 343
Manross, N. S.	606	Melville, W. H.	772, 775, 776, 803
Manteuffel, E.	579, 588	Melcer, G.	436, 440, 441, 451, 453, 455, 512, 521, 629, 633
Marchand, R. F.	13, 38, 89, 96, 103, 1012	Mendelejew	307
Marchese, E.	69	Meneghini, G.	392, 898
Marchlewski, L.	121	Mengarini, M.	1130
Marck, A.	922	Menick	183
Marggraf	3	Du Mênil, A. P. J.	874
Margosches, B.	1168	St. Menin, Gordon de	806
Margottet, J.	161, 165, 350	Menke	41
Marie, C.	1122	Menzies, A. W. C.	332, 334
Marignac, Ch. de	525, 548, 560	Merensky, H.	264
Marinez	577, 588, 591, 593, 598, 599, 607	Merget, A.	332, 333
Marini, A.	732	Merrill, G. P.	611, 812, 815, 821
Marinković, D.	638, 639, 667, 678, 725	Merrmann	100
Marino, L.	399	Merrick	184
Mark, H.	1040, 1172	Merwin, H. E.	639, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 675, 676, 677, 678, 679, 684, 686, 688, 689, 690, 715, 720, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 765, 767
— Th.	375	Merz, V.	43, 359, 360
Markus, E.	80, 81	Meslin, G.	338
Marquart, Cl.	543	Metcalfe, P.	344
Marro, A.	958	Metz, G. de	330
Marsh	188	Mewburn, J. Cl.	357
Marshall, H.	171	Meyer, A. R.	1096, 1097
Martens	37	— C.	329
Martius, Th. W. Ch.	350, 577, 606	— F.	221
Marx, P.	125	— G.	330, 343, 345, 349, 359
Mascagni, P.	377, 391, 405	— G. S.	209
Masing, E.	164	— H.	870
Maskelyne, N. St.	98, 537, 613, 618, 811, 819	— J.	53, 62, 89, 1034, 1122
Mather, T.	144	— R. J.	541, 546, 548, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 558
Matthiessen, A.	32, 35, 41, 127, 132, 205, 212, 362, 369, 1049	— L.	5, 150, 356
Matignon, C.	558	— M.	841
Mattirolo, E.	487, 489, 490, 491, 807	— St.	147, 309, 315, 316, 338, 1172
Mattuci, G.	110	— V.	329, 1108, 1116, 1128, 1130
Matula, J.	734	— W.	147
Maumené, E. J.	50	— W. A.	1153
Mauro, F.	528	Meyerhoffer, W.	416, 421, 422
Mauthner, J.	544	Meunier, St.	97, 325, 446, 448, 523, 585, 586, 594, 618, 787, 808, 809, 817, 820, 822, 826, 901
Mauzelius, R.	367, 465, 592, 843, 844, 846, 851, 898	Michael, R.	916, 953
Mawrow, F.	156	Michaelis, C.	356
Maxson	174	Michel, H.	452, 455, 456, 457, 458, 574, 610, 833, 971
Maxted, E. B.	1151	Michel-Lévy, A.	288, 296, 299, 446, 447, 448, 450, 468, 475, 523, 635, 650
Maxwell, J. C.	118	Mieleitner, K.	966
Mayer, F.	65	Mierke, H.	661
— M.	89	Miers, A. H.	637, 802
Mazotto, D.	360		
Medanich, G.	448, 523, 650		
Medola, R.	117		
Meier, W.	204, 343, 344, 1017, 1018, 1023		

- Miersch, W. 107
 Miethé, A. 452, 512, 522
 Milberg 68
 Milch, L. 418
 Miller, E. H. 177
 — E. T. 1008
 — F. B. 201
 — F. C. 339, 940
 — F. P. 436
 — W. A. 1020
 — W. W. 436
 Milthaler, J. 337
 Minchin, H. D. 356
 Mingaye, J. C. H. 578, 583, 584,
 592, 607, 611, 812
 Mintz, S. 1045
 Mior, A. 1094, 1095
 Miser, H. D. 963
 Mitschek, H. 833
 Mitscherlich, E. A. 87, 91, 96,
 442, 467, 469, 472, 476, 636
 Mitteregeger J. 686, 688, 689
 Mixer, W. G. 853
 Möller, W. 1027
 Möricke, W. 244, 245, 260, 265,
 267, 268, 269, 272
 Moesta, F. A. . 160, 161, 163, 165, 167
 Mohr, F. 154, 155, 156
 Mohs 13
 Moissan, H. 21, 22, 44, 51, 60, 124, 212,
 446, 580, 611, 618, 812, 1115, 1121,
 1139, 1156, 1161, 1164, 1168
 Moissenet 190
 Molengraaff, G. A. F. 885, 889
 Molisch, H. 735, 756, 757
 Mollow, G. 156
 Monckmann, J. 152
 Mond, L. 1091, 1092, 1093,
 1094, 1095, 1100, 1102, 1104, 1105,
 1106, 1108, 1109, 1112, 1113, 1146,
 1148, 1151, 1170
 Monnet 53
 Monterro 190
 Montemartini, C. 110, 348
 Moore, G. E. 662, 894, 902
 — R. B. 322
 Moos, A. 745, 746, 747
 Morawski, Th. 867
 Morden, G. 547
 — W. 547
 Mordey, W. M. 35
 Morel, J. 846
 Morell, J. 103
 Morgan, Wm. Conger 415
 — J. L. K. 331
 Moritz, A. 693
 Morozewicz, J. 58, 77, 443, 446,
 447, 449, 461, 523, 635, 652, 653, 656
 Morvau, Guyton, de 20, 130, 211
 Morris, H. H. 225, 232
 — Jones W. 448, 1086
 Morrissan 185
 Mortinet, H. 83
 Mosander, L. 542
 Moseley, H. G. J. 307, 552
 Moser, L. 88
 Moses, A. J. 373, 453, 454
 Mosher 66
 Moss, H. 336
 Mossbach, E. 75, 76
 Mossier 804, 806
 Mountain, E. D. 895
 Mouraour, H. 354
 Moussan, A. 33
 Muck 424
 Mügge, O. . 56, 125, 162, 163, 167, 291,
 440, 451, 639, 648, 661, 674, 675, 677,
 679, 680, 739, 740, 849, 850, 892, 893
 Müller, A. 74, 81, 212
 — E. 48, 102
 — Frank 152
 — H. 260, 261, 607, 817, 820
 — J. 349
 — R. 647
 — W. 40, 44, 51, 102, 469, 636
 Müller-Erbach, W. 100, 354
 Müncker, E. 35
 Mündler, K. 734
 Münster, Ch. A. 112, 113, 165, 166, 167
 — E. B. 161, 165
 — H. 752, 753, 755
 Muir, J. 45
 — W. 851
 Mulder, M. E. 1116
 Munktel 239
 Murchison, R. J. 274
 Murmann, E. 48
 Muroe 636
 Murphy, P. 584
 Murray, A. 686, 687
 — J. 884, 886, 887, 888, 889
 Muspratt 177, 178, 183,
 202, 235, 237, 238, 239, 240, 241, 1129
 Muthmann, W. 110, 115, 552, 557
 Mylius, F. 59, 212, 981, 1013,
 1038, 1117, 1118, 1119, 1120, 1121,
 1137, 1163, 1166
 Naccari, A. 26, 27, 133, 134, 337
 Nadson 763
 Narasimhaswamy, W. V. 1150
 Nasini, R. 375, 376, 379, 381,
 383, 384, 385, 386, 390, 391, 393, 399
 Nason, H. B. 604
 Natanson, L. 344
 Nathorst, A. G. 787
 Nauckhoff, R. 769, 775, 781, 782,
 783, 784, 785, 787, 788
 Naumann, B. 49
 — C. F. 433, 482, 543, 850
 Naupert, H. 412
 Neff, M. 575
 Neidle, M. 734
 Nenadkewitsch, K. . 188, 189, 193, 197,
 673, 883
 Neogi, P. 60

- Nernst, W. 26, 28, 29, 135, 136,
137, 138, 142, 216, 340, 347, 404,
1046, 1066, 1072, 1132, 1133, 1143
Neuschwender, A. 115
Neumann, B. 305, 306, 355, 693
— F. E. 85
— G. 38, 41, 42, 150, 152, 220,
546, 1090, 1092, 1100
— J. G. 744, 804
— K. A. 804
Neumayr, M. 741
Neustadt, J. 147
Neville, F. H. 21, 114, 130, 152, 211
Newberry, J. C. 274, 275, 277
Nicolai, G. 30, 139, 216, 218, 1061
Nicholas, H. O. 733
Nicholastod 721
Nichols, E. L. 1075
— H. W. 577, 587, 597, 598, 604, 764
Nicklès, J. 846
Nicol, J. 1097, 1099, 1133
Nicolau, Th. 788, 789
Niggli, P. 451, 663, 941
Nikitin, V. 637
Nilson, L. F. 554
Nishina, J. 1171
Nissen, O. 504
Nissenson 183, 184
Nitze 732
Njegovan 487
Nöggerath, A. v. 636
— J. 94, 670
Nöllner, A. 411
Noethling, W. 1172
Noll, A. 120, 123, 146, 158
— K. 36, 342, 1083, 1084
Nordenskiöld, A. E. 465, 466, 472,
542, 657, 768, 770, 781, 788, 843, 781,
893
— O. 613
Nordlund, I. 357
Nordmeyer, P. 213, 337
Nordström, Th. 366, 768
Norris, J. F. 348
North, H. B. 736
Northrup, E. F. 142, 217
Norzi, G. 386, 387
Novarese, V. 490, 494
Noyes, W. A. 899
Nußberger, G. 939
Nycander, E. 883
Nyiredi, G. 641
- O**berbeck, A. 142, 143, 360
Öberg, P. E. W. 632, 693, 901
Ochsenius, C. 58, 78, 80, 81, 84, 244
Odén, Sv. 357
Oemichen 177
Oetling, C. F. 450, 524, 651
Oettel, F. 92
Ogg, A. 327, 354, 367, 369, 371
Ohl, W. 1122
- Ohly 174
Oliveira, S. D. 960
Olmstedt, D. jr. 591
Olschewsky 864
Olszewski, K. 1060
Omodei 328, 331, 339
Kamerlingh Onnes, H. 141, 216, 338,
1051, 1052, 1063, 1067
Opificius, L. 161
Osann, A. 441
Osawa, A. 1143, 1150
Oser 438
Osmond, F. 60, 125, 564, 567,
569, 572, 573, 616, 618, 622, 624
Ost, H. 45, 502
Ostwald, W. 50, 340, 341, 343, 360,
373, 374, 1085, 1086, 1128
—, Wo. 735
Oswald 192, 824
Ottenstein, B. 1159
Otto, R. 288
Ouvrard, L. 90, 426
Owen, M. 147, 1141, 1157, 1161, 1166,
1169
Owens, A. W. 558
— W. G. 576
Oxley, A. E. 1141, 1149
- P**aal, C. 62, 63, 88, 101, 351, 364, 1110,
1152, 1153, 1160, 1162
Page, W. T. 772
Paine, H. H. 63
Palache, Ch. 529, 660, 841, 843, 894
Palfy, M. 251
Pallitsch, D. 118
Palmaer, W. 343, 349
Palmer, Ch. 156
Palmieri, L. 544
Pancker, M. G. v. 1049
Paneth, F. 306, 309, 325
Panichi, N. 292
Papavasiliou, S. A. 438, 439, 462, 463
Pardee, J. T. 963, 964
Paris, L. 522
Parnell, T. 1097, 1099, 1133
Parravano, N. 361, 363, 370
Parsons, Ch. L. 322
Partsch, P. 618
Partzsch, A. 1020, 1021, 1022
Pascal, P. 14, 156
Paschen, F. 343, 1025, 1026, 1035
Patera, A. 162, 575, 814, 820
Patterson, G. W. 93
Pattinson, H. S. 858, 859, 864, 865,
866, 868, 873, 881, 899, 907
— J. 864, 865, 866, 868, 873, 881,
899, 907, 1070, 1071
—, Muir M. M. 862
Pauli, W. 734
Pauls, O. 495
Payen, J. F. 386, 387, 396
Péan de Saint Gilles 54, 718
Pearson 90

- Péchard 90
 Pélignot 195
 Pelikan, A. 676, 678, 730, 737,
 738, 739
 Pellat, H. 144
 Pelletier, P. 85
 Pellini, G. 351
 Pelouze, Th. J. 51, 53, 1104
 Penfield, S. L. 407, 505, 853, 857,
 901, 902
 Peniakow 502
 Penning, W. H. 269
 Penrose, R. A. F. 259, 889, 899, 911,
 917
 Percy, J. 60, 177, 181
 Perino 67
 Perkin 176
 Perkins, B. P. 333
 Perot, A. 144
 Perrot, F. 211
 Perrey, A. 153, 513
 Perrone, E. 390, 391
 Perry, A. 449
 — J. 359
 Person, Ch. Cl. 334
 Peruzzi, L. 292, 294
 Peters 184
 — F. 240
 — D. 65
 Petersen, E. 118
 — J. 494
 — Th. 294, 644
 Peterson 176
 — W. 653
 Petrasch, K. 650
 Petrenko, G. J. 125
 Pettenkofen 185
 Pfaff, W. F. 672, 745, 749
 Pfaffius, St. 779, 801
 Pfann, E. 623, 624
 Pfeil, K. 437, 516, 518
 Phillips, Fr. C. 1114
 — J. A. 89, 274
 — W. B. 253, 258
 — R. 861, 862
 — P. 1040
 Phipson, T. L. 8, 545, 546, 634, 691,
 856
 Phinney, J. H. 110
 Phleps, J. R. 580
 Phragmén, G. 616, 1162
 Pickering, U. 49, 50, 51
 Pictet, R. 1046, 1155, 1161
 Picton 734
 Pienkowski, S. 139
 Pieroni, A. 115
 Piesse 168
 Pietzsch, B. 196
 Pigeon, L. 1116
 Pilla, L. 390
 Pilz 350
 Pinnow, J. 613
 Pioche 69
 Pionchon, M. 133, 134
 Pirani, M. v. 1027, 1062, 1096, 1097
 Piria, R. 100
 Pisani, F. 169, 365, 407, 424, 427,
 470, 517, 520, 527, 529, 866, 871
 Pitman, J. R. 34
 Pittman, E. F. 258, 265, 266
 Piutti, A. 1175
 Piwnikiewicz, H. 345
 Pjatnitsky, P. 957
 Plaats, J. van der 150
 Planche 51
 Platten, H. E. 1125
 Plattner, C. F. 97, 152, 160, 165,
 167, 177, 238, 672, 780
 — K. T. 852
 Playfair, L. 892
 Pleischl 6
 Plinius 89, 237
 Plotnikow, J. 344
 Pochettino, A. 441, 458, 631
 Podkopaiew, N. 876
 Pogány, B. 1018, 1071, 1072, 1136, 1142
 Poggiale 837
 Pohl, H. 934
 — J. J. 684
 Pokrowsky, P. 957
 Polány, M. 1144
 Poleck, Th. 1128
 Pollak, F. 351
 Pollitzer, F. P. 334, 336, 337
 Poloni, G. 22
 Poni, P. 876, 878
 Ponnain, E. 122
 Pope, F. J. 643, 644
 Popp, O. 383
 Popoff, B. 700
 — S. 763, 881
 Porcher 198
 Porlezza, C. 376, 386, 387, 393
 Porter, Lymann E. 536
 Pošepny, F. 252
 Posnjak, E. 639, 667, 668, 669, 670,
 671, 672, 673, 675, 676, 677, 678, 679,
 684, 686, 688, 689, 690, 715, 720, 725,
 726, 727, 728, 729, 730, 731, 765, 767
 Potier, A. 144
 Potilitzin, A. 122, 130
 Potyka 419, 423
 Pouillet, C. S. M. 33, 130, 211, 1057,
 1058
 Poulenc, C. 347
 Powis, F. 734
 Pozzi 181
 — Escot M. Emm. 535
 Prabble 176
 Prandtl, W. 558
 Prange, A. J. A. 116
 Prat, J. P. 225
 Pratt, J. H. 450, 461, 462, 463
 Precht, H. 406, 423
 Prechtl 1012
 Prein, F. 688

Preiss, J. 554
 Preuner, G. 1127
 Pribram, R. 106, 169, 532, 533,
 537, 542
 Price, T. 415
 Prime, F. 737
 Prinsep, C. 130
 Prinz, W. 1153
 Prior, G. T. 543, 575, 589, 592, 606
 Priwoznik, E. 155, 185, 225, 232
 Proust, J. L. 82, 87, 100, 168
 Prout, H. A. 594
 Provostaye, de la. 1020
 Prudhomme 90, 103
 Pufahl, O. 177, 366
 Pugh, E. 604
 Pulfrich 1053
 Pumpelly, A. 637
 — R. 57, 74, 76, 81
 Puschin, N. A. 328
 Puseddu, E. 732

Quenessen, L. 981, 987, 1124, 1125,
 1129, 1145, 1158, 1162, 1166, 1169
 Quadrat 520
 Quercigh, E. 43, 131
 Quincke, F. 56
 — G. 202, 330, 338, 923
 Quiring, H. 942, 943, 945, 946
 Quirke, T. T. 612
 Quittner, V. 645, 646

Rae, W. N. 1134
 Ragstadius 827
 Raimondi, G. 83
 — A. 413
 Ramage, H. 7, 107, 533, 543, 644, 716
 Rammelsberg, C. F. 10, 83, 98, 99,
 181, 193, 195, 290, 295, 402, 413, 438,
 439, 464, 466, 511, 515, 516, 517, 519,
 520, 525, 528, 529, 588, 591, 600, 601,
 618, 630, 631, 636, 640, 641, 644, 655,
 656, 657, 658, 659, 660, 663, 666, 669,
 670, 672, 683, 686, 687, 688, 765, 785,
 816, 817, 820, 841, 849, 853, 864, 865,
 866, 867, 869, 870, 871, 874, 875, 876,
 879, 880, 882, 891, 892, 895, 898, 899,
 900, 901, 962
 Ramsay, W. 2, 369, 609, 610,
 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1100,
 1102, 1104, 1105, 1106, 1108, 1109,
 1112, 1113, 1146, 1147, 1148, 1151
 Rath, G. von 56, 104, 113, 159,
 300, 415, 637, 686, 802, 823
 Rathenau, W. 1023
 Raoult, F. 187, 221, 222, 224, 519
 Rau, S. S. Rama 473
 Rausch von Traubenberg, H. 1036
 Rauschenplat, G. v. 339
 Rauter, G. 103
 Ray, P. Ch. 348

Raydt, U. 114
 Rayleigh, Lord. 331
 — W. S. 144
 Raymond, R. W. 683, 692
 — F. 392
 Read, T. T. 798
 Readwin, T. A. 162, 167
 Redlich, K. A. 740
 Redtenbacher, J. 108, 109, 890
 Redwood, J. J. 1121
 Reed, F. 266
 Regelsberger 449
 Regnault, V. 25, 99, 133, 162, 213,
 299, 331, 332, 333, 334, 355, 441, 841,
 1054, 1056, 1156, 1161, 1164
 Reich, F. 537, 540
 Reichard, C. 353
 Reichardt, E. 45
 Reichenbach, K. v. 567, 583, 618, 629
 Reichenheim, O. 630, 631, 632, 1072
 Reinarz 176
 Reinders, G. 757
 — W. 369, 371
 Reinhardt 506
 Reischauer, C. 48, 102
 Reissacher, K. 883
 Remelé, A. 1037
 Renard, A. F. 93, 884, 885, 886,
 887, 888
 Renz, C. 481, 540, 541
 Restrepo, V. 261
 Reunig, E. 253
 Reuss, A. E. 72, 649, 801, 804, 871
 Reuter 517, 520
 Rewutskaja, E. 107, 108, 533, 538
 Rey 423
 Reyes, Calvo, A. 369
 Reynolds, J. E. 414
 Rhodin, J. 29
 Rhousopoulos, O. A. 46
 Ribalquine, M. 45, 122
 Riban, J. 93, 159, 355
 Ricciardi, L. 642
 Richard 67
 — J. 49
 Richards, Th. W. 20, 26, 28, 37, 103,
 134, 144, 152, 155, 177, 210, 213, 330,
 354, 356, 359, 360, 1012, 1042, 1045,
 1056, 1138, 1140
 Richardson, J. C. 102
 — O. W. 1097, 1099, 1133
 Richter, G. F. 309, 875
 — Th. 537, 540
 Rickard, T. A. 65, 265
 Ricketts 177
 Riede, A. 34, 143, 1070, 1071
 — G. 453
 Riegel, E. 856
 Riegler, C. 53
 Rieke, R. 1129
 Riemann 67
 — W. 934
 Riemsdyk, v. 130, 211

- Ries, H. 300
 Riesenfeld, S. H. 111
 Rietzsch, A. 24
 Riggs, R. B. 1, 574, 587
 Rijn, W. van 45, 349
 Rilay, E. 926
 Rimatori, C. 533, 538, 859, 869,
 880, 883
 Rimini 90
 Rink 770, 771
 Rinne, F. 80, 81, 232, 292, 299,
 300, 301, 422, 451, 618, 620, 621, 625,
 627, 629, 631, 647, 793, 808
 Riotte. 365
 Rive, de la 70, 1130
 Rivero, M. de 598, 600
 Rivière, P. 334
 Rivot, L. E. 192, 193, 194, 590,
 683, 867
 Roberts, W. Ch. 127
 — J. H. T. 1047
 Rockwell, C. H. 579
 Rodman 686, 765
 Römer, F. 950
 Röntgen, W. E. 85, 1037
 Roepper, W. T. 845, 902
 Rösing 69
 Rössler, H. 470, 1127, 1153, 1163,
 1168
 Rogers 300
 — A. F. 95, 103, 665, 736, 965
 Röhler, R. 630
 Rolland, G. 325
 Rollier 746
 Romé de l'Isle 94, 362, 371, 872
 Root 296
 Roques 45
 Rosati, A. 852, 853
 Rose, G. 127, 188, 189, 190, 191,
 192, 193, 194, 195, 196, 198, 205, 232,
 298, 299, 428, 511, 618, 635, 650, 654,
 669, 783, 900, 1144, 1153
 — H. 150, 174, 175, 354, 510, 518
 — Th. K. 144, 211
 Rosenblatt. 290
 Rosenbusch, H. 292, 439, 441, 462, 526
 Rosenfeld, M. 346
 Rosenhain, W. 570, 1038
 Rosenhaupt, W. 40, 44, 102
 Rosenschenk 178
 Rosetti 1025
 Ross, P. A. 1016
 Rossi, M. 103
 Rossiwal, A. 440
 Roth, K. 14, 53, 54, 127, 159, 206
 — J. 294, 636, 637, 649, 736
 Rothenbach, M. 325
 Rother, F. 1158
 Rothmund, V. 360
 Rousseau, G. 102, 103, 423, 678, 679
 Roux, le 37, 343, 1078
 Royds, T. 1020
 Royen, H. J. von 798
 Le Royer 287, 288
 Rubens, H. 14, 15, 126, 203, 204,
 1018, 1019, 1022, 1023, 1026, 1048, 1061
 Rudolf, L. 21
 Rudolph. 771
 Rüdistsüle, A. 829, 836, 969
 Rüdorff, F. 355
 Rümelin, G. 158
 Ruer, R. 7, 564, 565, 572, 617,
 1130, 1131, 1152
 Ruff, O. 212, 220, 639, 667, 718,
 719, 720, 721, 892, 1152, 1156, 1159,
 1162, 1168, 1170
 Rugles, D. 74
 Runge, C. 545
 Rupp, E. 111, 354
 Russ, W. 481
 Russegger, K. 249
 Russel, A. 41, 92, 99, 121, 852, 1142
 Rutherford, E. 387, 1029, 1030
 Ruzicka, A. 464
 Rydberg, J. R. 329, 1136, 1154, 1161,
 1163, 1169
 Rziha, K. 37
 Sabatier, B. T. 40, 52, 89
 — P. 1115
 Sabine, W. C. 1023
 Sabot, R. Ch. 528, 530
 Sachs, A. 300, 301
 Sacerdoti, R. 351
 Sack, M. 1128, 1129, 1132
 Sackur, O. 147, 1130
 Sadebeck, A. 125
 Saemen 470
 Saintonge 487
 Sakhelaschwili, S. S. 958
 Sale, P. D. 1133
 La Salle 300
 Salomon, W. 522
 Salvadori, R. 386
 Salvatori, O. 393
 Sammelsen 113
 Samojloff, J. 104, 195, 366, 673,
 765, 766, 767
 Samter, V. 508
 Sand, H. J. S. 71, 355
 Sandberger, F. 294, 295, 366,
 372, 974, 975
 Santi, G. 405
 Santos, J. P. 602
 Saporta, de 90
 Sarzeau 80, 168
 Savul, M. 878
 Saxton, Bl. 733
 Saylor, E. A. 488, 491
 Sborgi, U. 379, 400
 Scacchi, A. 286
 Scal, Cl. 533, 537
 Scala, A. 1130
 Schacht, H. 157
 Schaefer, Cl. 148, 1043, 1044, 1137,
 1138, 1155, 1164

- Schaefer, O. C. 322
 Schaffner 66, 67
 Schaller, W. T. 373, 402, 409, 410,
 415, 416, 428, 429, 529, 660, 689, 894
 Schapper, H. 20, 1045, 1138
 Schaufelberger, W. 23
 Scheel, K. 328, 1050, 1051
 Scheele, W. K. 376
 Scheerer, Th. 1, 13, 465, 570, 517,
 520, 821, 897
 Scheffler 879
 Scheidemandel, J. 552
 Schenk 268
 — A. 798
 — R. 152, 690
 Scherer 578, 589, 591
 — F. 815, 817, 820
 Schertel, A. 114, 130, 211, 1046
 Schetelig, J. 555, 556
 Scheurer-Kestner, A. 1121, 1123
 Schicht, L. 535
 Schiff, H. 286, 718
 Schildowsky, F. 56
 Schimank, H. 31, 142, 215, 216
 Schimpff, H. 26, 27, 28, 134, 135,
 137, 138, 213, 214
 Schläpfer, M. 451, 651
 Schleiermacher, A. 335
 Schleimer, H. 524
 Schlett, W. 1015, 1016, 1055
 Schliephacke, H. 66
 Schlundt, H. 848
 Schmelk, L. 180, 890, 911
 Schmid, E. E. 689, 690, 864, 865, 869
 — G. 953, 954
 Schmidt, A. 79, 251, 262
 — C. 108, 252, 386, 398, 613, 939
 — G. C. 339, 1133
 Schmitz, H. E. 26, 136
 — B. 363
 Schnabel, C. 100, 867
 — E. 669, 670, 672
 Schnass 710
 Schneider 372
 Schneider, E. A. 115, 116, 121,
 142, 281
 — G. 290, 292
 Schneiderhöhn, H. 647, 759
 Schober 669, 688
 Schoch 374
 Schoep, A. 977
 Schöppe, W. 946
 Scholl 68
 Schoop, P. 89
 Schorler 757
 Schosberg, H. 685
 Schottler 754
 Schrader, A. 59
 — F. C. 72, 964
 Schramm, J. 4, 107, 544
 Schranz, W. 1121
 Schrauf, A. 56
 Schreiber 160
 Schreiner, O. 381, 402, 403
 Schröder, H. 13, 741, 1088
 Schroeder van der Kolk, J. L. C.
 287, 853, 892
 Schroetter, A. B. v. 106, 108, 350,
 541, 543, 691
 Schubert, Br. 464
 — C. 861
 Schuch 448
 Schucht, L. 541, 547
 Schübel, P. 26, 27, 28, 29, 134,
 135, 137, 138
 Schüler 306
 Schütz, 298
 — C. 564, 565, 572
 — L. 27, 1055
 Schützenberger, P. 61, 87, 1116,
 1117, 1120
 Schuler, W. 108, 170
 Schuller, A. 212, 420
 Schulten, A. de 288, 293, 413,
 414, 477, 844
 Schulz, K. 25, 26, 133, 134,
 338, 732, 1048, 1049, 1054
 Schultz 865
 Schulze, H. 530, 532
 Schumacher, F. 250, 251, 1012
 Schumoff-Deleano, V. 522
 Schurigin, M. F. 1158, 1166, 1170
 Schuster, A. 144
 — M. 896
 Schwab, K. 312, 323
 Schwager, A. 865, 884
 Schwantke, A. 789, 790, 792, 801
 Schwarz, E. H. L. 273
 — M. 801
 Schwarzenberg, Ph. 392, 978
 Schwartz, C. R. von 898
 Schweder 52
 Schweig, B. 554
 Schweidler, E. R. von 329
 Schweinitz, E. A. 585
 Schweitzer, E. 845, 897
 Schweizer, A. 48
 Scott 194
 — H. K. 868, 960
 Seamon, W. H. 196, 372
 Searle, G. C. F. 148
 Sebelien, J. 46
 Sedström, E. 1152
 Seebach, M. 780
 Seeker, A. F. 354
 Seelheim, F. 1115
 Seemann 174, 176, 615
 Seger 1046
 Seidel, O. 56, 60, 61, 71
 Seliwanow, Th. 1050
 Sella, A. 776, 807, 808
 Selwyn, A. R. C. 274
 Sena, J. da Costa 472
 Sénarmont, H. de 53, 54, 451, 468, 635
 Sende, M. 1135
 Senderens, J. B. 40, 52, 89, 1115

- Senft 756
 Serpek 503
 Serra, A. 860
 Sestagiri, Rao K. 901
 Sestini, G. 353
 Seubert, K. 103, 150, 354
 Sevoz, V. 848, 856, 868
 Sexl, Th. 1148
 Seyberth, A. 511
 Seyms 659
 Sharpless 465
 — F. F. 575
 — S. P. 110
 Shaw, T. W. A. 150
 Shea, D. 203
 Shearer, H. K. 501
 Shelton, H. S. 402
 Shemtschushny, S. F. 1040
 Shemtone, W. A. 346
 Shepard, C. U. 301, 404, 464, 467,
 574, 575, 576, 577, 578, 580, 581, 582,
 586, 587, 588, 590, 593, 597, 598, 599,
 601, 607, 618, 826
 Shields, J. 402, 403, 1091, 1092,
 1093, 1094, 1095, 1100, 1102, 1104,
 1105, 1106, 1108, 1109, 1112, 1113,
 1146, 1148, 1151
 Shipley 65
 Shiras, T. 501
 Shukoff, J. 39
 Sickingen 1012
 Sidgwich, H. 144
 Sidorenko, M. 801
 Sidot, M. 306, 893
 — Th. 823
 Siedler, Ph. 14, 53, 127,
 159, 206
 Siegbahn 178
 Siemens, A. v. 353
 — F. 124
 — C. W. 1072
 — W. v. 22, 66, 69, 138
 Sieveking 353
 Sieverts, A. 18, 34, 37, 38, 39, 40,
 41, 42, 43, 127, 141, 150, 151, 152,
 153, 220, 1097, 1098, 1099, 1105, 1109,
 1110, 1111, 1133, 1145, 1146, 1147,
 1149, 1150, 1151
 Siewert 419, 423
 Sillern 649
 Silliman, B. 258, 424, 591, 598
 — E. 474
 — J. 811, 819
 Silva 365
 Silvestri, A. 826, 827
 — O. 169
 Simmersbach, B. 960
 Simon, A. L. 227, 229, 246, 247,
 264, 281, 282
 — H. 1135
 Simons 67
 Simons, H. 688, 754, 755
 Simpson, E. S. 200, 354
 Singer, S. K. 354
 Sipöcz, L. 409
 Sirk, H. 1136
 Sjögren, A. 286, 842, 843, 844,
 845, 948
 — Hj. 366, 465, 652, 653,
 842, 843, 844, 845
 Sjöström, O. 577, 578, 579,
 581, 582, 589, 591, 592, 593, 597, 595,
 598, 600, 601, 606, 613, 770, 810, 819
 Skaupy, F. 360
 Skey, W. 178, 180, 181, 274, 1088
 Skirrow, F. W. 380, 384
 Skita, A. 1153
 Slade, R. E. 86
 Slavík, F. 250
 Slomka von Habdank, A. 695
 Smith, A. 334
 — D. P. 1088, 1144
 — E. G. 689
 — E. S. 171
 — F. E. 144, 291, 355, 857
 — G. 474, 477
 — H. L. 74
 — J. 290, 437
 — J. B. 586
 — J. L. 169, 577, 579, 581,
 582, 583, 586, 587, 589, 590, 592, 599,
 602, 603, 605, 606, 610, 613
 — L. 107, 440, 465, 769, 770,
 777, 786, 787, 788, 613, 817, 820, 823
 — P. 832
 — R. O. 355
 — S. W. J. 622, 623
 Mc Phail Smith, G. 359
 Soddy, F. 309, 1029, 1086
 Soechting 640, 683
 Sokolow, N. 956, 957
 Sokolowsky 596
 Solly, R. H. 543
 Sommerfeldt, E. 287, 288
 Sonnenfeld, E. 1162
 Sonnenschein 361, 362, 363
 Sonstadt, E. 169, 175, 184, 244, 246
 Sosmann, R. B. 21, 131, 211,
 797, 1046, 1130, 1139
 Späth, E. 325
 Spencer, A. C. 77
 — L. J. 50, 58, 80, 264,
 767, 894, 895, 896, 1144
 Spek, J. von der 734
 Spezia, G. 246, 292, 299, 300,
 467, 513, 522, 530, 661, 861, 893
 Spirek, V. 325, 353
 Spitzer, F. 48, 102
 Spring, W. 21, 59, 60, 78, 79,
 124, 127, 164, 717
 Städeler, G. 525
 Staeger, W. 68
 Stähler 174
 Stahl, W. 40, 41, 66, 68, 86, 101
 Stahlschmidt 827

Stahre, L. 843
 Standford 102
 Stanley, G. S. 594
 Stansfield, A. 130
 Stopff, E. 586
 — F. M. 181, 805, 912
 Stark, J. 327, 1037
 Stas, J. 122, 129, 156, 983,
 987, 990, 1153, 1156
 Staude, H. 410
 Stauffacher, J. 251, 252
 Stead, J. E. 582, 824
 Steele, H. W. 36, 146
 Steenstrup, K. J. V. 516, 770, 771,
 783, 788
 Stefani, C. de 389, 393
 — P. 1025
 Stefka 695
 Steiger, G. 841
 Stein, G. 41
 Steinmann G. 75, 76, 954
 — J. 578
 Steinmetz, H. 852, 853
 Stelzner, A. W. 74, 243, 248, 249,
 267, 268, 269, 493, 530, 532, 747,
 908, 948
 Stenhouse 157
 Stephan, M. 53
 Sterba, J. 555, 556
 Sterner-Rainer, R. 237, 249
 Steubing, W. 345
 Stewart, O. J. 558, 560
 Steyer, H. 364
 Stichl 65
 Stillmann, M. H. 331
 Stingl, J. 867
 Stockhausen, F. 244
 Stocky, A. 575
 Stöckle, J. 330
 Stöhr, E. 82, 99
 Stoelzel 41
 Stokes, H. N. 57, 75, 76, 77, 81
 — H. V. 579
 Stolba, Fr. 52, 53, 377
 — J. 110
 Stone, G. C. 298, 659, 660
 Stopff, T. M. 252
 Storm, D. 156
 Stortenbecker, W. 546
 Stose, G. W. 964
 Stracciati, E. 26, 134, 337, 1055
 Strecker, K. 339
 — W. 1166
 Streintz, F. 38, 100, 152, 220,
 860, 1078, 1090, 1092
 Stremme, H. 499, 639, 655, 747
 Streng, A. 2, 6, 537, 544
 Strengers, Th. 1132, 1160, 1166, 1168,
 1170
 Stromeyer, F. 290, 410, 412, 610
 Strong, W. W. 7
 Strouhal, V. 138, 214
 Strutt, R. J. 7, 339, 344, 349, 612

Struve, H. 691
 Stubbs, Cl. M. 42
 Stützel, L. 557
 Stuhlmann, O. 1029
 Sturm, E. 14, 129, 206, 218,
 1012, 1013, 1072, 1073
 Stutzer, O. 653
 Sueß, Ed. 274
 Suhm, F. 767
 Suhrmann, R. 1069, 1102, 1135
 Sukow, G. 71, 72, 81
 Sulc, O. 1162
 Sullivan, E. C. 79, 921
 Sundt, L. 75, 76
 Susanow 290
 Sustuschinsky, P. v. 525, 651
 Svanberg, A. N. 1003, 1004
 Svedberg, The 62, 101, 357
 Swan, J. W. 29
 Szabo, J. v. 802
 Szadeczky, J. v. 464, 490, 491, 492
 Szivessy, G. 140, 1077
Tait, P. G. 22
 Tallmon, M. Claver 415
 Tammann, G. 17, 114, 208, 219,
 220, 333, 359, 362, 383, 409, 562, 563,
 564, 565, 569, 570, 571, 572, 573, 618,
 622, 623, 792, 965, 1129, 1151
 Tanner, J. A. 538
 Gonzalo y Tarín 950, 951, 952
 Tarnuzzer, Ch. 939
 Tarugi, M. 354
 Tasche, H. 751
 Tassin, W. 574, 581, 596, 607,
 812, 815, 819, 822
 Tate 184
 — Th. 330
 Tauchert, F. 555
 Taylor, W. J. 595, 772, 1102, 1110,
 1112, 1113
 Tefield, J. 1004
 Tenne, C. A. 860
 Tennant, S. 611
 Terneden, L. J. 1051
 Terreil, A. 193, 194, 437, 784
 Terrières 288, 299
 Tertsch, H. 631
 Teschemacher, E. F. 99, 191, 193
 Thaddéef, K. 412, 850, 854, 861,
 871, 882, 893, 901, 903
 Theobald, G. 939
 Thiel, A. 538, 541
 — G. A. 918, 919, 920, 921
 — H. 260, 261
 — J. 642, 685
 Thiesen, M. 328, 336
 Thirring, H. 27
 Thomas, H. 188, 190, 191, 195
 — J. S. 87
 Thomassen, L. 1173
 Thompson, J. J. 690
 Thomsen 187

- Thomsen, J. 377
 Thomson, A. M. 437, 517, 520
 — J. 290, 511, 529, 658
 — J. J. 1034
 — Th. 851
 — W. 1078
 Thornton, W. M. 595
 Thorold 516, 519
 Thudichum 103
 Thüringer, V. 990, 994, 1000, 1001
 Tibergh, H. V. 948
 Tiede, E. 21, 22, 131, 132, 842
 Tietze, O. 501
 Tikanovitch, Marg. 979, 1000, 1005
 Tilden, W. A. 26, 134, 205, 213, 1005
 Time, J. 957
 Timmermanns, J. 332
 Tissier 383
 Tissot, C. 861, 1049
 Tite 102, 103
 Tixier 67
 Todd, E. W. 666
 Tönsager 897
 Törnebohm, A. E. 252, 785, 786, 788,
 829, 485,
 1172
 Tolksdorf, S. 13, 27, 1054
 Tomlinson, H. 89, 92, 717, 1087
 Tommasi, D. 1087
 Tommasina, Th. 115
 Tonnioli, E. 472
 Torrey 67
 Tortel 69
 Tossizza 48, 297, 300,
 301, 302
 Traube, H. 327, 1176
 — J. 212
 Trautschold 1100, 1516,
 Treadwell, J. P. 177, 348, 505, 506,
 507, 508, 509, 510, 614, 830, 839, 971,
 973, 974
 Treitschke, W. 792
 Trench 52
 Trenker, C. 1169
 Tribe, A. 56, 1122
 Troost, L. 150, 152, 1115
 — G. 377, 576, 582, 593, 1146
 Trouton 335
 Trowbridge, C. C. 26
 — J. 1023
 Truchot 67
 Truthe, W. 87
 Tschermak, G. 295, 409, 410, 438,
 440, 441, 462, 482, 618, 619, 624, 636,
 681, 684, 687, 768, 781, 782, 784
 Tschernik, G. P. 199, 372, 373
 Tschernyschew, Th. 252, 652
 Tschirch, A. 9
 — W. 1162
 Tschirwinsky, P. 198, 469, 608, 617,
 634, 736
 Tučan, J. 462, 483, 484, 485,
 487, 488, 489, 491, 495, 497
 Tuld 168
 Tum, T. G. 1010
 Turner, E. 847, 856, 862, 863,
 869, 879, 890, 897, 899, 900
 — Th. 131, 208, 256, 257
 Turrentine, J. W. 47
 Tuschmid 864
 Tustanowska, L. 970
 Tuttle 240
 Twaltschretidze, A. 107, 533, 538
 Tyler 98
 Uelsmann, H. 351
 Ufer, J. G. 734
 Uhl, J. 1116
 Uhler, H. S. 536
 Ulke, T. 71
 Ullgren, C. 90
 Ullmann, C. 61
 — F. 502, 504
 Ullrich, R. 184
 Ulrich 159, 362, 363
 — C. 306, 314, 318
 — G. J. 802
 — R. 732
 Umani, A. 329
 Unger 66
 Urbain, G. 533, 537, 548, 555,
 558, 559, 560
 Uricoecher, E. 589, 604
 Uspenski, N. 1040
 Valey 49
 Valenta, V. 2, 7
 — E. 545
 Valentiner, V. 1046
 — S. 1053, 1139, 1147, 1156, 1164
 Vanino, L. 128, 174, 176, 231
 Varet, R. 354, 374
 Vater, H. 636
 Vattier 66
 Vauquelin, L. N. 82, 225, 290, 515
 Vavon, G. 7
 Veatch, J. M. 435
 Veley, V. H. 348
 Venable, F. P. 579, 584, 587, 602
 Venator, W. 924, 930
 Vernadsky, W. 1, 107, 108, 449,
 533, 538, 542, 554
 Verneuil, A. 444, 447, 452, 453,
 454, 455, 522
 Le Verrier 11, 26, 134
 Vèzes, M. 1161
 Vicentini, G. 328, 331, 339
 Vierschilling, A. 741, 933, 934
 Vigouraux, E. 52, 156
 Violle, J. 20, 22, 130, 211,
 213, 1024, 1045, 1046, 1054, 1056,
 1057, 1058, 1139, 1140, 1155, 1157
 Vlaanderen 596
 Vogel 520
 — A. 48, 93, 102, 355, 771

Vogel, J. H.	925, 928, 929	Warth, H.	473, 474, 477, 485,
— O.	543	486, 487, 489, 490, 491, 493, 498, 499	
— R.	562, 573, 615, 619	Wartha, V.	421
Vogelsang, K.	522	Wartmann, E.	85
Vogt, C.	362, 369	Washburn, E. W.	144
Vogt, J. H. L.	69, 81, 94, 97, 161,	Washington, H. S.	911
166, 242, 248, 249, 267, 268, 269, 517,		Waßmuth, A.	210, 1137, 1138
525, 635, 651, 652, 653, 654, 756, 889,		Watermann, F. A.	26, 213
890, 908, 910, 911, 912, 913, 914, 915,		Watitsch, N.	691
917, 923, 938, 948, 949, 950, 952, 953,		Watson, Th. L.	13, 47, 488, 490,
956, 958		491, 492, 963	
Vohl, H.	397	Watteville, de	327
Voigt, W.	19, 24, 27, 132,	Wawrinsky	156
148, 149, 202, 204, 209, 212, 214, 632,		Weber, C. L.	360, 369, 370
642, 645, 1017		— F.	22
Voit, F. W.	78, 247, 262, 270,	— H. F.	133, 138, 335, 1025
271, 755, 756		— R.	335
— K.	353	Websky, M.	425
Volger, O.	932	Weecks, J. D.	927, 928, 929
Volhard	830	Weed, W. H.	265
Volta, A.	346	Wehrenfennig, Fr.	24
Vondracek, R.	1109, 1110	Wehrle, A.	373, 574, 585, 589, 590
Vortmann	526	Weibel	47, 48, 50
Voss, W.	490	Weibull, M.	643, 645, 669, 880
Vučnik, M.	650	Weichert, F.	139, 1076
Vukits, B.	461	Weidner, C. W.	131
Vrba, K.	249	Weigelt, D.	937
Wackenroder, H.	91, 883	Weigel, Ch. E.	346
Wada, T.	601, 603	— O.	521, 870
Wadsworth, M. E.	610	Weiger, K.	746, 747, 748
Wagner, A.	45, 46, 48	Weimarn, P. v.	116, 121, 143
— E.	36, 146, 1078, 1143	Weinmayr, J.	349, 351
— P.	54	Weinschenk, E.	60, 91, 94, 249,
— Percy, A.	1008, 1010	462, 468, 576, 579, 581, 587, 589, 603,	
— R.	389	613, 634, 651, 813, 814, 816, 817, 820, 846	
Wahl, W.	789	Weintraub, E.	36
Waidner, C. W.	21, 1027, 1046, 1072	Weisbach, A.	293, 874, 883, 978
Wait, F. G.	773, 776	Weise, G. L.	1159
Walden, H.	665, 666	Weiser, H. B.	733
— P.	462	Weiss, E.	552
Walker, J.	382, 403, 404	— P.	645, 646
— P. H.	862	Weissenberg, K.	1040, 1144
— T. L.	518, 666	Weith, W.	43, 359, 360
Wallace-Stewart, R.	23	Weller, A.	508
Wallot, J.	1053, 1156, 1164	Wells R. C.	155, 171
Waltenberg, R. G.	1113, 1134	Weltner, W.	912
Walter, B.	878, 1037	Weltz	54
Sartorius v. Waltershausen, W.	74	Weltzien, F.	476, 690
Walther, J.	500, 747	Wencelius	939
Walton, J. H.	508	Wendeborn, B. A.	742
Wandesleben	155	Wense, W.	412, 423
Warburg, F.	337	Weppen, F.	78
Ward	189, 190, 191, 192, 193, 195	Werchowsky, W.	57, 93
Warren, Ch. W.	40, 645	Wereschagime, N.	1001
— H. N.	124	Werner, E.	101
— H. W.	544	— S.	1172
Warrington, R.	154, 389	Wernicke, W.	85, 504
Wartenberg, H. v.	21, 123, 131, 132,	Werry, E. T.	821, 868
212, 1016, 1020, 1023, 1046, 1136, 1154,		Wertheim, G.	1013, 1016
1156, 1163, 1164		— N.	19, 148
Warth, F. J.	485, 486, 487, 489,	Werther, G.	306, 544
490, 491, 492, 499		Wervecke, van	762

- Westgren, A. 616
 Westmann, J. 632
 Westermoreland, J. W. 926
 Wetzlar, G. 124
 Weyde, H. V. D. 211
 Wheeler, P. Davey 541
 — R. V. 798
 White, W. P. 1055, 1058, 1190
 Whitehead, R. E. 240
 Whitfield, J. E. 409, 412, 414, 419,
 424, 574, 575, 577, 579, 580, 581, 583,
 584, 585, 586, 587, 588, 591, 592, 593,
 596, 597, 598, 599, 600, 602, 604, 607,
 611, 815, 816, 868
 Whitney, J. D. 72, 74, 274, 275, 276
 — R. 290, 298
 Whitten, J. L. 1144
 Wibel, F. 52, 54, 55, 57, 71,
 72, 74, 75, 81, 88, 89, 91, 94, 95, 96,
 188, 191, 193, 194, 197, 635
 — K. 188, 198
 Wichelhaus, H. 582, 816, 820
 Wicke, W. 55, 595
 Wied, W. H. 77
 Wiedeburg, O. 1026
 Wiedemann, E. 342
 — G. 61
 Wiegner, G. 500
 Wieland, H. 1151
 Wien, W. 130, 211, 1023, 1046,
 1063, 1077, 1078
 Wienecke, L. 382
 Wiese, Th. 705
 Wieser, H. 651
 Wietzel, E. 37, 145, 146
 Wigand, Alb. 1055
 Wiik, F. J. 289, 511
 Wiitgen, B. 423
 Wilcox, W. G. 157
 Wild, H. 356, 451
 Wilde 194
 Wilhelm, O. 940, 941
 — R. M. 332
 Wilke-Dörfurt, E. 107, 111
 Wilkens 732
 Wilkes 67
 Wilkinson, C. 274
 Will 487
 — W. 613, 876
 William, Mc 571
 Williams, C. P. 881
 — W. C. 383
 Willmann, K. 667, 668, 669, 670
 Willstätter, R. 173, 1162
 Wilm, Th. 232, 363, 1100, 1105,
 1114, 1117, 1121, 1125, 1145, 1158,
 1159, 1166
 Wilsmore, N. T. M. 340, 341, 1085, 1086
 Wimmer 66, 67
 Wincell, H. V. 258
 Winch, H. J. 903
 Winchell 67
 Winkler, Cl. 52, 124, 293, 537,
 538, 613, 690, 778, 779, 788, 815, 820,
 826, 873, 928, 1122
 — K. 124, 371
 Winkelmann, A. 220, 337, 377,
 1132, 1133
 Winogradsky, S. 756, 757
 Winteler, F. 1100
 Winter, H. 554
 — R. M. 1048, 1041, 1157, 1164
 Wippelmann, W. 18
 Wisner, D. F. 845
 Wislicenus 82
 Wissotsky, N. 252, 776, 777, 808,
 980, 1000, 1001, 1002, 1006
 Withney, J. D. 254
 Withrow 176
 Witkowski, A. W. 1060
 Wittich, E. 305, 306
 — S. 693
 Wittstein, G. C. 397
 — J. C. 156, 718, 733
 Witzmann, W. 1160
 Woakes R. 261
 Wöhler, F. 54, 55, 60, 114, 115, 293, 598,
 613, 617, 628, 714, 769, 775, 778, 781
 — L. 93, 99, 159, 183, 443,
 521, 543, 577, 826, 1104, 1180, 1109,
 1113, 1122, 1124, 1125, 1151, 1152, 1160
 Wölbling, H. 639, 720, 721
 Wölfler, V. 1035
 Wogan, M. v. 331
 Wohlfahrt, A. B. 530
 Wohlwill, E. 59, 60, 240
 — P. 92
 Woker, G. 1160, 1168
 Wolf, E. 146
 — G. 276, 1148
 — J. E. 120, 245
 Wolff 830
 Wolle 517, 520
 Wolny, E. 732
 Wood, R. W. 345
 Woodward, A. S. 880
 Worthington, A. M. 331
 Woudstra, H. W. 115
 Wright, A. W. 609
 — F. E. 44, 48, 51, 59
 Wrightson, J. 127
 Wülfing, A. 631
 Wüllner, A. 335
 Wunder, A. 633
 — M. 528, 538
 Wyckoff, R. W. G. 1158
 Yamada, M. 1149
 Yenkataramaiah, Y. 1150
 Yorke, Th. 169
 Young, J. 1043
 Young, R. B. 271
 Zahn, K. 1143, 1158
 Zakrzewski, C. 647

Zakrzewski, J.	24	Zimányi,	521
Zailnski, E.	633, 647	Zimmermann	506
Zambonini, F.	103, 104, 551, 630, 641	— A.	839
Zaubitzer	587	— Cl.	544
Zavaritsky	1006	Zintl, E.	1172
Zeitschel	975	Zirkel, F.	295, 433, 482, 543, 682, 850
Zemjatschensky, P. A.	673, 677, 764	Zöpplitz, K.	19
Zenghelis, C.	21, 1100	Zoppetti	69, 71
Zepharovich, V. v.	95, 484, 485, 492, 740	Zsigmondy, R.	281, 1153, 1160, 1162
Zerrener, C.	934, 938	Zwanziger	366

Sachregister.

Die Zahlen beziehen sich auf die Seiten.

- | | |
|--|--|
| <p>Actinium X 309</p> <p>Adamantine (Korund) 436</p> <p>Adamas (Korund) 436</p> <p>Adlerstein (Limonit) 682</p> <p>Aerolith (Goethit) 669</p> <p>Aithalith (abnormaler [weicher], Psilomelan, Asbolan) 875</p> <p>Alexandrit (Chrysoberyll) 510</p> <p>— Synthese 513</p> <p>Aluminate 510</p> <p>Aluminium 435</p> <p>— Reaktionen 436</p> <p>— — mikrochemischer Nachweis 436</p> <p>— Verbreitung 435</p> <p>Amalgame 358, 360</p> <p>— Goldamalgame 360</p> <p>— Gold-Silberamalgame 372</p> <p>— Silberamalgame 364</p> <p>Amethyst, orientalischer (Korund) 436</p> <p>Analysenmethode des Bauxites 505</p> <p>— Phosphorsäurebestimmung 509</p> <p>— Titanbestimmung 508</p> <p>— Trennung des Al und Ti vom Fe 507</p> <p>— Trennung des Fe, Al und Ti von den Erdalkalien und Mg 506</p> <p>— Vanadiumbestimmung 509</p> <p>— Wasserbestimmung 505</p> <p>Analysenmethode des Goldes 172</p> <p>— Auffindung des Goldes 178</p> <p>— — chemisches Verfahren 178</p> <p>— — physikalisches Verfahren 178</p> <p>— Platinmetalle und Gold 185</p> <p>— Probiervverfahren 176</p> <p>Analysenmethode der Manganoxyde 829</p> <p>— aktiver Sauerstoff 835</p> <p>— Aufschließen der Oxyde 834</p> <p>— Oxydationsstufen 833</p> <p>— qualitativer Nachweis 829</p> <p>— quantitative Methoden 829</p> <p>— titrimetrische Bestimmung des Mn 830</p> <p>Analysenmethode des Platins 983</p> <p>— Bestimmung des Eisens 993</p> <p>— Bestimmung des Osmiridiums 992</p> <p>— Bestimmung des Platins 991</p> <p>— Bestimmung des Rhodiums 399</p> | <p>Analysenmethode des Platins, Methode von Berzelius 984</p> <p>— — von Claus 985</p> <p>— — von Deville und Debray 986</p> <p>— — von Deville und Stas 987</p> <p>— — von Holtz 990</p> <p>— — von Leidié und Genossen 989</p> <p>— — von Thüringer und Wunder 994</p> <p>— Mohre 991</p> <p>— Trennung des Goldes vom Palladium 995</p> <p>— — des Kupfers vom Rhodium 995</p> <p>— — des Palladiums vom Kupfer 991</p> <p>— — von Platin und Iridium 993, 994</p> <p>— — des Platins und Iridiums vom Rhodium 992</p> <p>Arquerit (Silberamalgame) 364</p> <p>Asbolan (abnormaler [weicher] Psilomelan) 875</p> <p>Ascharit 406</p> <p>— Analysen 406</p> <p>— Eigenschaften 406</p> <p>— Formel 406</p> <p>— Genesis 430</p> <p>— künstliche Bildung 406</p> <p>— Paragenesis 430</p> <p>— Vorkommen 406, 430</p> <p>Asterie (Korund) 436</p> <p>Automolit (Zinkspinell) 527</p> <p>Awaruit (Eisen, tellurisches) 767</p> <p>— Vorkommen 802</p> <p>Bäckströmit 845</p> <p>— Analysenmethode 829</p> <p>— Analysenzusammenstellung 845</p> <p>— Eigenschaften 846</p> <p>— Formel 846</p> <p>— Genesis 846</p> <p>— Vorkommen 846</p> <p>Ballagius (Spinell) 515</p> <p>Ballas (Spinell) 515</p> <p>Ballasrubin 515</p> <p>Barium 302</p> <p>— Reaktionen 303</p> <p>— — mikrochemische 303</p> <p>— Vorkommen im Mineralreich 302</p> <p>Bariumspinell (künstlicher Spinell) 525</p> <p>Basalteisenstein (Limonit) 680</p> |
|--|--|

- Basanomelan (Eisenglanz) 629
- Bauxit 481
- — — — — Analyse methode 505
- — — — — Gesamtanalyse 505
- — — — — Phosphorsäurebestimmung 509
- — — — — technische Analyse 510
- — — — — Titanbestimmung 508
- — — — — Trennung v. anderen Metallen 506
- — — — — Vanadinbestimmung 509
- — — — — Wasserbestimmung 505
- — — — — Analysenzusammenstellung 484
- — — — — Analyse des — von Arkansas 485, 486, 488, 490, 491
- — — — — von Balaghat in Ostindien 488
- — — — — von Beaux in Frankreich 488, 490, 492
- — — — — vom Bihargebirge, Ungarn 488, 489, 491, 492
- — — — — von Bistrica, Wochein (Krain) 484
- — — — — von Bouches du Rhône (Frankreich) 489
- — — — — von Darling Ranges in Westaustralien 485, 486
- — — — — von Druš (Dalmatien) 488
- — — — — vom Fort Hamilton (Ostindien) 491
- — — — — von Gabun 484
- — — — — von Georgia, U. S. A. 488, 490, 491, 492
- — — — — von Giriliguma in Ostindien 491
- — — — — vom Golf Pavillon (Ostindien) 485
- — — — — von Grgin brieg (Kroatien) 484, 487
- — — — — von Hérault in Frankreich 492
- — — — — von Hvar (Milna), Dalmatien 484
- — — — — von Jacksonville in Alabama 486
- — — — — von Katni, Jubbulpore-distrikt, Indien 492
- — — — — von Katni in Ostindien 488
- — — — — von Kljake (Dalmatien) 484
- — — — — von Kodaikanal in Ostindien 486
- — — — — von Kolohandi in Ostindien 492
- — — — — von Langsdorf in Groß-Hessen 487
- — — — — von Lecce dei Marsi (Italien) 486, 487, 488, 489, 490
- — — — — von Les Beaux, Frankreich 488, 490, 492
- — — — — vom Lirital in Italien 490
- — — — — von Little Rock, Arkansas 485, 488, 489
- — — — — von Madagaskar 485, 486, 488, 489, 491
- Bauxit, Analysenzusammenstellung
- — — — — Analyse des von Marwarain Ostindien 487, 489
- — — — — von Mazin in Kroatien 485, 486, 487
- — — — — von Moitessier in Frankreich 486, 492
- — — — — von Moseć in Dalmatien 491
- — — — — von Mühlbach in Groß-Hessen 486
- — — — — von Nilgiris in Ostindien 485
- — — — — von Novigrad in Dalmatien 490
- — — — — von Palamow in Ostindien 492
- — — — — von Pescina in Italien 486
- — — — — von Pescosolido in Italien 489, 490
- — — — — von der Provence (Frankreich) 490, 492
- — — — — von Puha in Ostindien 485
- — — — — von Rewah (Ostindien) 490
- — — — — von Rocca di Mezzo, Italien 489
- — — — — von Rudopolje in Kroatien 488, 491, 492
- — — — — von Rupjhar, Balaghat (Ostindien) 488
- — — — — von Samnapur in Ostindien 489
- — — — — von Satara (Ostindien) 485, 486
- — — — — von den Seyschellen 484, 486, 487, 489
- — — — — von Sirgenjah in Ostindien 490
- — — — — von Skočaj in Kroatien 485, 489
- — — — — von Studeno Vrelo, Zupanjac, Bosnien 489
- — — — — von Surinam 484, 485, 487, 488, 491
- — — — — von Usambara (Madagaskar) 489
- — — — — von Varsonkolyos im Bihargebirge, Ungarn 488, 491
- — — — — vom Vogelsberg in Hessen 487, 488
- — — — — von Vratce (Kroatien) 489
- — — — — von Wochein in Krain 484, 490, 491
- — — — — von den Wogan Hills in Westaustralien 486
- — — — — von Yap (Karolinen) 484
- — — — — von Zupanjac in Bosnien 489
- — — — — chemische Eigenschaften 492
- — — — — Formel 482
- — — — — Genesis 493
- — — — — Lateritverwitterung 496

- Boracit, physikalische Eigenschaften 493
 — technische Analyse 510
 — Technologie 500
 — technisch wichtige Vorkommen 505
 — Vorkommen 493
 Bauxit (Bauxit) 481
 Beauzit (Bauxit) 481
 Beldongrit (abnormaler, weicher Psilomelan) 872
 Beryllium 283
 — Reaktionen 283
 — Vorkommen 283
 Bismutaurid (Gold) 188
 Bixbyit 901
 — Analysenmethode 829
 — Analysenzusammenstellung 901
 — Eigenschaften 902
 — Formel 902
 — Vorkommen 902
 Blauerz (Limonit) 681
 Blutstein (Eisenglanz) 629
 Bobrovkit (Eisen, tellurisches) 767
 — Vorkommen 808
 Bohnerz (Limonit) 680, 745
 — Analysen 682ff., 750, 753, 755
 — Entstehung 745
 Bor 374
 — Reaktionen 374, 375
 — Vorkommen im Mineralreich 374
 Boracit 418
 — Analysen 419, 423
 — Doppelbrechung 419
 — chemische Eigenschaften 419
 — Formel 419
 — Genesis 430
 — künstliche Bildung 423
 — Paragenesis 430
 — physikalische Eigenschaften 419
 — spezifische Wärme 420
 — Umwandlungswärme 420
 — Varietäten 422
 — Volumveränderung 421
 — Vorkommen 423, 430
 Borate 400
 — Entstehung 430
 — Paragenesis 430
 — Übersicht 401
 — Vorkommen 430
 Borax 402
 — chemische Eigenschaften 402
 — chemische Zusammensetzung 402
 — Genesis 430
 — künstliche Bildung 404
 — Molekularzustand 402
 — Paragenesis 430
 — physikalische Eigenschaften 402
 — Vorkommen 404, 430
 Borazit (Boracit) 418
 Bordosit (Silberamalgam) 364
 Bormagnesit (Szaibelyit) 412
 Bornatrocacit 413
 — Analysen 413
 Bornatrocacit, Eigenschaften 413
 — Formel 413
 — Genesis 430
 — künstliche Bildung 414
 — Paragenesis 430
 — Varietäten 413
 — Vorkommen 414, 430
 Borsäure (Sassolin) 375
 — Borsäurelösungen 380
 — — Analysen 395
 — — Entstehung in den Soffionen 388
 — — Gefrierpunkt 380
 — — Leitfähigkeit, elektrische 382
 — — Siedepunkt 380
 — — der Soffionen 385
 — — spezif. Brechungsvermögen 383
 — Industrie 391
 — Rohe Borsäure 398
 Borsäures Natron (Borax) 402
 Brauneisen (Limonit) 680
 Brauneisenerz (Limonit) 680
 Brauneisenstein (Limonit) 680
 Braunit 896
 — Analysenmethode 838
 — Analysenzusammenstellung 896
 — — — von Bimlipatam, Ostindien 896
 — — — von Botnedalen (Telemarken, Schweden) 897
 — — — von Chhindwára Distrikt (Zentral-Prov. Indien) 898
 — — — von Chur in Graubünden 897
 — — — von Elba 897
 — — — von Elgersburg in Thüringen 897, 898
 — — — aus dem Engadin in der Schweiz 897
 — — — von Garividi, Vizagapatam, Madras (Indien) 898
 — — — von Ihabua (Zentralindien) 898
 — — — von Jacobsberg im Wermland in Schweden 898
 — — — von Kácharwáhi, Zentral-Prov. (Indien) 898
 — — — von Kájlidongri, Zentralindien 898
 — — — von Långban in Schweden 896
 — — — von Minas Gerães in Brasilien 898
 — — — von Munsur, Nagpur (Indien) 897
 — — — von Nágpur, Zentral-Prov. (Indien) 898
 — — — von Oehrenstock in Schwarzenburg-Sondershausen (Preußen) 898
 — — — von Pesillo in Piemont 896
 — — — von St. Marcel (Piemont) 896, 897, 898
 — — — von Schwarzenburg in Preußen 898

Braunit, Analysenmethode, Analysenzusammenstellung des — von Sitapár, Zentral-Provinz (Indien)	898	Brucit, Analyse des — von der Woods Mine, Texas	290
— — — von Sondershausen in Preußen	898	— Eigenschaften	291
— — — von der Spexerydgrube in Schweden	898	— Formel	291
— — — von Tinzen bei Chur in Graubünden	897	— Genesis	293
— — — von Vizagapatam, Madras (Indien)	890	— Manganbrucit	291
— — — von Vizianagram in Ostindien	896	— optische Anomalien	292
— — — von Wellington Distrikt, Neu Süd-Wales	898	— Synthese	293
— Eigenschaften	900	— Umwandlung	293
— Formel	899	— Vorkommen	293
— Genesis	901	— Wassergehalt	292
— Konstitution	899	— zufällige Bildung	293
— Synthese	900	Bunsenit	974
— Vorkommen	901, 909	— Analyse	974
Braunmanganerz	846	— Eigenschaften	974
Braunstein (Pyrolusit)	854	— Formel	974
Brostenit (abnormaler [weicher] Prilomelan)	876	— Synthese	974
Brucit	289	— Vorkommen	974
— Analysenzusammenstellung	289	Cadmium	305
— Analyse des — von Afghanistan	291	— Reaktionen	305
— — — von der Coyne Eisenmine Vallée d'Aoste	290	— Vorkommen im Mineralreich	305
— — — von Fritz Island, Pennsylvanien	291	Cadmiumoxyd	305
— — — von Fulton Lancaster Co., Texas	290	— Analyse	305
— — — von Hoboken, New-Jersey	290	— Eigenschaften	306
— — — von Ihtis in Finnland	289	— Formel	305
— — — von Jakobsberg in Schweden	291	Cäsium	169
— — — von der Lows Mine, Lancaster Co., Texas	290	— Bestimmung	169
— — — von Lysogorsk, Gouv. Jelisabetpol (Transbaikalien)	289	— Fällbarkeit	171
— — — von der Magnitnaja-Gora; Ural	289	— Isolierung	169
— — — von der Nikolajew-Maximiliangrube, Ural	289	— Nachweis	169
— — — vom Orenburger Gouvernement	289	— qualitative Reaktionen	170
— — — von Perheniemi in Ihtis (Finnland)	289	— quantitative Bestimmung	171
— — — von der Perowskit-Grube im Ural	289	— Spektrum	170
— — — von Philipstadt im Wermland (Schweden)	289	— Vorkommen	169
— — — von Reading, Berks. Co., Pennsylv.	291	Calcium	303
— — — von Sinking Spring, Pennsylvanien	291	— Reaktionen	304
— — — von Statoust im Ural	289	— — mikrochemischer Nachweis	304
— — — von Swina Ness	290	— Vorkommen im Mineralreich	303
— — — von Unst, Shetlandinsel, Schottland	290	Calciumspinell (künstlicher Spinell)	525
		Calcozinkit	301
		— Analyse	301
		— Eigenschaften	301
		Calvonigrit (Psilomelan, kristallinischer)	871
		Candit (Spinell)	5, 15, 516
		Carbunculus (Spinell)	515
		Cassiopeium	560
		— Vorkommen	560
		Catarinit (Eisen, tellurisches)	767
		— Vorkommen	809
		Cer	557
		— Vorkommen	557
		Cesärolith (Wad)	883, 905
		— Analyse	905
		Ceylanit (Spinell)	515, 516
		Ceylonit (Spinell)	515, 516
		Chalkophanit	902
		— Analysenmethode	829
		— Analysenzusammenstellung	902
		— Eigenschaften	902
		— Formel	902

- Chalkophanit, Genesis 903
 — Vorkommen 903
 Chalkotrichit (Cuprit) 82
 Chileit (Lepidokrokit) 671
 Chlorospinell (Spinell) 515
 — Analysen 518
 Chromspinell (Picotit) 662
 Chrysoberyll 510
 — Analysen 511
 — Brechungsexponenten 512
 — Eigenschaften 512
 — Formel 511
 — Genesis 513
 — Lötrohrverhalten 511
 — Synthese 513
 — Verhalten gegen Strahlen 512
 — Vorkommen 513
 Colemanit 414
 — Analysen 414
 — Eigenschaften 415
 — Formel 154
 — Genesis 430
 — künstliche Bildung 415
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 415, 430
 Corindon 436
 Corivendum (Korund) 436
 Coronadit 904
 — Analysen 904
 — Eigenschaften 905
 — Formel 905
 — Vorkommen 905
 Corundum (Korund) 436
 Crednerit 895
 — Analysenmethode 829
 — Analysenzusammenstellung 895
 — Eigenschaften 895
 — Formel 895
 — Genesis 896
 — Umwandlung 896
 — Vorkommen 896, 909
 Cuprit 82
 — amorphes Kupferoxydul 87
 — Analysen 82
 — Ausdehnung 85
 — Brechungsquotienten 85
 — chemische Eigenschaften 84
 — chemische Zusammensetzung 82
 — Dichte 85
 — Formel 83
 — Genesis 94
 — Hüttenprodukt 96
 — Jodgehalt 84
 — juvenile Bildung 85
 — Leitfähigkeit, elektrische 85
 — Löslichkeit 87
 — physikalische Eigenschaften 84
 — Pseudomorphosen 88
 — Schmelzpunkt 87
 — Selengehalt 83
 — spezifische Wärme 85
 — thermisches Verhalten 86
 — Vorkommen 94
 Cuprit, Umwandlung 88
 — zufällige Bildung 97
 Cymanophan (Chrysoberyll) 510
 Delafossit 664
 — Analysen 664
 — Eigenschaften 665
 — Formel 665
 — Synthese 665
 — Vorkommen 665
 Demantspat (Korund) 436
 Devonit (Hydrargillit) 471
 Diaspor 464
 — Analysenzusammenstellung 464
 — — — Analyse des — von Bahia in
 Brasilien 465
 — — — — von Bandeiro do Mello
 in Brasilien 464
 — — — — vom Bihargebirge (Un-
 garn) 464
 — — — — von Gleinitz bei Jor-
 dansmühl (Schlesien) 464
 — — — — von Gumuch-Dagh
 (Kleinasien) 465
 — — — — von Horrsjöberg im
 Wermland (Schweden) 465
 — — — — von Katharinenburg im
 Ural 464, 465
 — — — — von Kossobrod bei
 Katharinenburg 464
 — — — — von Mramorskoi bei
 Katharinenburg im Ural 465
 — — — — vom Mt. Robinson
 (Rosita Hills) Colorado 464
 — — — — von Muncsásza im Bi-
 hargebirge (Ungarn) 464
 — — — — von der Insel Naxos 465
 — — — — von Newlin (Pennsyl-
 vanien) 465
 — — — — von Ober-Arö im
 Langesundfjord 465
 — — — — von den Rosita Hills
 in Colorado 464
 — — — — von San Isabel de Para-
 guassú (Brasilien) 464
 — — — — von Schemnitz in Un-
 garn 464
 — — — — von Südnorwegen 465
 — — — — von Tumbull in Con-
 necticut 464
 — — — — aus dem Ural 464, 465
 — chemische Eigenschaften 466
 — Brechungsquotienten 468
 — Formel 466
 — Genesis 469
 — Löslichkeit 467
 — optische Eigenschaften 468
 — physikalische Eigenschaften 467
 — Synthese 468
 — Umwandlung 471
 — Vorkommen 469
 Diasporit (Diaspor) 464
 Disluit (Gahnit) 527

- Disluit (Gahnit), Analysen . 528, 529
 — Formel 529
 Dysluit (Gahnit) 527
 Dyslysit (Phosphornickeisen) . . 810
 Dysprosium 559
 — Vorkommen 559
- Eichwaldit** (Jeremejewit) 425
- Eisen** 560
 — Ferrieisen 567
 — Ferroeisen 561
 — Meteoreisen 562
 — mikrochemischer Nachweis . . 562
 — Reaktionen 561
 — Verbreitung 560
- Eisen, gediegenes** (Eisen, tellurisches) 767
- Eisen, terrestrisches** (Eisen, tellurisches) 767
- Eisen, tellurisches** 767
 — Analysenzusammenstellung . . 768
 — Analyse des — vom Arverprindsens Eiland in Grönland . 770
 — — — von Asuk auf Disco (Grönland) 770
 — — — von Awarua auf Neuseeland 774
 — — — von Bühl bei Weimar in Cassel 774
 — — — von Burke Co., Nordcarolina U. S. A. 772
 — — — von Cameron, Clinton Co., U. S. A. 771
 — — — von Cameron, Nipissingdistrikt, Ontario, (Canada) . . 773
 — — — von Chotzen in Böhmen . . 774
 — — — von Disco in Grönland 770, 771
 — — — von Ekaluit, Nugssuak in Grönland 771
 — — — von Fiskernaes, Godthaabdistrikt in Grönland . . . 771
 — — — von der Fortune Bay auf Disco in Grönland 771
 — — — vom Fraser River, Lillaet Distr. Brit. Columbia . . 773
 — — — von George River, Awarua, Neuseeland 774
 — — — von Holden, Johnston Co., U. S. A. 772
 — — — von Hoole Canyon, Pelly River, Yukon (Canada) . . 773
 — — — vom Hundeeiland zwischen Disco und Egedesminde, Grönland 771
 — — — von Josephine Co. in Oregon U. S. A. 771, 772
 — — — auf der Larionowschen Halbinsel westlich des Kanals, der den Bosfor mit der Bucht Nowik vereinigt bei Wladiwostok . 774
 — — — von Lillooet im Lillaet Distrikt, Brit. Columbia 773
- Eisen, tellurisches, Analysenzusammenstellung, Analyse des — vom Mellemfjord auf Disco in Grönland** 770
 — — — von Montgomery Co., Virginia 772
 — — — von Niakornak in Grönland 770
 — — — von Nikolai Wosimskij bei Wologda 774
 — — — von Octibeha Co. in Mississippi 771
 — — — von Ovifak 768, 769
 — — — auf der Russischen Insel auf der Larionow-Halbinsel bei Wladiwostok 774
 — — — von St. Caterina in Brasilien 774
 — — — von St. Josephs Island, Lake Huron (Ontario) Canada . 773
 — — — von Sermermiut bei Jakobshavn in Grönland 771
 — — — vom South Fork am Smith River im Bezirke del Norte, Californien 772
 — — — von Uifak (Ovifak) auf Grönland 768, 769
 — — — von Weaubleau, Hickory Co., U. S. A. 771
 — — — von Wologda 774
 — Analysenberechnungen 775
 — Brechungsquotienten 777
 — chemische Eigenschaften . . . 777
 — Genesis 780
 — Löslichkeit 778
 — metallographische Untersuchungen 794
 — Nickelgehalt 776
 — physikalische Eigenschaften . . 777
 — System Fe—FeS 793
 — Vorkommen 780
 — — unsichere 804
- Eisenbrucit** 294
 — Analyse 294
 — Analysenberechnung 294, 295
 — Eigenschaften 295
- Eisenglanz** 629
 — Analysenzusammenstellung . . 630
 — Analyse des — vom Aarmassiv (Schweiz) 630
 — — — vom Bachistock in der Schweiz 630
 — — — von Binnental in Wallis . 630
 — — — von der Insel Butte in Schottland 631
 — — — von Elba 630
 — — — von Franklin Furnace in New Jersey 631
 — — — von Langö bei Kragerö in Norwegen 631
 — — — von Ouro preto in Brasilien 631

- Eisenglanz, Analysenzusammenstellung, Analyse des — von der Peder-Ankergrube in Norwegen . 631
 — — — von Ridge Ores . . . 637
 — — — von Rio Calamita auf Elba 630
 — — — vom St. Gotthard in der Schweiz 630
 — — — vom Stromboli 631
 — — — vom Vesuv 630
 — Ausdehnungskoeffizienten 632
 — Brechungsquotienten 631
 — chemische Eigenschaften 633
 — Elastizitätskoeffizient 632
 — elektrische Leitfähigkeit 632
 — Genesis 638
 — Löslichkeit 630
 — Paragenesis 638
 — physikalische Eigenschaften 631
 — Schmelzbarkeit 633
 — Synthese 633
 — Umwandlung 636
 — — Analysen 637
 — Vorkommen 638
 — zufällige Bildung 636
 Eisenglimmer (Eisenglanz) 629
 Eisenglimmer, rubinroter (Lepidokrokit) 668
 Eisenhydroxyd 667
 — Goethit 668
 — Limonit 681
 Eisenniere (Limonit) 682
 Eisennitrid (Siderazot) 826
 Eisenooolithe (Limonit) 680
 Eisenoxyd (Eisenglanz) 629
 Eisenpecherz (Limonit) 681
 Eisenpicotit (Spinell) 515
 — Analysen 519
 Eisenrahm, roter (Eisenglanz) 629
 Eisenrose (Eisenglanz) 629
 Emery (Korund) 936
 Emery (Korund) 936
 Empholit (Diaspor) 464
 Erbium 559
 — Vorkommen 559
 Erdkobalt, schwarzer (abnormaler [weicher] Psilomelan, Asbolan) 875
 Esmeraldit (Limonit) 689
 Europium 558
 — Vorkommen 558
Faoteit 105
 — Analyse 105
 — Eigenschaften 106
 — Formel 106
 — Vorkommen 106
 Ferrihydroxyd 667
 Ferrioxydmonohydrat (Goethit, Lepidokrokit, Limonit) 668
 Ferrosilicin (Siliciumeisen) 826
 Flake-Gold 264
 Franklandit ((Bornatocalcit) 413
 Franklinit 658
 — Analysen 658
 — — ältere 658
 — — neuere 659
 — Analysenberechnungen 660
 — Eigenschaften 660
 — Formel 660
 — Genesis 662
 — Synthese 661
 — Umwandlung 662
 — — Analyse 662
 — Vorkommen 662
Gadolinit 558
 — Vorkommen 558
Gahnit 527
 — Analysenzusammenstellung 527
 — — Analyse des — von Ambatofotsikoly, Madagascar 528
 — — — von Bodenmais in Bayern 527
 — — — von der Cantongrube, Georgia U. S. A. 528
 — — — vom Chaffee Co. (Colorado) 528
 — — — von der Cotopaxigrube, Colorado 528, 531
 — — — von der Deake Glimmergrube (Nord-Carolina) 528
 — — — von Delaware Co. (Pennsylvanien) 527
 — — — von Fahlun in Schweden 527
 — — — von Franklin Furnace (New-Jersey) 527
 — — — von Franklin Macon Co. (Nord-Carolina) 528
 — — — vom Helsingland in Schweden 528
 — — — von Madagascar 528
 — — — von den Mason Brang bei Franklin, Macon Co. (N. Carolina) 528
 — — — von Migliandone in Piemont 527
 — — — von Minas Gerães in Brasilien 527
 — — — von Mine Hill bei Franklin (New-Jersey) 527
 — — — von Mitchel Co. (Nordcarolina) 528
 — — — von Ornavasso in Piemont 527
 — — — von Rive in Massachusetts 527
 — — — von der Snuggen-Grube in Helsingland (Schweden) 528
 — — — von Sterling in New-Jersey 529
 — — — von Tiriolo in Calabrien 528
 — — umgewandelter 531
 — Brechungsquotienten 530

- Gahnit, Eigenschaften 530
 — Formel 529
 — Genesis des 532
 — Synthese 529
 — — Analyse 530
 — Umwandlung 531
 — — Analysen 531
 — Vorkommen 532
 Gallium 532
 — Darstellung 535
 — Nachweis 534
 — spektroskopisches Verhalten . . . 534
 — qualitative Bestimmung 532
 — quantitative Bestimmung 534
 — Vorkommen in Mineralien 532
 Gelbeisenerz (Limonit) 681
 Gelbeisenstein (Limonit) 681
 Gibbsit (Hydrargillit) 471
 Girasol (Korund) 436
 Glanzbraunstein (Hausmannit) 890
 Glanzeisen (Phosphornickeleisen) 810
 Glanzmanganerz (Manganit) 846
 Glaskopf, roter (Eisenglanz) 629
 Glaskopf, brauner (Limonit-Goethit) 629
 Glaskopf, schwarzer (normaler Psilomelan) 863
 Goethit 668
 — Analysenzusammenstellung 668
 — — Analyse des — von Achwarastal, Cathness (Schottland) 670
 — — — — von Amberg in Bayern 669, 670, 671
 — — — — von Beresowsk im Ural 670
 — — — — aus Brasilien 670
 — — — — von Bring, Orkney Insel Hoy (Schottland) 671
 — — — — von der Mündung des Burn auf der Insel Hoy 671
 — — — — von Caithness in Schottland 669
 — — — — von Capo d'Arco auf Elba 670
 — — — — von Cat Nick, Nordende der Salisbury Crags, Edingburghshire (Schottland) 672
 — — — — von Chalmoux, Dep. Saône-et-Loire 670
 — — — — von Chizeuil, Dep. Saône-et-Loire 670
 — — — — von Cornwall in England 669
 — — — — von Coquimbo (Chile) 671
 — — — — von Dankow in Zentralrußland 673
 — — — — von Diamond Hill, Rhode Island 670
 — — — — vom Dünsberg bei Gießen 669
 — — — — von Easton in Pennsylvanien 671, 672
 — — — — von Elba 670
 Goethit, Analysenzusammenstellung, Analyse des — von der Eleonore Grube bei Gießen 669
 — — — — vom El Paso County, Colorado 669
 — — — — von Eiserfeld im Siegerlande 669, 670
 — — — — von den Garleton Hills in Haddingtonshire in Schottland 669
 — — — — vom Harz 671
 — — — — von Herdorf zwischen Sieg und Heller 670
 — — — — vom Hollerter Zug zwischen Sieg und Heller 670, 671
 — — — — von Hollfeld im Fränkischen Jura 672
 — — — — von Hoppetoun Monument in Haddingtonshire (Schottland) 669
 — — — — von der Insel Hoy (Schottische Orkney Insel) 671
 — — — — von Huth bei Hamm im Siegener Land 671
 — — — — von der Jassenski-Station, Gouvernement Tula (Rußland) 673
 — — — — vom Krapiwna-Kreis, Gouvernement Tula (Rußland) 673
 — — — — von der La Higuera Grube bei Coquimbo (Chile) 671
 — — — — von Lewaschowka an der Belaja, Orenburg (Rußland) 669
 — — — — von Lipezk im Tambowschen Gouvernement (Rußland) 673
 — — — — von Lostwithiel in Cornwall 669
 — — — — von der Insel Mainland (Schottland) 672
 — — — — von Maryland U. S. A. 671
 — — — — von Michigan 670
 — — — — von Oberkirchen im Westerwalde 669
 — — — — von Oberstein im Birkenfelde 669
 — — — — von Pennsylvanien 671, 672
 — — — — von Pitkäranta in Finnland 669
 — — — — von Polewsky im Ural 672
 — — — — von Rancié in Ariège 669
 — — — — von der Restormel Eisengrube bei Lostwithiel in Cornwall 669
 — — — — von den Salisbury Crags, Edingburghshire, Schottland 672
 — — — — vom Salisbury Co., U. S. A. 672
 — — — — von der Sandlodge Mine auf der Shetland-Insel Mainland (Schottland) 672
 — — — — vom Siegerlande 669, 670, 671

- Goethit, Analysenzusammenstellung,
Analyse des — von Sterlitamak
im Örenburger Gouvernement . 669
— — — von Trosnà, Kreis Krap-
piwa, Gouvernement Tula (Rußland) 673
— — — von unbekanntem Ma-
terial 673
— — — von Wissen im Siegener
Land 671
— chemische Eigenschaften 674
— Brechungsquotienten 676
— Dichte 677, 731
— Entwässerung 674, 726
— Farbe 676
— Formel 674
— Genesis 679
— Löslichkeit 675
— Lötrohrverhalten 675
— optische Eigenschaften 676
— physikalische Eigenschaften 676
— Synthese 678
— Vorkommen 679
— Wassergehalt 674, 726
Gold 186
— Adsorption von Gasen 220
— Allotrope Formen 187
— Altenberg-Vorkommen 251
— Altvater-Vorkommen 250
— Amalgamation 236
— Analyse 172
— Auffindung in Mineralien und
Gesteinen 174
— colorimetrische Bestimmung . 174
— mikrochemischer Nachweis . 175
— Probiervverfahren 176
— quantitative Trennung 175
— Trennung von Arsen 172
— Analysenzusammenstellung 188
— Analyse des — von Adelong
in Südaustralien 189, 190, 191, 202
— — — von der Afrikanischen
Westküste 188
— — — von Alexandro-Andre-
jewskoi bei Miasc im Ural . 194
— — — vom American Fork,
Californien 192
— — — von Analuen, Süd-
Australien 189, 193
— — — von Andocolio in Chile 188,
190, 191
— — — von Angola 190
— — — von Antioquia in Co-
lumbien 194, 195, 198
— — — von Archangelsk 193
— — — von Aschanti in West-
afrika 193
— — — von Baja in Santander
(Columbien). 194
— — — von Bangkok in Siam . 194
— — — von Bantaphan auf Ma-
lakka (Siam) 192
— — — von Barima in British
Gujana 200
Gold, Analysenzusammenstellung,
Analyse des — von Bathurst,
Neu-Süd-Wales 188, 201
— — — von Beresowsk bei Je-
katerienburg 190, 191
— — — von Blak Boy Flat,
Tasmanien 189, 191
— — — von den Bodie-Minen
in Californien 198
— — — von Bogoslowk im
nördlichen Ural 196
— — — von Boonoo Boonoo,
Neu-Süd-Wales 201
— — — von Borneo 199
— — — von Boruschkoi bei
Nischne Tagilsk Ural 189, 192
— — — von Braidwood im
Süden von Neu-Süd-Wales . . 201
— — — von Bucaramanga in
Columbien 188
— — — von Burrangong im Sü-
den von Neu-Süd-Wales 201
— — — von Buttons Creek im
nördlichen Transvaal 189, 190
— — — von Buttons Reef bei
Marabasdad im nördlichen Trans-
vaal 189, 190
— — — vom Rio de Cajones
in Yungas (Peru) 196
— — — von Californien 190,
192, 193, 194, 195, 196
— — — von Carabaya in Peru 196
— — — von Castiglione Chia-
varese, Genua 194
— — — von Casuto in Chile . 195
— — — vom Cerro de Tamaya
in den Küstenkordillern in
Chile 192
— — — von Chaudier in der
Provinz Quebec (Canada) . 193, 194
— — — von Chillan in Chile 195, 196
— — — vom Chuquiaguillo,
Nebenfluß des La Pay in Peru 192
— — — von Clogau in North
Wales 193
— — — vom Comstock Lode in
den Virginia Range, Nevada . . 198
— — — von Connamerook in
British Guyana 201
— — — vom Croghan Kinshela
Mountain, Irland 192, 193
— — — von Cuyani in British
Guyana 201
— — — von Daxlanden bei
Karlsruhe, aus dem Rhein 190
— — — von Delegate im Süden
von Neu-Süd-Wales 201
— — — von Dolgelly im Flusse
Mawddach, North Wales 195
— — — von Dumfriesshire,
Schottland 195
— — — von El Llano, Vega de
Supia in Popayan 191, 194

Gold, Analysenzusammenstellung,
Analyse des — von Elmina an der
Westküste von Afrika 188

— — — — vom Emu Creek im
Süden von Neu-Süd-Wales 201

— — — — von Essequibo in Bri-
tish Gujana 200

— — — — von Fairfield, Neu-Süd-
Wales 201

— — — — vom Feather River in
Californien 193

— — — — von Felső-Verkes bei
Vöröspatak in Siebenbürgen 197

— — — — von Fingal in Tasma-
nien 192

— — — — von Füzés in Sieben-
bürgen 195

— — — — aus der Umgebung von
Genua 197

— — — — von Giandara in Tas-
manien 191, 195

— — — — von Giron in Bolivien 191

— — — — von Gornoschit, Ost-
seite des Uralhauptzuges 188

— — — — von Groete Creek, Bri-
tish Guyana 200

— — — — von Guaicu in Chile 195

— — — — von der Guamo-Grube
bei Marmato, Columbia 197

— — — — von Gwynfynydd im
Flusse Mawddach (North Wales) 195

— — — — von Hargraves, Neu-
Süd-Wales 201

— — — — vom Issét Flusse bei
Schilowa, westl. von Kamenskij
Zavód, Rußland 188, 189

— — — — von Jekaterinburg 188,
189, 190, 192, 196, 197

— — — — von Kalgoorlie in West-
australien 200

— — — — von Kamenskij Zavód
in Rußland 188, 189

— — — — vom Karabaschberge
östl. vom Sojmanowtale im Ural 197

— — — — von Kehl aus dem
Rhein 190

— — — — von Kildonan, Suther-
land (Schottland) 196

— — — — von Knieba am Senegal 190

— — — — von Lanarkshire in
Schottland 195

— — — — von La Paz in Bolivien 189

— — — — aus dem Gebiete des
La Pay in Peru 192

— — — — von La Vega de Supia,
Columbien 197

— — — — von Lombige River,
Angola 190

— — — — von Malakka in Siam 192

— — — — von Malpaso in Antio-
quia (Columbien) 194

— — — — von Marabastad im
nördlichen Transvaal 189, 190

Gold, Analysenzusammenstellung,
Analyse des — von Mariposa in
Californien 196

— — — — von Mariquita in Antio-
quia (Columbien) 194

— — — — von Marmato in Co-
lumbia 197

— — — — vom Mawddach Flusse
in North Wales 195

— — — — von Miasc im Ural 193,
194

— — — — von Mitta Mitta in
Australien 193

— — — — von Montebello in Peru 188

— — — — vom Monte Loretto bei
Castiglione Chiavarese, Prov.
Genua 194

— — — — vom Monte Nello Cara-
baya, Peru 196

— — — — von Montgomery Co.,
Virginia 198

— — — — vom Mount Davison
im Washe Distrikt in Nevada . 198

— — — — von Mount Morgan in
Queensland 190

— — — — von N. Scotia, Tangier
River, Canada 188

— — — — von Nagolnij Krjasch,
Donetzbecken (Rußland) 195

— — — — von Nerigundah im
Süden von Neu-Süd-Wales 201

— — — — von Newjansk im Ural 194

— — — — von Nischne Tagilsk,
Ural 189, 192, 194

— — — — von Nundle, Neu-Süd-
Wales 201

— — — — von Ojas-Anchas in
Antioquia (Columbien) 195

— — — — von Omeo in Australien 195

— — — — von Ophir, Neu-Süd-
Wales 201

— — — — von Ostrij Bugöz, im
Donetzbecken in Rußland 195

— — — — von der Otra-Grube bei
Titribi in Columbia 197

— — — — von Pachim bei Bang-
kok in Siam 194

— — — — von Pamplona in San-
tander, Columbien 194

— — — — von Paruni, British
Guiana 201

— — — — vom Peel River, Neu-
Süd-Wales 201

— — — — aus Persien 190

— — — — von Petropawlowsk am
linken Ufer der Beresowka 191, 198

— — — — von Playa Gritada in
Bolivien 190

— — — — von Popayan, Colum-
bia 191, 197

— — — — von Potaro in British
Guiana 201

- Gold, Analysenzusammenstellung,
Analyse des — von Punitaqui,
Küsten-kordilleren im nördl. Chile 192
— — — von der Punta Arenas
in der Magellanstraße 192
— — — von Quebec in Canada 193,
194
— — — von Queensland, Süd-
Australien 188
— — — aus dem Rhein 190
— — — vom Rocky River, Neu-
Süd-Wales 201
— — — von San Antonio, Co-
lumbia 197
— — — von Santander in Co-
lumbien 194
— — — von Santa Rosa de
Oros in Columbien 196, 198
— — — von Schabrowskoi an
der Ostseite des Uralhauptzuges 188
— — — von der Schilowöissets-
ky-Grube am Flusse Issét, bei Schi-
lowa, westl. von Kamenskij Za-
vód (Rußland) 188, 189
— — — von Schlangenberg 198
— — — vom Sebastianstollen
bei Marmato, Columbia 197
— — — vom Senegal 189,
190, 194, 195
— — — von Siränowsk im Ural 198
— — — vom St. Austell Moor,
Cornwall 193
— — — von der St. Barbara
Grube bei Füzes, Siebenbürgen 195
— — — vom St. Lawrence,
Quebec, Canada 194, 195
— — — von Sofala, Neu-Süd-
Wales 201
— — — vom Sojmanowschen
Tale im Ural 197
— — — vom Southern Distrikt,
südliche Goldfelder von New-
South-Wales 189, 193
— — — vom Río Sucio bei Mari-
quita, Columbia 194
— — — von Süd-Australien 188
— — — von Sutherland 196
— — — von Tambaroora, Neu-
Süd-Wales 201
— — — vom Tangier River, N.
Scotia, Canada 188
— — — von Tibet (wahrschein-
lich Ost-Tibet) 191
— — — von Tiemblaculo bei
Marmato, Columbia 197
— — — von Timbarra, Neu-Süd-
Wales 201
— — — vom Río de Tipuani,
Dep. La Paz, Bolivia 189, 191
— — — von Titribi in Columbia 196,
197
— — — von Trinida in Colum-
bia 196
- Gold, Analysenzusammenstellung,
Analyse des — von Tuena, Neu-
Süd-Wales 201
— — — von Turon, Neu-Süd-
Wales 210
— — — von Uktuss bei Jeka-
terinburg (Issét Fluß) 191
— — — von der Vancouver In-
sel, Canada 191
— — — von Vega de Supia in
Popayan (Columbia) 191, 194, 197
— — — von Victoria auf der
Vancouver Insel, Canada 191
— — — von den Virginia Range,
Washoe, Nevada 198
— — — von Vöröspatak in Sie-
benbürgen 197, 198
— — — von Wanlockhead,
Schottland 195
— — — von Wicklow, am Fuße
des Croghan Kinshela Mountain,
Irland 192, 193
— — — von Windeyer im Westen
von Neu-Süd Wales 201
— — — von der Woitzky Grube
im Gov. Archangelsk 193
— — — von Yungas in Peru 196
— — — von Zarewo-Nikola-
jewskoi im Ural. 139
— Atomwärme 293
— Ausdehnung, lineare 214
— Australien, Vorkommen 212
— Bildung in der Natur 262
— böhmische Vorkommen 241
— Brasilien, Vorkommen 254
— Brechungsquotienten 209
— Californien, Vorkommen 253
— Celebes, Vorkommen 254
— chemische Eigenschaften 223
— Chile-Vorkommen 260
— Chlorationsverfahren 230
— Columbia-Vorkommen 268
— Cyanidlaugerei 231
— Darstellung von reinem 239
— Dehnbarkeit 204
— Dichte 209
— Einwirkung von Gasen 225
— Elastizität 200
— elektrische Eigenschaften 219
— Fällung von reinem — 224
— Fahlun-Vorkommen 256
— Farbe 202
— Feingehalt 199, 200 ff.
— Flake-Gold 264
— Genesis 241
— Gewinnung von reinem — 234
— Goldwäsche 234
— Hohe-Tauern-Vorkommen 248
— Kalgoorlie-Vorkommen 264
— Königswasser-Einwirkung 225
— Kolar-Goldfeld-Vorkommen 253
— kolloides 280
— Eigenschaften 282

Gold, Kompressibilität	210	Hämatit (Eisenglanz)	629
— Krennitz-Vorkommen	251	Hämatites (Eisenglanz)	629
— künstliche Darstellung	226	Hafnium	1170
— Leitfähigkeit, elektrische	214	— Brechungsquotient	1172
— — Einfluß der Erhitzung	217	— Dichte	1172
— Löslichkeit	221	— Eigenschaften	1172
— Madagascar-Vorkommen	262	— Entdeckung	1170
— Mischkristalle mit Cu	220	— Gehalt der Zirkonminerale an	
— Mustard-Gold	264	Hafnium	1173
— nordamerikanische Vorkommen		Löslichkeit	1172
(außer Californien)	258	Nachweis	1171
— optische Eigenschaften	202	Trennung vom Zirkonium	1170
— Piemont-Vorkommen	252	Hambergit	407
— Platingehalt	199	— Analysen	407
— physikalische Eigenschaften	202	— Eigenschaften	408
— primäre Lagerstätten	242, 248	— Formel	408
— Reflexionsvermögen	202	— Genesis	430
— Rohmaterial	202	— Paragenesis	430
— Salpetersäure-Einwirkung	221	— Vorkommen	408, 430
— Salzsäure-Einwirkung	222	Hartbraunstein (Braunit)	896
— Schemnitz-Vorkommen	251	Haughit	296
— Schmelzpunkt	211	— Analysen	296
— Schmelzverfahren	238	— Formel	296
— Schwarzwald-Vorkommen	251	Hausmannit	890
— Schwefelsäure-Einwirkung	221	— Analysenmethode	839
— Seifenlagerstätten	272	— Analysenzusammenstellung	891
— Siebenbürgen-Vorkommen	250	— Eigenschaften	892
— Sibirien-Vorkommen	253	— Formel	891
— Siedepunkt	212	— Genesis	894
— spezifische Wärme	213	— Konstitution	892
— — mittlere	213	— Synthese	893
— Sponge-Gold	264	— Vorkommen	908
— Struktur	207	Heintzit (Kaliborit)	417
— thermoelektrisches Verhalten	219	Hercynit (Spinell)	515
— Thiosulfatlaugerei	239	— Analysen	520
— Transvaal-Vorkommen	266, 261	Hetairit (Hetaerolith)	894
— Trennung vom Silber	239	Heterogenit	976
— Ural-Vorkommen	252	— Analysen	976
— Victoria-Vorkommen	265	— — Berechnung	977
— Vorkommen	242	— Eigenschaften	977
— Wärmeleitfähigkeit	222	— Formel	977
— Wasserstoff-Einwirkung	220	— Synthese	977
— Witwatersrand-Vorkommen	266	— Vorkommen	977
— Zentralalpen-Vorkommen	249	Heteroklin (Braunit)	896
Goldamalgam	361	Heterolith	894
— Analysen	361	— Analysenmethode	839
— chemische Zusammensetzung	361	— Analysenzusammenstellung	894
— Darstellung, künstliche	363	— Eigenschaften	894
— Eigenschaften	362	— Formel	894
— kolloides	364	— Vorkommen	894, 908
— Leitfähigkeit, elektrische	362	Heubachit	975
— Vorkommen	363	— Analyse	975
Gold-Silber-Amalgam	372	— Eigenschaften	975
— Analysen	372	— Formel	975
— Eigenschaften	373	— Genesis	975
— künstlich	373	— Vorkommen	975
Graubraunstein (Pyrolusit)	854	Hintzeit (Kaliborit)	417
Graumanganerz (Manganit)	846	Hollandit	903
Graumanganerz, lichtiges (Polianit)	852	— Analysenmethode	829
Grorolith (Wad)	878	— Analysenzusammenstellung	903
		— Eigenschaften	904
		— Formel	904
		— Genesis	904

- Hollandit, Vorkommen 904
 Holmium 559
 — Vorkommen 559
 Hulsit 428
 — Analysen 428
 — Eigenschaften 429
 — Formel 429
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 429, 430
 Hydrargillit 471
 — Analysenzusammenstellung 471
 — Analyse des — von Bhekowli, Distrikt Sātāra in Indien 472
 — — — von Bombay, Indien 473
 — — — vom Comté-Fluß in französisch Guyana 473
 — — — von Crique Boulanger bei Cayenne in französisch Guyana 473
 — — — von Grabenteich am Vogelsberg 472, 473
 — — — von Hove bei Brighton (England) 473
 — — — von der Insel Juan Fernandez (Chile) 473
 — — — von Klein-Tresny in Mähren 473
 — — — vom Kodikanal, Madura-Distrikt (Süd-Indien) 473
 — — — von Langesund in Norwegen 472
 — — — von Madagascar 472
 — — — von Madras (Süden Indiens) 473
 — — — von der Makábaleshwar-Hochebene im Distrikt Sātāra (Indien) 472
 — — — von Mariana in Minas Gerães (Brasilien) 472
 — — — von Morro do Cruzeiro in Brasilien 471
 — — — von den Palmbergen im Madura-Distrikt (Süden von Indien) 473
 — — — von Ouro Preto in Brasilien 471, 472, 473
 — — — von Richmond, Massachusetts 472, 473
 — — — vom Roten Hang bei Grabenteich 472, 473
 — — — vom Schischimer Berge im Ural 472, 473
 — — — von Slatoust im Ural 473
 — — — von der Insel St. Marie (Madagascar) 472
 — — — von Talevadi im Distrikt Belgaum (Bombay) 473
 — — — vom Vogelsberg bei Gießen 472, 473
 — — — von der White Horse Station in Chester Co. 473
 — Brechungsquotienten 475
 Hydrargillit, chemische Eigenschaften 474
 — Formel 474
 — Genesis 476
 — Löslichkeit 474
 — künstliche Tonerdehydrate 475
 — Analyse 476
 — optische Eigenschaften 475
 — physikalische Eigenschaften 475
 — Umwandlung 480
 — Vorkommen 477
 Hydrargillit, blättriger (Diaporph) 464
 Hydroboracit 417
 — Eigenschaften 417
 — Formel 417
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 417, 430
 Hydrofranklinit (Chalkophanit) 902
 Hydrogoethit (wahrscheinlich Goethit) 668
 — Analysen 673
 Hydrohämait (Limonit, Turgit) 681
 — Wassergehalt 723
 Hydrotalkit (ident. mit Völknerit) 295
 — Analysen 295
 — Eigenschaften 296
 — Formel 296
 Hypoxanthit (Limonit) 681
 Indigo-Saphir (Korund) 436
 Indium 537
 — Darstellung aus Erzen 541
 — mikrochemischer Nachweis 539
 — qualitative Bestimmung 540
 — quantitative Bestimmung 541
 — spektroskopischer Nachweis 538
 — Vorkommen im Mineralreich 537
 Inoyit 416
 — Analysen 416
 — Eigenschaften 416
 — Formel 416
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 416, 430
 Iridium 979
 — Allgemeines 979
 — Angreifbarkeit 1160
 — Ausdehnung 1156
 — Brechungsquotienten 1155
 — chemische Eigenschaften 1158
 — Dichte 1154
 — elastische Eigenschaften 1155
 — elektrische Eigenschaften 1157
 — „explosives“ 1160
 — Gitterstruktur 1158
 — Härte 1154
 — katalytische Wirkungen 1160
 — kolloides 1160
 — Kompressibilität 1155
 — Löslichkeit 1160

Iridium, magnet. Eigenschaften	1157	Kongsbergit (Silberamalgam)	364
— Modifikationen	1153	Korund	436
— optische Eigenschaften	1154	— Analysenzusammenstellung	437
— physikalische Eigenschaften	1154	— — Analyse des — von Aspalathrosos.	439
— Reflexionsvermögen	1155	— — — — von Black-Horne	459
— Sauerstoff, Verhalten gegen	1159	— — — — von Birma	437
— Schmelzpunkt	1155	— — — — von Ceylon	437
— spezifische Wärme	1156	— — — — von Chester, Massachusetts	439
— thermische Eigenschaften	1155	— — — — von der Carter Mine, Madison Co.	459
— Thermokraft	1157	— — — — von Craigmont, Township (Ontario)	438
— Verdampfung	1156	— — — — von Dungannon Township (Ontario)	438
— Wärmeleitung	1157	— — — — von Foggia im Triverogebiete (Biellese)	438
Jacobsit	656	— — — — von Gumuch in Kleinasien	439
— Analysen	656	— — — — von Hendricks-Farm, Iredell Co.	460
— Eigenschaften	657	— — — — von der Hochbach Mine, Jackson Co.	460
— Formel	657	— — — — von Kavallari	439
— nahestehendes Mineral	658	— — — — vom Kinba Distrikt (Malay States)	437
— Vorkommen	658	— — — — von Kremnö	438
Jakobsit (Jacobsit)	656	— — — — vom Mugde-Distrikt (N. S. Wales)	437
Jeremejewit	425	— — — — von Naxos	439
— Analysen	425	— — — — vom Orient	437
— Eigenschaften	425	— — — — von Perak, Malay Staates	437
— Formel	425	— — — — von Perth	460
— Genesis	430	— — — — von Raglan Township (Ontario)	438
— künstliche Bildung	425	— — — — von Renidi	438
— Paragenesis	430	— — — — von Siam	437
— Vorkommen	426, 430	— — — — vom Triverogebiete (Biellese)	438
Josephinit (Eisen, tellurisches)	767	— — — — von Tschantabun in Siam	437
— Vorkommen	803	— — — — von Two Miles Flat (Neu Süd Wales)	437
Kadmiumspinell (künstlicher Spinell)	525	— — — — von Unionville	459, 460
Kakochlor (abnormaler [weicher] Psilomelan)	873	— — — — von Wilkes Co. (N. Carolina)	460
Kaliborit	417	— Brechungsquotienten	441
— Analysen	417	— — des künstlichen	453
— Eigenschaften	418	— elektrische Eigenschaften	442
— Formel	418	— Färbemittel	443
— Genesis	430	— Formel	439
— künstliche Bildung	418	— Genesis	461
— Paragenesis	430	— künstlich	451
— Vorkommen	418, 430	— Färbemittel	453
Kalium	5	— optische Eigenschaften	441
— Nachweis	6	— Phosphoreszenz	441
— — mikrochemischer	6	— physikalische Eigenschaften	441
— — spektralanalytischer	7	— Smirgel	436, 438
Kamazit (Meteoreisen)	566, 619, 624, 626	— spezifische Wärme	441
Klapperstein (Limonit)	682	— Strahlungen, Einfluß	442
Kljakit (Bauxit)	481	— Synthese	445
Kobalt	965		
— qualitativer Nachweis	969		
— quantitative Bestimmung	970		
— Trennung vom Nickel	969		
— Verbreitung	965		
Kobaltoxyde	974		
Kobaltmanganerz (abnormaler [weicher] Psilomelan, Asbolan)	875		
Kobaltspinell (künstlicher Spinell)	525		
Kobaltschwärze (abnormaler [weicher] Psilomelan, Asbolan)	875		

- Korund, Synthese aus Dämpfen . . . 445
 — — aus Schmelzfluß 446
 — thermische Eigenschaften 441
 — Umwandlung 454
 — — Analysen 459
 — Unterscheidung des natürlichen und künstlichen 445
 — Vorkommen 461
 Kreittonit (Gahnit) 527
 Kryptomorphit (Bornatocalcit) . . . 413
 Kubische Quarzkristalle (Boracit) 418
 Kupfer 8
 — Kupferminerale 8
 — im Meerwasser 9
 Kupfer, gediegen 9
 — Adsorption von Gasen 37
 — Allotrope Formen 11
 — Ammoniak-Einwirkung 47
 — Analysen 10
 — Atomwärme 28
 — Ausdehnung 24
 — Brechungsquotienten 13
 — Brom-Einwirkung 44
 — chemische Eigenschaften 10
 — Chlor-Einwirkung 44
 — Dehnbarkeit 19
 — dendritisches 60
 — Dichte 13
 — Einwirkung von Basen 47
 — Einwirkung von Gasen 37
 — Einwirkung von Säuren 47
 — Elastizität 19
 — elektrische Leitfähigkeit 29
 — Erstarrungspunkt 21
 — Festigkeit 19
 — Fluor-Einwirkung 44
 — Gas-Einwirkung 37
 — Genesis 71
 — haarförmiges 60
 — Kohlendioxyd-Einwirkung 41
 — kolloides 61
 — künstliche Darstellung 50
 — — von — in Kristallen 53
 — — auf nassem Wege 52
 — — auf trockenem Wege 52
 — — verschiedener — Arten 58
 — Leitfähigkeit, elektrische 29
 — — — Einfluß der Wärme 31
 — — der Wärme 22
 — Löslichkeit 45
 — — in Ammoniak 47
 — — in Basen 47
 — — in Salpetersäure 49
 — — in Salzsäure 48
 — — in Säuren 47
 — — in Schwefelsäure 49
 — Lufteinwirkung 44
 — Oxydation 40
 — physikalische Eigenschaften 13
 — Salpetersäure-Einwirkung 49
 — Salzsäure-Einwirkung 48
 — pulveriges 60
 Kupfer, Sauerstoff-Einwirkung . . . 40
 — Schmelzpunkt 20
 — Schwefeldioxyd-Einwirkung 42
 — Schwefelsäure-Einwirkung 49
 — Schwefelwasserstoff-Einwirkung . . 43
 — Siedepunkt 21
 — spezifische Wärme 25
 — — mittlere 25
 — — wahre 27
 — Reinigung des Rohkupfers 69
 — Rohkupfer-Gewinnung 64
 — — auf nassem Wege 66
 — — auf trockenem Wege 64
 — Stickstoff-Einwirkung 39
 — Struktur 16
 — technische Darstellung 63
 — thermoelektrische Eigenschaften . . 36
 — Verdampfung 21
 — Vorkommen 71
 — Wärmeausdehnung 24
 — Wärmeleitfähigkeit 22
 — Wasserstoff-Einwirkung 27
 — Wasseradsorption 41
 — Zusammensetzung, chemische 10
 Kupferblüte (Cuprit) 82
 Kupferbraun (Cuprit) 82
 Kupferchloroocyhydrat (Footeit) 105
 Kupferlebererz (Cuprit) 82
 Kupfermanganerz (abnormaler [weicher] Psilomelan) 874
 Kupferoxyd ((Tenorit) 98
 Kupferoxydul (Cuprit) 82
 Kupferrot (Cuprit) 82
 Kupferschwärze (Tenorit) 98
 Kupferschwärze (abnormaler [weicher] Psilomelan) 874
 Lampadit (abnormaler [weicher] Psilomelan) 874
 Lamprit (Phosphornickeisen) 810
 Lanthan 556
 — Vorkommen 556
 Larderellit 404
 — Analysen 405
 — Eigenschaften 405
 — Formel 405
 — Genesis 405, 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 405, 430
 Laterit (Bauxit) 481
 — Analysen 496
 — Genesis 493
 — Lateritisierung 496
 — Vorkommen 493
 Lepidokrokite 668
 — Analysen 669
 — Brechungsquotienten 676
 — thermische Eigenschaften 674
 — Dichte 677
 — Dimorphie des Eisenoxyd-Monohydrates 668

Lepidokrokit, Formel 674
 — Genesis 679
 — Löslichkeit 675
 — Lötrohrverhalten 675
 — optische Eigenschaften 676
 — physikalische Eigenschaften 676
 — Synthese 679
 — Vorkommen 679
 Lepidophaeit (Wad) 883
 Leptonematit (Psilomelan, kristallinischer) 871
 Leukosaphir (Korund) 436
 Limnit (Limonit) 681
 Limonit 680
 — Analysenzusammenstellung 682
 — — Analyse des — von Alshausen, Ostlahnmulde, Wetzlaer Bergrevier 702
 — — — vom Adamušarücken bei Ljubia in Bosnien 695, 696
 — — — von der Adenstedt-Grube im Ilseeder Eisenhorizonte 707
 — — — von der Adolfsgrube bei Bockenrod im hinteren Odenwald 711
 — — — vom Aestuarium in Gabun (Garbenteich) in Westafrika 692
 — — — von der Agger im bergischen Eisenbezirke (Preußen) 704
 — — — von Alesice, Östraluka, Bosnien 695
 — — — von der Alten Hoffnung-Grube bei Lengendorf am Vogelsberg 688
 — — — von Altenkirchen im Bezirk Coblenz 683
 — — — vom Altinger Stollen bei Schlingen 690
 — — — vom Altino brdo, südöstlich von der Runjevica in Bosnien 697
 — — — von Amberg in Bayern 683, 688, 710
 — — — von Amenia, New York 684
 — — — von Annemarie bei Grießen (Klettgau, Baden) 750
 — — — von Mte Arco auf Elba, zwischen den Tälern Ortano und Terranera 684
 — — — von Arcona auf Rügen 690
 — — — von Auer bei Moritzburg 714
 — — — von Auerbach in Bayern 710
 — — — vom Aumez Walde in Lothringen 670
 — — — von Bakelde bei Bentheim 712
 — — — von Balvan in Serbien 701
 — — — von der Barbara Grube in Gyalar (Siebenbürgen) 683
 — — — vom Meteoriten von Beaconsfield in Victoria 684
 — — — von den Beheremaginica planina, bei Sanskimost in Bosnien 698

Limonit, Analysenzusammenstellung, Analyse des — von Beloit in Wisconsin 689
 — — — von Bentheim 712
 — — — von Bibiella in Schlesien 710
 — — — von Bisbee, Arizona 688
 — — — von Blacko bei Požeg in Slawonien 683
 — — — von Blankenburg am Harz 683
 — — — von Bobrawnik in Schlesien 709
 — — — von Bockenrod im hinteren Odenwald 711
 — — — von Bodenmais im bayerischen Walde 685
 — — — von Belyaux (Lothringen-Luxemburg) 760
 — — — von Bohrbach im hinteren Odenwald 711
 — — — von Botalack in Cornwall 688
 — — — von der Brautgrube im Hunsrück 705
 — — — von Breznik bei Drožkovac im Vares-Gebiete (Bosnien) 699
 — — — von der Briey-Ebene (Luxemburg-Lothringen) 761
 — — — von Briševo in Bosnien 696
 — — — von Bronzeni Majdan bei Prijedor in Bosnien 690
 — — — von Buchholz im Allertale bei Hannover 701, 702
 — — — von der Bülden-Grube im Ilseeder Eisenerzhorizont 707
 — — — von Buffalo, Missouri 684
 — — — vom Buchenberg-Revier am Harz 707
 — — — von Buhlau bei Hanau 714
 — — — von Bukovača, am Stara Rjekabache, Bosnien 697
 — — — von der Bull Bank, Great Valley-Nittany Valley in Pennsylvania 685
 — — — von Busnovi bei Prijedor in Bosnien 698
 — — — von Campiglia in Toscana 686
 — — — von Cananea in Neu Mexiko 684
 — — — von Carpenters Quarry bei Beloit, Wisconsin 689
 — — — vom Center Co., Great Valley-Nittany Valley, Pennsylvania 690
 — — — von Charta Co., Californien 686
 — — — von Choteboč in Böhmen 694
 — — — von Chorzow in Schlesien 710
 — — — von Ciganuša am Stara-bache bei Bukovača (Bosnien) 697

- Lim onit, Analysenzusammenstellung,**
 Analyse des — von Czalowitz bei
 Stankau in Böhmen 694
 — — — — von Debela Kosa bei
 Varcar Vakuf (Bosnien) 699
 — — — — aus D. Hinter's Grube,
 Whitemarsh, Montgomery Co.,
 Pennsylvanien 687
 — — — — von Dobřič bei Kladno
 in Böhmen 694
 — — — — von Donderberg auf
 Surinam 755
 — — — — vom Drenovačbache,
 südlich Prijedor in Bosnien 697,
 698, 743
 — — — — vom Drosendorf-Revier
 in Bayern 710
 — — — — von Drožkovac bei Vareš
 nordw. Sarajewo in Bosnien 699
 — — — — von Dry Hollow, Penn-
 sylvanien 684
 — — — — von Düdelingen
 (Luxemburg) 760
 — — — — von Dugonja potok bei
 Sanskimost östl. der Sana in
 Bosnien 698
 — — — — von Eiserfeld bei Siegen 686
 — — — — von der Eisernen Jo-
 hannes Grube bei Kamsdorf in
 Thüringen 688
 — — — — von Elba 684
 — — — — von Elbingerode am
 Harz 707
 — — — — vom Elligser Brink im
 Hilsgebirge, Westfalen 686
 — — — — von Elsterwerda 714
 — — — — von Emmerici, Zelez-
 nikagrube 693
 — — — — von Erzbach im hin-
 teren Odenwald 711
 — — — — von Eschenau in der
 Lahnmulde, Weilburger Revier
 (Preußen) 704
 — — — — vom Esmeralda Co.,
 Nevada (Californien) 689
 — — — — vom Espich-Revier in
 Bayern 710
 — — — — von Essershausen, mitt-
 lere Lahnmulde (Preußen) 703
 — — — — von Fojnica, Grenze
 zwischen Bosnien und Herzego-
 wina 700
 — — — — von der Fränkischen
 Alb in Bayern 710
 — — — — von Friedrichsroda in
 Thüringen 683
 — — — — von Friedrichsgrube in
 Schlesien 709
 — — — — von Gabun (Garben-
 teich (Westafrika) 692
 — — — — von der Georg-Fried-
 rich-Grube in Salzgitter bei Gos-
 lar 706
- Lim onit, Analysenzusammenstellung,**
 Analyse des — von der Glad-
 bacher Kalkmulde im bergischen
 Eisenbezirk (Preußen) 704
 — — — — vom Glavica-Rücken,
 westlich von Kupreš in Bosnien 699
 — — — — von Gornja Ruda bei
 Krivaja, Bezirk Prijedor in Bos-
 nien 698
 — — — — von Gornje selo am
 Sasinski potok in Bosnien 698
 — — — — von Goslar 689
 — — — — von der Gottfried-
 Grube bei Bockenrod im hinteren
 Odenwald 711
 — — — — von Grabow in Posen 713
 — — — — vom Gradinahügel bei
 Tomašica, nordöstl. von Sans-
 kimost, östl. der Sana in Bosnien 698
 — — — — von Great Valley in
 Pennsylvanien 690, 684, 685, 689
 — — — — von Grenzheide in Po-
 sen 713
 — — — — von Grünberg am Vo-
 gelsberg in Hessen 711
 — — — — von Gutstedt im Salz-
 gitter-Revier bei Goslar 706
 — — — — von Gyalar in Sieben-
 bürgen 683
 — — — — von Hanau 714
 — — — — vom Hartenberg-Revier
 am Harz 707
 — — — — von der Heinrichszeche
 bei Staffelstein, Umgebung von
 Pegnitz in Bayern 694
 — — — — von der Hellbrook-
 Mine, Bisbee, Arizona 688
 — — — — vom Heuberg bei Kan-
 dern in Baden 690
 — — — — vom Hilsgebirge in
 Westfalen 686
 — — — — vom Höhle-Bergbau bei
 Werfen (Salzburg) 692
 — — — — von Hohlfeld auf der
 fränkischen Alb in Bayern 710
 — — — — von Horhausen, Kreis
 Altenkirchen (Coblenz) 683, 685, 688
 — — — — von der Hostler Bank,
 Great Valley-Nittany Valley,
 Pennsylvanien 689
 — — — — von der Insel Hog
 (Schottland) 685, 687
 — — — — vom Hüggel bei Osnab-
 rück 705
 — — — — von Hüttenberg in
 Kärnten 686, 688
 — — — — von Hüttenrode am
 Harz 686, 707
 — — — — von Hugohütte in Schle-
 sien 709
 — — — — vom Hunsrück 705
 — — — — von Hunter, Great Val-
 ley-Nittany Valley, Pennsylvanien 689

Lim onit, Analysenzusammenstellung,
Analyse des — von Ibbenbüren
im Teutoburger Walde. 705
— — — — von Iberg am Harz . 708
— — — — von Ilmenau in Thü-
ringen 687, 688, 690
— — — — vom Ilseder Eisenhori-
zont 706, 707
— — — — von der Janytsch-Takil
Grube, Kertsch, Rußland 701
— — — — von Jänkendorf in
Schlesien 710
— — — — aus dem Japragebiet in
Bosnien 695
— — — — vom Jasle-Tagbau am
Javorikrücken, Bosnien 695
— — — — von Jazevac bei Ljubia,
südwestl. von Prijedor in Bosnien 695
— — — — vom Javorikgipfel in
Bosnien 695
— — — — von Jekaterinburg . . . 684
— — — — von Jela bei Kupreš,
südsw. von Travnik in Bosnien . 699
— — — — von Johannes II bei
Oberlangheim, Umgebung von
Pegnitz in Bayern. 694
— — — — von Johanni, Zeleznika-
grube 692
— — — — vom Jozin dol, südlich
von Ljubia bei Prijedor in Bosnien 696
— — — — vom Junoschacht bei
Bohrbach im hinteren Odenwald 711
— — — — von den Kachinbergen
bei Nanya-Zeik 687
— — — — vom Kamenica-Zeljez-
nica Zuge bei Križ in Bosnien-
Herzegowina 700
— — — — von Kamensk im Ural 684
— — — — von Kamysch Burun,
Kertscher Halbinsel (Rußland) 700
— — — — von Kamsdorf in Thü-
ringen 688, 708
— — — — von Kandern in Baden 690
— — — — von Karantin bei Va-
diste, Serbien 695
— — — — von der Kertscher
Halbinsel (Rußland) 700, 701
— — — — von Ketahdin, Pisca-
taquis Co., Maine 688
— — — — von Kertsch in der
Krim in Rußland 691
— — — — von Kilbride in Wick-
low Co. 687
— — — — von Kladno in Böhmen 694
— — — — von der Klečka Strena,
Bezirk Prozor, Kreis Travnik,
Bosnien 695
— — — — von Kleinzell in Nieder-
österreich 693
— — — — von Klettgau in Baden 750
— — — — von Klimenta bei Bus-
novi, Bezirk Prijedor in Bos-
nien 698

Lim onit, Analysenzusammenstellung,
Analyse des — von Kragujevatz
in Serbien 694
— — — — von Krivaja bei Pri-
jedor in Bosnien 698
— — — — von Križ bei Fojnica,
Grenzgebiet von Bosnien und
Herzegowina 700
— — — — von Krkoska, Zelez-
nikagrube 691
— — — — von Krnjaruša bei
Gornje selo am Sasinski potok,
Bosnien 698
— — — — von Kuhlbach bei Blan-
kenburg am Harz 683
— — — — von Kupreš südwestl.
Travnik (Bosnien) 699
— — — — aus der Lahnmulde
(Preußen). 702, 703
— — — — von Lamadelin
(Lothringen-Luxemburg) 760
— — — — von Lausitz 713
— — — — von Lead Geo, Orkney-
insel Hoy (Schottland) . . 685, 687
— — — — von Leipzig 714
— — — — von der Lengeder Grube
im Ilseder Eisenerzgebiet 707
— — — — von Lengsdorf am Vo-
gelsberge 687
— — — — vom Lichtensteinberg
(Lobming) bei St. Stephan ob
St. Michael in Steiermark . 690, 691
— — — — vom Lindenberg bei
Ilmenau in Thüringen 688, 687, 690
— — — — von Lingen 712
— — — — von Lister im Allertal
bei Hannover 702
— — — — von der Liticagrube,
südöstl. Prijedor (Bosnien) . . . 696
— — — — von Ljeskare bei Pri-
jedor (Bosnien) 695
— — — — von Ljubia bei Prijedor
(Bosnien) 695
— — — — aus der Lobming bei
St. Michael in Steiermark . 690, 691
— — — — aus Lothringen 761
— — — — von der Louise-Grube
in Horhausen, Altenkirchen (Be-
zirk Coblenz) 683, 685, 688
— — — — von Lüneburg 712
— — — — von Lytle Bank, Great
Valley-Nittany Valley, Pennsyl-
vanien 685
— — — — von Magnaspei, Zelez-
nika 692
— — — — von Mardorf in der
niederrheinischen Senke 708
— — — — von Marienberg im
bergischen Eisenbezirke (Preußen) 764
— — — — von Maringen in der
Ebene von Briey (Luxemburg-
Lothringen) 761

- Limonit, Analysenzusammenstellung,**
 Analyse des — von Marklendorf
 im Allertal bei Hannover . 701, 702
 — — — — von Massenau in Posen 713
 — — — — von Meppen 712
 — — — — von Mihajluša, östl. von
 Briševo in Bosnien 696
 — — — — von Minas Gerães in
 Brasilien 684
 — — — — von Minden in West-
 falen 685
 — — — — von Mohilew in Podo-
 lien 691
 — — — — von Momml im Thü-
 ringer Walde 708
 — — — — von der Monmouth
 Mine, Shasta County in Californien 689
 — — — — von Moritzburg 714
 — — — — von Mücke am Vogels-
 berg in Hessen 711
 — — — — von Münster in der
 mittleren Lahnmulde im Weil-
 burger Bergrevier (Preußen) . . 708
 — — — — von Münsterberg . . . 712
 — — — — von Naklo in Schlesien 710
 — — — — von Nanya-Zeik in den
 Kachinbergen 687
 — — — — von Nasbánya in Un-
 garn 693
 — — — — von Neu Repten in
 Schlesien 709
 — — — — aus der niederrhein-
 schen Senke 708
 — — — — von Neufchef in der
 Ebene von Briey (Luxemburg-
 Lothringen) 761
 — — — — vom Neuhaus-Revier in
 Bayern 710
 — — — — von Neuenhaus bei
 Bentheim 712
 — — — — von Neumark bei
 Münsterberg 712
 — — — — von Nischny Nowgorod 691
 — — — — von Nittany Valley in
 Pennsylvanien . 684, 685, 689, 690
 — — — — von Oberlangheim, Um-
 gebung von Pegnitz in Bayern . 694
 — — — — von Oberroßbach am
 Taunusrand 693
 — — — — von Obrovac bei Stra-
 tinska in Bosnien 698
 — — — — von Östraluka, Bos-
 nien 695
 — — — — von Orašac bei Travnik
 (Bosnien) 699
 — — — — von Orne in der Ebene
 von Briey 761
 — — — — vom Ortano-Tale auf
 Elba 684
 — — — — von Ossowiny, Kert-
 scher Halbinsel (Rußland) . . . 701
 — — — — von Paternion in Kärn-
 ten 685, 689
- Limonit, Analysenzusammenstellung,**
 Analyse des — von Payerbach in
 Niederösterreich 687
 — — — — von Pegnitz in Bayern 694
 — — — — von der Pennsylvania
 Bank in Pennsylvanien 684
 — — — — von Pod riedkom, süd-
 lich von Ljubia bei Prijedor in
 Bosnien 696
 — — — — von Pommern 713
 — — — — von Porta im Weser-
 gebirge 705
 — — — — von Požeg in Slavonien 683
 — — — — von Prevja bei Rudna
 Strnište in Bosnien 698
 — — — — von Prijedor in Bosnien 695
 — — — — von Prozor, Kreis Trav-
 nik in Bosnien 695
 — — — — vom Pürkergraben im
 oberen Gailtal, in Kärnten . . . 687
 — — — — von Quitte in Mähren 691
 — — — — von Raibl (ehemal.
 Kärnten, Italien) 687
 — — — — von Radzionkau in
 Schlesien 709
 — — — — von Rákos in Ungarn 693
 — — — — vom Berge Rancié,
 Dep. Ariège 683
 — — — — vom Rastikberge im
 Japragebiet, Bosnien 695
 — — — — vom Razbojberge n.-ö.
 von Sanskimost in Bosnien . . 698
 — — — — von Ruda Strništa,
 östl. der Sana in Bosnien . . . 698
 — — — — von Rudonja bei Ljes-
 kare in, Bosnien 695
 — — — — von Rudy Piejkur in
 Schlesien 708
 — — — — von Rügen 690
 — — — — von Rümelingen
 (Lothringen-Luxemburg) 760
 — — — — vom Runjevicaberge,
 süd-w. von Ljubia bei Prijedor in
 Bosnien 696
 — — — — aus Sachsen (?) 691
 — — — — von Salisbury in Con-
 necticut 686
 — — — — von Salzgitter, nördlich
 von Goslar 706
 — — — — von San João d'El Rey,
 Minas Gerães 684
 — — — — bei St. Stephan ob St.
 Michael in Steiermark . . . 690, 691
 — — — — von Sanskimost, östl.
 der Sana in Bosnien 698
 — — — — von Saovina in Serbien 701
 — — — — vom Saramacca-Di-
 strikt in holländisch Guyana 683, 692
 — — — — vom Sasinski potok in
 Bosnien 698
 — — — — vom Schafberge bei
 Ibbenbüren im Teutoburger
 Walde 705

Limonit, Analysenzusammenstellung,
 Analyse des — von Schandelah,
 östl. von Braunschweig 706
 — — — von Scharley in Schle-
 sien 709
 — — — von Schendlegg bei
 Payerbach in Niederösterreich . 687
 — — — von Schleswig 712
 — — — von Schlingen 690
 — — — vom Schmalkaldener
 Revier im Thüringer Walde . . . 708
 — — — von Schuykill im Che-
 ster Co. (Pennsylvanien) 686
 — — — von der Schwäbischen
 Alb in Württemberg 711
 — — — von Schwarzwald in
 Posen 713
 — — — von Seegmor im Kreis
 Meppen 712
 — — — vom Shasta County,
 Californien 688, 689
 — — — von Shelejesni Rog,
 Kertscher Halbinsel (Rußland) 701
 — — — von Siebenhitz im Fich-
 telgebirge 683
 — — — von Siegen in Rhein-
 preußen 685, 686
 — — — vom Silberberge bei
 Bodenmais in Bayern 685
 — — — von Sinjako-Majdan bei
 Varcar Vakuf, Bosnien 699
 — — — von Sjadawa im Kreise
 Mohilew, Podolien 691
 — — — von Sowitz in Schlesien 709
 — — — von Staffelstein in der
 Umgebung von Pegnitz in Bayern 694
 — — — von Stangenrod am Vo-
 gelsberg in Hessen 812
 — — — von Stankau in Böhmen 694
 — — — von Stroßek in Schle-
 sien 709
 — — — von Sudurma, nördl.
 Sanskimost (Bosnien) 698
 — — — von Suhodol am Sa-
 sinski potok bei Sanskimost, öst-
 lich der Sana in Bosnien 698
 — — — von Sulzbach in Bayern 710
 — — — aus Sunnam 692
 — — — aus Surinam 691
 — — — von Susenburg (Großer
 Graben), Harz 707
 — — — von Szakolahuk in
 Ungarn 693
 — — — vom Tännicher Revier
 am Harz 707
 — — — von der Taganrog-
 Grube der Kertscher und Ta-
 maner Insel (Rußland) 700
 — — — von der Tanager Halb-
 insel (Rußland) 700, 701
 — — — von Tarnowitz in Schle-
 sien 709
 — — — vom Taunus 693

Limonit, Analysenzusammenstellung,
 Analyse des — vom Terranera-
 Tale auf Elba 684
 — — — vom Teutoburger Walde 705
 — — — von Thal bei Graz . . . 693
 — — — aus dem Thüringer
 Walde 708
 — — — von Tolfa, Provinz Rom 686
 — — — von Tomašica bei Sans-
 kimost, östl. der Sana in Bosnien 698
 — — — von Travindol bei Zu-
 bici bei Trebinje in Bosnien . . 700
 — — — von Travnik in Bosnien 699
 — — — von Trebitsch in Mähren 693
 — — — von Trockenburg in
 Schlesien 708, 709
 — — — von unbekanntem Fund-
 orte 686
 — — — von Upper Burma in
 den Kachinbergen in der Nähe von
 Nanya-Zeik 687
 — — — vom Mte Valerio bei
 Campiglia (Toscana) 686
 — — — von Vardiste in Serbien 695
 — — — von Vareš, n.-w. Sara-
 jewo (Bosnien) 699
 — — — von Varkar-Vakuf in
 Bosnien 699
 — — — von Villmar in der mitt-
 leren Lahnmulde im Weilburger
 Bergrevier (Preußen) 703
 — — — von Vlotho bei Minden
 in Westfalen 685
 — — — vom Vogelsberge . . . 687,
 692, 711, 753
 — — — von Vrelo Ruda am
 Razbojberg bei Sanskimost in
 Bosnien 698
 — — — von Vršuse, südwest-
 lich Stari Majdan in Bosnien 698
 — — — von Vujača bei Obro-
 vac, westlich Bronzeni Majdan
 bei Stratinska, Bezirk Prijedor
 (Bosnien) 698
 — — — von Vukulja, südlich
 Prijedor in Bosnien 698
 — — — von Wasseralfingen am
 Südabhange der Schwäbischen Alb
 in Württemberg 711
 — — — von Weilburg, mittlere
 Lahnmulde in Preußen . . . 703
 — — — von Weinbach in der
 mittleren Lahnmulde im Weil-
 burger Revier (Preußen) 703
 — — — von Werfen in Salzburg 692
 — — — vom Wesergebirge . . . 705
 — — — von Weyer in der mitt-
 leren Lahnmulde, Preußen . . . 703
 — — — von der Wheatley Mine
 bei Schuykill im Cester County
 (Pennsylvanien) 686
 — — — von Whitmarsh, Mont-
 gomery County, Pennsylvanien 687

- Limonit, Analysenzusammenstellung,
 Analyse des — von der Wiehl
 im bergischen Eisenerzbezirk
 (Preußen) 704
 — — — von Wiesent bei Holl-
 feld in der Fränkischen Alb in
 Bayern 710
 — — — von Wirbelau in der
 mittleren Lahnmulde im Weil-
 burger Bergrevier (Preußen) . . 703
 — — — von Zawidza in Posen 713
 — — — von der Zeleznikagrube
 an der Grenze von Bosnien und
 der Herzegowina 693, 700
 — — — von der Zofa-Grube bei
 Ljubia bei Prijedor in Bosnien . 695
 — — — von Zubici, südöstlich
 von Trebinje in Bosnien 700
 — Brechungsquotienten 730
 — Bohnerze 745
 — Analysen 750, 753, 755
 — Entstehung 745
 — chemische Eigenschaften 729
 — chemische Zusammensetzung . . 714
 — Dichte 731
 — Eisenbakterien 735, 756
 — Entwässerung 717
 — Farbe 730
 — Formel 729
 — Genesis 735
 — gefälltes Eisenhydroxyd 717
 — Kieselsäuregehalt 714
 — Lagerstätten 740
 — Löslichkeit 729
 — Lötrohrverhalten 729
 — Mangangehalt 716
 — Minette 759
 — — Analysen 760
 — Neubildung 734
 — — Analysen 735
 — optische Eigenschaften 700
 — Oolithe 759
 — Phosphorsäuregehalt 716
 — physikalische Eigenschaften . . 430
 — Radioaktivität (?) 732
 — Rasenerze, Entstehung 756
 — Schwefelsäuregehalt 716
 — Seerze, Entstehung 756
 — spezifische Wärme 732
 — Sumpferze, Entstehung 756
 — Synthese 733
 — technische Analysen . . 692, 695, 702
 — Tongehalt 714
 — Vanadingehalt 716
 — Vorkommen 735
 — Wassergehalt 716, 717ff.
 — Wiesenerze, Entstehung 756
 — Zustand 725ff.
 Lithionpsilomelan (Psilomelan) 868
 Lithiophorit (abnormaler [weicher]
 Psilomelan) 873
 Lithium 1
 — Mineralien, die Li enthalten . . . 2
 Lithium, Nachweis 2
 — — durch Flammenfärbung 2
 — — mikrochemischer 2
 — — spektralanalytischer 2
 Ludwigit 409
 — Analysen 409
 — Eigenschaften 410
 — Formel 409
 — Genesis 430
 — künstliche Bildung 419
 — Paragenesis 430
 — Varietät Magnesiumludwigit . . 410
 — Vorkommen 410, 430
 Lüneburger Sedativspat (Bora-
 cit) 418
 Lüneburgit 411
 — Analysen 411
 — Eigenschaften 411
 — Formel 411
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 411, 430
 Magnesioferrit (Magnoferrit) . . 655
 Magnesium 284
 — Reaktionen 285
 — — mikrochemische 285
 — Vorkommen in Mineralien 284
 Magnesiumoxyde 286
 Magnesiumludwigit (Ludwigit) . 410
 Magnet Eisen 639
 — Analysenzusammenstellung . . . 640
 — — Analyse des — von Acqua-
 acetosa bei Rom 641
 — — — von der Alten Birke-
 Grube bei Siegen 644
 — — — von Arendal in Schwe-
 den 640
 — — — von Balmy im Alatal
 in Piemont 640
 — — — von Berggießhübel in
 Sachsen 640
 — — — vom Big Quinesec Falls 641
 — — — von Bozeman in Mon-
 tana 641
 — — — von der Chaffey Mine,
 Co. of Leeds 643
 — — — von Chester in Massa-
 chusets 641
 — — — von Dannemora in
 Schweden 640
 — — — von der Eagle Lake
 Mine, Frontenac Co. (Ontario) . 643
 — — — aus den Fossi von Ac-
 quaacetosa bei Rom 641
 — — — vom Frontenac County
 (Ontario) 643
 — — — von der Gallaton Range
 in Montana 641
 — — — von Gellivaraa in Lapp-
 land 640
 — — — von Glamorgan, Vic-
 toria County (Ontario) 643

Magneteisen, Analysenzusammenstellung, Analyse des — vom Greiner im Zillertal in Tirol . . . 640

— — — vom Hastings County (Ontario) . . . 643

— — — von Hellevig in Schweden . . . 642

— — — von Horberig am Kaiserstuhl in Baden . . . 641

— — — von Horton, Renfrew Co. (Ontario) . . . 643

— — — von der Hundussihöhe, Ulugurugebirge (Ostafrika) . . . 642

— — — von Keanna Bin in Schottland . . . 641

— — — von Millbridge, Hastings Co., Ontario . . . 643

— — — vom Mte Vultur, Italien . . . 642

— — — vom Namtshueya, Nyassasee, Ostafrika . . . 642

— — — aus Neuseeland . . . 641

— — — von Newboro, County of Leeds . . . 643

— — — von Norberg in Westmannland (Schweden) . . . 640

— — — von Pfitsch in Tirol . . . 640

— — — vom Pine Lake, Victoria Co. (Ontario) . . . 643

— — — von Predazzo in Südtirol (Italien) . . . 642

— — — von Pregratten in Tirol . . . 644

— — — von Redford, Frontenac Co. (Ontario) . . . 643

— — — von Renfrew Co. (Ontario) . . . 643

— — — von Ruhuhu, Nyassasee, Ostafrika . . . 642

— — — von der Scalotta bei Predazzo . . . 642

— — — vom Schwarzenstein im Zillertal (Tirol) . . . 640

— — — von Siegen . . . 644

— — — von Silberberg bei Bodenmais in Bayern . . . 641

— — — von Stjerna in Finnmarken . . . 642

— — — von der Stoffelskuppe bei Eisenach . . . 640

— — — von Stolberget in Schweden . . . 643

— — — von Tavolato bei Rom . . . 641

— — — von Thorsaker in Schweden . . . 640

— — — von Tongue in Schottland . . . 641

— — — von Traversella in Piemont . . . 640

— — — vom Westabhang des Ulugurugebirges (Ostafrika) . . . 642

— — — von Vaskö in Siebenbürgen . . . 641

— — — von Vester Silfberg in Schweden . . . 643

Magneteisen, Analysenzusammenstellung, Analyse des — von Victoria County (Ontario) . . . 643

— — — von der Wildschönau bei Wörgl in Tirol . . . 642

— — — von Zillertal in Tirol . . . 640

— Brechungsquotienten . . . 647

— chemische Eigenschaften . . . 647

— elektrisches Verhalten . . . 647

— Formel . . . 644

— Genesis . . . 651

— Löslichkeit . . . 647

— Lötrohrverhalten . . . 647

— Magnetismus . . . 645

— physikalische Eigenschaften . . . 645

— Schwefelige Säure, Einwirkung . . . 648

— Synthese . . . 649

— — auf nassem Wege . . . 650

— — thermische Eigenschaften . . . 648

— Umwandlung . . . 649

— Vorkommen . . . 651

— zufällige Bildung . . . 651

Magnetit (Magneteisen) . . . 639

Magnoferrit . . . 655

— Analysen . . . 655

— Eigenschaften . . . 655

— Formel . . . 655

— Genesis . . . 655

— Synthese . . . 655

— Vorkommen . . . 655

Mangan . . . 827

— Oxyde und Hydrate . . . 841

— Reaktionen . . . 828

— — nasser Weg . . . 829

— — trockener Weg . . . 828

— salzartige Verbindungen . . . 890

— Verbreitung im Mineralreich . . . 827

Manganbrucit (Brucit) . . . 291

Manganerz, brachytypes (Braunit) . . . 896

Manganerz, prismatisches (Pyrolusit) . . . 854

Manganerz, prismatoidisches (Manganit) . . . 846

Manganerz, pyramidales (Hausmannit) . . . 890

Manganerz, unteilbares (normaler Psilomelan) . . . 863

Manganerze . . . 909

— Analysen . . . 924

— — Analyse des — aus dem Amazonengebiet . . . 962

— — — von Arkansas . . . 927

— — — von Balaiajong in Brit. Nord-Borneo . . . 959

— — — von Batesville, U. S. A. . . . 927

— — — von Borak bei Čevljarnovič in Bosnien . . . 955

— — — von Borneo . . . 959

— — — von Burvagne bei Oberhalbstein in Graubünden . . . 940

— — — von Campa am Nordfuß der Serra Ereré, Gegend

- von Santarem im Amazonas-
 gebiet 962
 Manganerze, Analysenzusammen-
 stellung, Analyse des — von Car-
 tagena in Spanien 925
 — — — von Cartersville in Ge-
 orgia U. S. A. 926, 927, 963
 — — — von Cave Spring in
 Georgia U. S. A. 927
 — — — von Čevljanovič in Bos-
 nien 929, 955
 — — — von Concepcion, Pa-
 nama 926
 — — — von Coquimbo (Chile) 926
 — — — von Corral Hollow,
 Californien 928
 — — — von der Daddegrube
 U. S. A. 927, 928
 — — — von der Dobbins-
 Grube, Georgia U. S. A. 927
 — — — von Draževići bei Čevlja-
 novič (Bosnien) 955
 — — — von Enuiva-Mogilla in
 Bulgarien 954
 — — — von der Err-Alp bei
 Oberhalbstein in Graubünden . 940
 — — — von Fáro, Amazonas-
 gebiet 962
 — — — vom Frintura-Tagbau
 bei Macskamezö in Siebenbürgen 944
 — — — von Gosalpur in Indien 929
 — — — von Gorodistsche, Ni-
 copol, Ukraine 957
 — — — von Grk bei Čevljano-
 vič, nördl. Sarajewo in Bosnien. 955
 — — — von Hantuitam, Brit.
 Nord-Borneo 959
 — — — von Huelva in Spanien
 925, 951, 952
 — — — von Indian Territory
 Lehigh U. S. A. 927
 — — — von Jamboli in Bul-
 garien 954
 — — — vom Jamunda im Ama-
 zonasgebiet 962
 — — — von Japan 929
 — — — von Kakukuja in Brit-
 tisch Nord-Borneo 959
 — — — vom Kaukasus 924
 — — — von Kellerwald 937
 — — — von Kendall U. S. A. . 927
 — — — von der Keystone-
 Grube (Batesville) U. S. A. . . . 927
 — — — von Klade bei Čevlja-
 novič (Bosnien) 955
 — — — von Kolozsvar (Ungarn) 929
 — — — vom Kopatakgraben
 bei Macskamezö 944
 — — — von La Cabesse in
 Frankreich 928
 — — — vom Lake Superior
 U. S. A. 927
 — — — von der Lindener Mark 932
 Manganerze, Analysenzusammen-
 stellung, Analyse des — von
 Macskamezö in Siebenbürgen . . 944
 — — — von Miguel Burnier in
 Brasilien 925
 — — — von Milos in Griechen-
 land 928
 — — — von Naniči bei Čevlja-
 novič in Bosnien 955
 — — — von Nicopol, Ukraine
 in Rußland 924, 957
 — — — von Oberhalbstein in
 Graubünden 940
 — — — von Ozren bei Čevlja-
 novič, Bosnien 955
 — — — von Pokrowskoje, Ni-
 copol, Ukraine 957
 — — — von Poti im Kaukasus 924
 — — — von Ral el Maden, Al-
 gier 928
 — — — von Red Rock 928
 — — — von Rozas in Spanien 925
 — — — von Sabanci bei Čevlja-
 novič in Bosnien 955
 — — — von Saint-Grimon River-
 nert (Frankreich) 928
 — — — von Santarem im Ama-
 zonasgebiet 962
 — — — von Santiago in Chile 926
 — — — von Schweden 948, 949
 — — — von der Soledadgrube,
 Panama 926
 — — — von Starlera im unteren
 Aversertal (val Ferrera) in Grau-
 bünden (Schweiz) 941
 — — — vom Tingkulanan-Di-
 strikt in Brit. Nord-Borneo . . . 959
 — — — von der Ukraine 957
 — — — von Urkut, nördl. des
 Plattensees, Ungarn 947
 — — — von Velika-šuma bei
 Čevljanovič in Bosnien 955
 — — — von Vieille Aure, Dép.
 Hautes Pyrénées in Frankreich 928
 — — — von Vrgalj bei Čevlja-
 novič in Bosnien 955
 — — — von Waldalgesheim . . . 934
 — — — von Monte Zenone
 (Italien) 929
 — — — Entstehung 909
 — — — Experimentaluntersuchungen zur
 Erklärung der Entstehung 928
 — — — Herkunft der Manganlösungen . 910
 — — — Lagerstätten 930
 — — — Tageswässer, manganhaltig . . . 916
 — — — Teufenverhältnisse 917
 — — — Verhältnis zwischen Eisen und
 Mangan 911
 Manganhydroxyde 839
 — — — Gelformen 862
 — — — Stufe des Dioxydes 852
 — — — Stufe des Oxydes 846
 — — — Stufe des Oxyduls 841

Manganhydroxyde, Übersicht	840	Manganspinell (künstlicher Spinell) 524	
Manganit	846	Marcellin (Braunit)	896
— Analysenmethode	838	Melakonit	98
— Analysenzusammenstellung	847	Mesothorium I	309
— — Analyse des — von Cheverie, Nova Scotia	847	Metabolit (Meteoreisen)	620
— — — — von Huelva in Spanien	847	Meteoreisen	562
— — — — von Ilfeld am Harz	847, 848	— Ätzen	617
— — — — von Ingrowitz in Mähren	848	— Analysenzusammenstellung	574
— — — — von Karlsbad (Böhmen)	847	— — Analyse des — von Abert	574
— — — — von Långbanshyttan, Schweden	847	— — — — von Adelaide	574
— — — — von Lucy Mine, Michigan	848	— — — — von Agram	574
— — — — von Negaunee, Michigan	848	— — — — von Ainsa Tuscon	605
— — — — von Tam-Dao, Tonkin	848	— — — — von Ainsworth	574
— — — — von Trhonic bei Ingrowitz, Mähren	848	— — — — von Algoma	574
— — — — von Udenäs, Westgotland (Schweden)	847	— — — — von Alpine	574
— — — — von Unionvale, Dutchess Co. New York	848	— — — — von Alt Biela	574
— — — — von Vinh-Yen, Tonkin	848	— — — — von Angela	574
— — — — von Warwick	847	— — — — von Angora	574
— Eigenschaften	849	— — — — von Annaheim	574
— Formel	848	— — — — von Arispe	575
— Genesis	851	— — — — von Arva (Magura)	575
— Konstitution	849	— — — — von Asheville	575
— Synthese	850	— — — — von Auburn	575
— Umwandlung	851	— — — — von Augustinowka	575
— Vorkommen	851, 908	— — — — von Avče	575
Mangankupfer (Crednerit)	895	— — — — von Babb's Mill	576
Manganlagerstätten	909	— — — — von Bacubirito	597
Manganocker (Wad)	883	— — — — von Bald Eagle	576
Manganoferrit (Jacobsit)	656	— — — — von Ballinoo	577
Manganomagnetit (Jacobsit)	656	— — — — von Barraba	577
Manganomelan (Gelformen der Manganerze)	862	— — — — von Barranca blanca	577
— Psilomelan, abnormaler (weicher)	872	— — — — von Beaconsfield	577
— Psilomelan, kristallinischer	871	— — — — von Bear Creek	577
— Psilomelan, normaler	863	— — — — von Bella Roca	577
— Wad	878	— — — — von Bendego	577
Manganosit	841	— — — — von Bethany	592, 593
— Analysenmethode	838	— — — — von Billings	577
— Analysenzusammenstellung	841	— — — — von Bingera	578
— Eigenschaften	841	— — — — von Bischtübe	578
— Formel	841	— — — — von Black Mountain	578
— Genesis	842	— — — — von Bohumilitz	578
— Synthese	842	— — — — von Bolson de Mapimi	582
— Umwandlung	842	— — — — von Boogaldi	578
— Vorkommen	842	— — — — von Botetourt	578
Manganoxyde	839	— — — — von Braunau	578
— Gelform	862	— — — — vom Brazos River	578, 579
— Stufe des Dioxydes	852	— — — — von Bridgewater	579
— Stufe des Oxydes	846	— — — — von Bückeberg	594
— Stufe des Oxydules	841	— — — — von Burlington	579
— Übersicht	840	— — — — von Butler	579
Manganschaum (Wad)	878	— — — — von Calbin	579
Manganspinell (Schlackenmineral)	532	— — — — von Cacaria	579
— Analyse	532	— — — — von Cachiyuyal	579
— Eigenschaften	532	— — — — von Cambria	591
		— — — — von Campo de Clielo (Tucumon)	605
		— — — — von Canton	579
		— — — — vom Canon diablo	580
		— — — — von Canyon Cy	580
		— — — — von Caperr	580
		— — — — von Cape York	580
		— — — — von Carleton Tuscon	605
		— — — — von Carlton	581

Meteoreisen, Ätzen, Analysen-
zusammenstellung, Analyse des
— von Casas Grandes 581
— — — — von Charlotte 581
— — — — von Chesterville 581
— — — — von Chilkoote 581
— — — — von Chulafinnee 581
— — — — von Chupaderos 581
— — — — von Cincinnati 582
— — — — von Cleveland 582
— — — — von Coahuila 582
— — — — von Cocke County 582, 583
— — — — von Colfax 583
— — — — von Cookeville 583
— — — — von Coopertown 583
— — — — von Cosby Creek 582, 583
— — — — von Costilla 583
— — — — von Cowra 583
— — — — von Crow Creek 583
— — — — von Cuernavaca (Toluca) 583
— — — — von Dalton 583
— — — — von Deep Springs 583
— — — — von Dehesa (Chile) 584
— — — — von Delegate 584
— — — — von Denton County 584
— — — — von Descubridora 584
— — — — von De Sotoville (Tom-
bigbee River) 604
— — — — vom Duel Hill 584
— — — — von Dunganon 584
— — — — von Durango (Rancho
de la Pila) 584
— — — — von Elbogen (Böhmen)
584, 585
— — — — Floyd Co. 588
— — — — von Forsyth County 585
— — — — von Fort Pierre (Ne-
braska) 593
— — — — vom Fort Duncan 585
— — — — vom Fort Duncan (San-
cha Estate) 585, 586
— — — — von Franceville 586
— — — — von Frankfort 586
— — — — von Gay Gulch 586
— — — — von Glasgow (Ken-
tucky) 586
— — — — von Glorietta 586
— — — — von Grand Rapids 586
— — — — von Greenbrier County 586
— — — — von Guatemala Chi-
nautla 586
— — — — von Guffey 586
— — — — von Guilford County 587
— — — — von Hammond 587
— — — — von Hassi Jekna 587
— — — — vom Henri County 587
— — — — vom Hex River 587
— — — — von Hollands Store 587
— — — — von Hopewell Mounds 587
— — — — von Hopper (Henry Co.) 587
— — — — von Howard County 587
— — — — von Hraschina bei
Agram 574

Meteoreisen, Ätzen, Analysen-
zusammenstellung, Analyse des
— von Illimaë 588
— — — — von Illinois Gulch 588
— — — — von Independence Co. 588
— — — — vom Indian Vallay 588
— — — — von Iquique 588
— — — — von Iredell 588
— — — — von Ivampah 588
— — — — von Jamestown 588
— — — — von Jenny's Creek 588
— — — — von Jewell Hill 588
— — — — von Joels Eisen 588
— — — — von Joe Wright (Inde-
pendence Co.) 588
— — — — von Juncal 589
— — — — vom Kap 589
— — — — von Karee Kloof 589
— — — — von Karthago 589
— — — — vom Kendall Co. 589
— — — — von Kenton County 589
— — — — von Kentucky 586
— — — — von Kingston 589
— — — — von Klondike 586
— — — — von Kokomo 587
— — — — von Kokstadt 589
— — — — von Kokstadt (Mata-
tiela) 589
— — — — von La Caille 590
— — — — von Lagrange 590
— — — — von Laurens County 590
— — — — von Lenarto 590
— — — — von Les Reyes 604
— — — — von Lexington County 590
— — — — von Lick Creek 590
— — — — von Lime Creek 590, 591
— — — — von Linville 591
— — — — von Lockport (Cam-
bria) 591
— — — — von Locust Grove 591
— — — — vom Löwenfluß 593
— — — — von Losttown 591
— — — — von Luis Lopez 591
— — — — von Magura Arva 575
— — — — von Mantos Blancos 592
— — — — von Marshall County 591
— — — — von Mart 592
— — — — von Matatiela 589, 592
— — — — von Mazapil 592
— — — — von Mercedesitas 592
— — — — von Misteca 594
— — — — von Moonbi 592
— — — — von Morito 592
— — — — von Morradal 592
— — — — von Mounionalusta 592
— — — — vom Mount Ayliff 592
— — — — vom Mount Edith 592
— — — — vom Mount Hicks (Man-
tos Blancos) 592
— — — — von Mount Joy 592
— — — — von Muchachos 605
— — — — von Mukerop (Bethany) 592,
593

Meteoreisen, Ätzen, Analysen-
zusammenstellung, Analyse des

- von Mukerop (Löwenfluß) . . . 593
- — — — von Mungindi 593
- — — — von Murfreesboro . . . 593
- — — — von Murphi 593
- — — — von Narrabura Creek . 593
- — — — von Nebraska (Fort
Pierre) 594
- — — — von Nedagolla 594
- — — — von Nejed 594
- — — — von Nelson Co. 594
- — — — von Nenntmannsdorf . 594
- — — — von Netschaëvo (Tula) 606
- — — — von N. Goureyma . . . 594
- — — — von Niagara 594
- — — — von N. Khandla 594
- — — — von Nuleri 594
- — — — von Oaxaca (Misteca). 595
- — — — von Obernkirchen
(Bückeberg). 594, 595
- — — — von Odessa 595
- — — — von Okano 595
- — — — von Oktibbeha 595
- — — — von Orange River . . . 595
- — — — von den Oscuro Moun-
tains 595
- — — — von Owens Wally . . . 595
- — — — von Paulding 595
- — — — von Perryville 595
- — — — von Persimmon Creek . 595
- — — — von Petropawlowsk . 595, 596
- — — — von Pitts 596
- — — — von Pittsburg 596
- — — — von Plymouth 596
- — — — von Ponca Creek 596
- — — — von Prambanan 596
- — — — von Primitiva 597
- — — — von Puerta de Arauco 597
- — — — von Puquios 597
- — — — von Putnam County . 597
- — — — von Quesa 597
- — — — von Quinn Canyon . . 597
- — — — von Rafrüti 597
- — — — von Ranchito (Bacu-
birito) 597
- — — — von Rancho de la Pila 584
- — — — von Rasgata 597, 598
- — — — vom Red River 598
- — — — vom Reed City 598
- — — — vom Rhine Valley . . . 598
- — — — von Rodeo 598
- — — — von Roebourne 598
- — — — von Rowton 598
- — — — von den Ruffs Moun-
tain 598
- — — — von Russel Gulch . . . 599
- — — — vom Sacramento Mount 599
- — — — von Saint Francois Co-
unty (südöstl. Missouri) . . . 599
- — — — von Saint Genevieve
County 599

Meteoreisen, Ätzen, Analysen-
zusammenstellung, Analyse des

- vom Salt River 599
- — — — von Saltillo 582
- — — — vom Sams Valley 599, 600
- — — — von San Angelo 600
- — — — von San Christobal . . 600
- — — — von San Francisco del
Mezquital. 600
- — — — von Sancha Estate . . 585
- — — — von Santa Rosa (Markt-
platz) 600
- — — — von Santa Rosa . 582, 600
- — — — von São Julião 600
- — — — von Sarepta 600
- — — — von Schwetz 600
- — — — von Scottsville . . 600, 601
- — — — von Seeläsgen 601
- — — — vom Seneca River . . . 601
- — — — vom Senegal (Siratik) 601
- — — — von Serrania de Varras 601
- — — — von Shingle Springs . 601
- — — — von Shirohagi 601
- — — — von Shrewsbury 601
- — — — vom Signal Mountain 602
- — — — von Silver Crown . . . 583
- — — — von Siratik 601
- — — — von Skookum 602
- — — — von Smithland 602
- — — — vom Smith's Mountain 602
- — — — von Smithville 602
- — — — von Somerset County 602
- — — — von Staunton 602
- — — — von Summit 602
- — — — von Surprise Springs . 602
- — — — von Tabarz 603
- — — — von Tamarugal 603
- — — — von Tanokami 603
- — — — von Tazewell 603
- — — — von Ternera 603
- — — — von Thunda 603
- — — — von Thurlow 603
- — — — von Toluca 583, 603, 604
- — — — von Toluca (Les Reyes) 604
- — — — vom Tombigbee River
(De Sotoville) 604
- — — — von Tonganoxie 605
- — — — von Toubil 605
- — — — von Trenton 605
- — — — von Tuscon (Mucha-
chos) 605
- — — — von Tuscon (Carleton
Tuscon) 605
- — — — von Tuscon (Ainsa Tus-
con) 605
- — — — von Tucuman (Campo
de Cielo) 605, 606
- — — — von Tula (Netschaëvo) 606
- — — — von Unter Mässing . . 606
- — — — von Uwet 606
- — — — von Victoria West . . . 606
- — — — von Walker County . 606
- — — — von Wayne County . . 606

- Meteoreisen, Ätzen, Analysen-
 —zusammenstellung, Analyse des
 — von Weaver 606
 — — — — von Welland 607
 — — — — von Werchne-Udinsk 607
 — — — — von Whitfield County 607
 — — — — von Willamette 607
 — — — — von Williamstown 607
 — — — — von Wooster (Wayne
 County) 606
 — — — — von Yenberrie 607
 — — — — von Younegin 607
 — — — — von Zacatecas 607
 — — — — von Zentral-Missouri 607
 — analytische Methoden 613
 — accessorische Bestandteile 611
 — Bestandteile 610
 — — accessorische 611
 — — elementare 610
 — — wesentliche 611
 — chemische Eigenschaften 562
 — Einteilung 618
 — Elektrizitätsleitung 617
 — elementare Bestandteile 610
 — Gaseinschlüsse 609
 — — Analysen 609
 — Historisches 610
 — Kamazit 566, 619, 624, 626
 — künstliche — (Versuche) 618
 — magnetische Eigenschaften 570
 — Metabolit 620
 — Mittelwerte der chemischen Zu-
 sammensetzung 608
 — physikalische Eigenschaften 563
 — Plessit 567, 619, 624, 629
 — Radioaktivität 612
 — spektroskopische Untersuchungen 612
 — spezifisches Gewicht 615
 — Strukturverhältnisse 566, 615
 — Taenit 566, 619, 624
 — wesentliche Bestandteile 611
 — Widmanstättensche Figuren 566
 — Zustandsdiagramm 562
 Meyerhofferit 415
 — Analysen 415
 — Eigenschaften 416
 — Formel 416
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 416, 430
 Minette (Limonit) 681, 759
 — Analysen 760
 — Entstehung 759
 Modererz (Limonit) 681
 Montroydit 373
 — Analysen 373
 — Eigenschaften 373
 — Formel 373
 — Synthese 373
 Morasteisenerz (Limonit) 681
 Morasterz (Limonit) 681
 Moth (Zink enthaltender Limonit) 687
 Mustard-Gold 264
 Nadeleisenerz (Goethit) 668
 Natrium 3
 — Eigenschaften 4
 — Mineralien, die Na enthalten 3
 — Nachweis 4
 — — mikrochemischer 5
 — — spektralanalytischer 5
 Natriumtetraboratdekahydrat
 (Borax) 402
 Natroborocalcit (Bornatrocalcit) 413
 Natronkalkborat (Bornatrocalcit) 413
 Naxium (Korund) 436
 Nematolith (Brucit) 289
 Nematolith (Brucit) 289
 Neodym 557
 — Vorkommen 557
 Neuckirchit (Newkirchit, Manganit) 851
 Newkirchit (Manganit) 851
 — Analyse 851
 Nickel 965
 — qualitativer Nachweis 969
 — quantitative Bestimmung 970
 — Trennung von Kobalt 969
 — Verbreitung 965
 Nickeleisen, tellurisches (siehe
 Eisen, tellurisches) 767
 Nickelmagnetit (Trevorit) 666
 Nickeloxyde 974
 Nickeloxydul (Bunsenit) 974
 Nordenskjöldin 426
 — Analysen 426
 — Eigenschaften 426
 — Formel 426
 — Genesis 430
 — künstliche Bildung 426
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 426, 430
 Oktibehit (Eisen, tellurisches) 767
 — Vorkommen 809
 orientalischer Amethyst (Korund)
 436
 Orientalischer Rubin (Korund) 436
 Orientalischer Saphir (Korund) 436
 Osmiridium 980
 Osmium 1161
 — Ausdehnungskoeffizient 1161
 — chemisches Verhalten 1162
 — elektrische Eigenschaften 1162
 — Feinstruktur 1162
 — kolloides 1162
 — Löslichkeit 1162
 — magnetische Eigenschaften 1161
 — spezifische Wärme 1161
 Paigeit 429
 — Analysen 426
 — Eigenschaften 430
 — Formel 430
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 430

- Palladium 986, 1136
 — Acetylen, Einwirkung 1152
 — Adsorption von Gasen aus 1145
 — Allgemeines 980
 — Ausdehnung 1140
 — Dichte 1137
 — chemische Eigenschaften 1145
 — Elastizität 1137
 — elektrische Eigenschaften 1141
 — Fluor, Einwirkung 1152
 — Gase, Einwirkung 1145
 — Gitterstruktur 1143
 — katalytische Wirkungen 1152
 — Kohlenoxyd, Einwirkung 1152
 — kolloides 1152
 — Kompression 1138
 — Legierungen 1152
 — Leitfähigkeit, elektrische 1141
 — magnetische Eigenschaften 1141
 — Modifikationen 1144
 — physikalische Eigenschaften 1136
 — Sauerstoff, Einwirkung 1151
 — Schmelzpunkt 1179
 — Schmelzwärme 1140
 — spezifische Wärme 1140
 — thermische Eigenschaften 1139
 — thermoelektrische Eigenschaften 1142
 — Torsion 1138
 — Verdampfung 1139
 — Wärmeleitung 1141
 — Wasserstoff, Einwirkung 1145
 — Zugfestigkeit 1139
 Pandermit 423
 — Analysen 424
 — Eigenschaften 424
 — Formel 424
 — Genesis 430
 — künstliche Bildung 424
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 425, 430
 Paramelakonit 105
 — Analyse 105
 — Eigenschaften 105
 — Formel 105
 — Vorkommen 105
 Parasit (Boracit) 418
 Partschit (Phosphornickeleisen) 810
 Pecheisenerz (Limonit) 681
 Pelagit (Wad) 884
 — Analysen 884
 — Eigenschaften 888
 — Genesis 888
 Pelokonit (abnormaler [weicher]
 Psilomelan) 874
 Periklas 286
 — Analysen 286
 — Brechungsquotienten 287
 — Eigenschaften 287
 — Genesis 289
 — Schmelzpunkt 287
 — Synthese 287
 — Vorkommen 289
 — zufällige Bildung 288
 Pesillit (Braunit) 896
 Pfeifenerz (Limonit) 684, 689
 Phosphornickeleisen 810
 — Analysenberechnung 818
 — Analysenzusammenstellung 810
 — — Analyse des — von Atacama
 oder Copiapó, Chile 810
 — — — von Beaconsfield im
 Kirchspiel Berwick, Grafschaft
 Mornington in Victoria 810
 — — — von Bendego in Bra-
 silien 810
 — — — von Berwick, Mor-
 nington (Victoria) 810
 — — — von Bischtübe, Gouver-
 nement Turgaisk (Rußland) 810, 811
 — — — von Bohumilitz in Böh-
 men 811
 — — — von Bolson de Mapimi,
 Coahuila 811
 — — — von Braunau in Böhmen 811
 — — — von Bustee bei Goruck-
 pur in Ostindien 811
 — — — von Cambria in New
 York 811
 — — — von Cañon Diablo, Ari-
 zona 811, 812
 — — — von Casas Grandes . 812
 — — — von Copiapó (Chile) . 810
 — — — von Cosby's Creek,
 Coke Co., Tennessee 812
 — — — von Cowra (Neu-Süd-
 Wales) 812
 — — — von Cranbourne, Vic-
 toria (Australien) 812
 — — — von Elbogen in Böhmen 812
 — — — von Glorietta Mt., Ca-
 ñoncito, Santa Fé (N.-Mexico) . 813
 — — — vom Hex River Mounts,
 Capland (Südafrika) 813
 — — — von Hraschina bei
 Agram in Kroatien 813
 — — — von Juncal 813
 — — — von Knoxville, Taze-
 well Co. Tennessee 813
 — — — vom Lime Creek, Clai-
 borne (Alabama) 814
 — — — von Magura, Arvaer
 Comitatz (Ungarn) 814
 — — — von Marjalahti, einer
 Bucht des Ladogasees, Kirch-
 spiel Jaakima, Viborgs Län
 (Finnland) 814
 — — — von Misteca (Oaxaca),
 Mexico 814
 — — — von Mount Joy, Adams
 Co. (Pennsylvanien) 814
 — — — von Medwedewa-Kras-
 nojarsk (Sibirien) 814
 — — — von Mejillones 814
 — — — von Mount Vernon
 Township bei Hopkinsville, Chri-
 stian Co. (Kentucky) 815

- Phosphornickeleisen, Analysenzusammenstellung, Analyse des
 — von Oaxaca, Mexico 814
 — — — von Pawlodarsk beim Dorf Jemischewskij, Gouvernement Semipalatinsk 815
 — — — von Perryville, Perry Co. (Missouri) 815
 — — — vom Persimmon Creek bei Hot House, Cherokee Co., Nordcarolina 815
 — — — von Rittersgrün in Sachsen 815
 — — — von San Antonio, Kendall Co. (Texas) 815
 — — — von Santa Caterina (Brasilien) 818
 — — — von S. Julião Moreira bei Ponte de Lima, Minho (Portugal) 815
 — — — von Santa Rosa, Coahuila (Mexico) 816
 — — — von Sancha Estade, Santa Rosa, N. Coahuila, Mexico 816
 — — — von Schwetz a. d. Weichsel 816
 — — — von Sams Valley, Jackson Co. (Oregon) 816
 — — — von Seelägen im Brandenburgischen 816
 — — — von der Sierra die Deesa (Chile) 817
 — — — vom Smiths Mt. (Nordcarolina) 817
 — — — von Toluca (Ocatitlan) 817
 — — — von Tombigbee 817
 — — — vom Flusse Tubil, Gouvernement Enissejisk (Bezirk Atschinsk) 817
 — — — von Zacatecas in Mexico 817
 — chemische Zusammensetzung 818
 — Dichte 822
 — Formeln 820
 — künstliches 823
 — Löslichkeit 822
 — Rhabdit 810
 — Schreibersit 810
 — Vorkommen 824
 — zufällige Bildung durch Kohlenbrand 824
 — — Analysen 824
 — Zustandsdiagramm 824
 Picottit 662
 — Analysen 663
 — Eigenschaften 663
 — Formel 663
 Pinakiolith 408
 — Analysen 408
 — Eigenschaften 408
 — Formel 408
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 409, 430
 Pinakiolith-ähnliches Borat 409
 Pinnoit 410
 — Analysen 410
 — Eigenschaften 411
 — Formel 411
 — Genesis 430
 — künstliche Bildung 411
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 411, 430
 Platin 979
 — Absorption vom Licht 1023
 — Absorptionsindex 1017
 — Äthylen, Absorption 1113
 — — Einwirkung 1121
 — Allgemeines 979
 — Ammoniak, Einwirkung 1114
 — Analyse, qualitative 980
 — — Methode von Mylius und Dietz 981
 — — Methode von Leidié und Quenessen 982
 — Analyse, quantitative 983
 — — Bestimmung des Eisens 993
 — — Bestimmung des Osmiridiums 997
 — — Bestimmung des Platins 991
 — — Bestimmung des Rhodiums 993
 — — Methode von Berzelius 984
 — — Methode von Claus 985
 — — Methode von Deville und Debray 986
 — — Methode von Deville und Stas 987
 — — Methode von Holtz 990
 — — Methode von Leidié und Quenessen 989
 — — Methode von Thüringer und Wunder 994
 — — Mohre 991
 — — Trennung des Goldes vom Palladium 995
 — — Trennung des Kupfers von Rhodium 995
 — — Trennung des Palladiums von Kupfer 991
 — — Trennung von Platin und Iridium 993, 994
 — — Trennung des Platins und Iridiums vom Rhodium 992
 — Analyse siehe Platinerze, chemische Zusammensetzung 999
 — Angreifbarkeit 1113
 — Arten, Einwirkung 1127
 — Atomwärme 1058
 — Ausdehnungskoeffizient 1089
 — Barythydrat, Einwirkung 1129
 — Brechungsquotienten 1016
 — chemische Eigenschaften 1087
 — Chlor, Einwirkung 1114
 — Dichte 1012
 — Diffusion in — 1132
 — Eigenstrahlung 1030
 — Eisenlösungen, Einwirkung 1128
 — Elastizität 1040
 — elektrische Leitfähigkeit 1058

Platin, elektrische Leitfähigkeit, Beeinflussung durch Druck, Zug und Torsion	1072	Platin, Verdampfung	1047
— — von Platinmohr	1078	— Wasser, Absorption	1112
— elektrischer Strom, Einwirkung	1130	— Wasserstoff, Absorption	1089
— Fluor, Einwirkung	1115	— Wärmeleitfähigkeit	1047
— Gasabsorption	1087	— Zugfestigkeit	1040
— — Theorie	1088	Platinerze	979
— Gasgehalt	1087	— Allgemeines	979
— Genesis	1011	— Analysenmethoden, quantitative	980
— Gewichtsverlust	1133	— Analysenmethode, quantitative	983
— Glühen	1133	— Analysenzusammenstellung . . .	999
— Helium, Absorption	1112	— — Analyse des — aus dem Alexandrowsky-Log, Nebenfluß von Martian (Ural)	1000
— innerer Druck	1045	— — — — aus der Alexandrowski Wäscherei am Iss	1000
— innere Reibung	1045	— — — — von der Andreewski Wäscherei am Balchoi Pokap, Issgebiet	1001
— Kalihydrat, Einwirkung	1129	— — — — von Australien	1004
— Kalium, Einwirkung	1129	— — — — vom Fluß Balchoi Pokap, Issgebiet	1001
— Kaliumcyanid, Einwirkung	1127	— — — — von Bolchaia Bobrowka (Ural)	1000
— Kieselsäure, Absorption	1113	— — — — von Bolchaia Kaménouchka-Kaménouchky	1001
— Kohlenoxyd	1111	— — — — aus Borneo	1004
— Kohlensäureabsorption	1110	— — — — aus Brasilien	1004
— Kompressibilität	1040	— — — — von der californischen Küste des Stillen Ozean	1003
— Salpetersäure, Einwirkung	1121	— — — — aus dem Choco in Äquatorial Columbien	1003
— Salzsäure, Einwirkung	1125	— — — — von Daneskin-Kamen	1001
— Sauerstoffabsorption	1104	— — — — vom Goussewkafluß	1002
— — Einwirkung	1113	— — — — vom Goussewi-Kamen	1002
— Schallgeschwindigkeit	1016	— — — — von der Illinsky-Wäscherei am Iss	1000
— Schmelzpunkt	1045	— — — — von Iss	1000
— Schwefel, Einwirkung	1127	— — — — von Josiphowsky an der Mündung von Dikaia Martian im Ural	1000
— Schwefeldioxyd, Absorption	1110	— — — — von der Josiphowsky-Wäscherei am Iss	1000
— — Einwirkung	1116	— — — — aus dem Jowflusse, Kanjakowsky	1001
— Schwefelsäure, Einwirkung	1123	— — — — von Kanjakowsky	1001
— spezifische Wärme	1054	— — — — von Katschkanar, Goussewi-Kamen	1002
— — mittlere	1054	— — — — von Kiedrowka	1002
— — wahre	1058	— — — — vom Kiltimflusse, Koswinsky	1001
— Stickstoff, Absorption	1110	— — — — vom Koswaflusse, Koswinsky	1001
— Strahlungen	1029	— — — — von Koswinsky	1001
— — Aktivierbarkeit	1029	— — — — vom Log-Zufluß, Swetli Bor, Issfluß	1001
— Lagerstätten	1005	— — — — von Malaia-Prostokischenska, Issfluß	1001
— — primäre	1005	— — — — von Neu Sud Wales	1004
— — sekundäre (Seifenlager)	1010	— — — — aus dem Obleiskaya-Kamenfluß, Tagil	1002
— Leuchtgas, Einwirkung	1117	— — — — aus der Omoutnaia, Omoutnaia-Zentrum	1001
— Löslichkeit	1121	— — — — aus dem Oregon	1003
— — in Salzsäure	1125		
— — in Salpetersäure	1121		
— — in Schwefelsäure	1123		
— Natronhydrat, Einwirkung	1129		
— Natrium, Einwirkung	1129		
— optische Eigenschaften	1016		
— Phosphorpentafluorid, Einwirkung	1121		
— Phosphortrifluorid, Einwirkung	1121		
— Phosphorverbindungen mit —	1126		
— physikalische Eigenschaften	1012		
— Potentiale	1015		
— Reflexionsvermögen	1019		
— Strahlungen, Einwirkung	1034		
— — Kathodenstrahlen-Verhalten	1034		
— — Radiumstrahlen-Verhalten	1035		
— — Röntgenstrahlen-Verhalten	1031		
— Strahlungsintensität	1023		
— Struktur	1038		
— thermoelektrische Eigenschaften	1078		

- Platinerze, Analysenzusammenstellung, Analyse des — aus der Ousabda-Wäscherei, Goussewkafluß 1002
 — — — von Pawlowsky-Priisk im Ural 1000
 — — — von der Petropawlowsky-Wäscherei am Iss 1000
 — — — von Plattsburg, New York 1003
 — — — aus dem Schoumikafluß Sinaïagora-Barantcha 1002
 — — — aus dem Solvaflusse, Daneskin-Kamen 1001
 — — — von Swetli-Bor, Iss-Fluß 1001
 — — — vom Syssimflusse im Ural 1000
 — — — von Tagil in Ural 1000, 1002
 — — — vom Tilai-Flusse, Koswinsky 1001
 — — — vom Tschaufluße (Ural) 1000
 — — — vom Tulamenfluß in Britisch-Columbien 1004
 — — — aus dem Ural 1000
 — — — aus der Walëriownka-Wäscherei Goussewkafluß 1002
 — — — von der Wladimirowsky-Wäscherei am Iss 1000
 — — — von Wëressowy-Ouwal, Issfluß 1001
 — — — vom Wyssimfluß in der Nähe des Zusammenflusses von Roublevik und Zakharrowka (Ural) 1000
 — chemische Zusammensetzung 999
 Pleonast (Spinell) 515
 — Analysen 516
 Plessit (Meteoreisen) 567, 619, 624, 629
 Plumboferrit 665
 — Analysen 665
 — Eigenschaften 666
 — Formel 666
 — Vorkommen 666
 Polianit 852
 — Analysenmethode 834
 — Analysenzusammenstellung 852
 — Eigenschaften 853
 — Formel 853
 — Genesis 854
 — spezifische Wärme 853
 — Synthese 854
 — Vorkommen 854, 908
 Praseodym 557
 — Vorkommen 557
 Priceit (Pandermit) 423
 Psilomelan 863
 — abnormaler 872
 — kristallinischer 871
 — normaler 863
 — weicher 872
 Psilomelan, abnormaler (weicher) 872
 — Analysenmethode 839
 — Analysenzusammenstellung 872
 — — Analyse des — von Beldongri, Zentral-Prov. Indien 872
 — — — von Brosteni in Rumänien 876, 877
 — — — von Chile 874
 — — — von Coquimbo in Chile 874
 — — — von Dealul Ferului bei Brosteni in Rumänien 877
 — — — von Eisern in Krain 877
 — — — von Ferul bei Brosteni (Rumänien) 876
 — — — von Görlitz in der Oberlausitz 873, 875
 — — — von Gy, Haute-Saône (Frankreich) 872
 — — — von Hiquintipa in Chile 872
 — — — von Holda bei Brosteni, Rumänien 876
 — — — von Holditza (Balaban) bei Brosteni (Rumänien) 877
 — — — von Jambillos, Coquimbo, Chile 874
 — — — von Kamsdorf bei Saalfeld (Thüringen) 874, 875
 — — — von Lauterberg am Harz 874
 — — — von Muntele Rusului bei Brosteni in Rumänien 877
 — — — vom Nägpur-Distrikt, Zentral-Prov. (Indien) 872
 — — — von Neagra Sarului (Rumänien) 877
 — — — von Negra Dornei bei Brosteni (Rumänien) 876
 — — — von Neucaledonien 875
 — — — vom Nicolaistollen bei Eisern in Krain 877
 — — — von Nischnij Tagil im Ural 875
 — — — von Pietrele Arse, im Becken des Neagra Sarului 877
 — — — von Rengersdorf bei Görlitz in der Oberlausitz 873, 875
 — — — von Romanèche, Frankreich 872
 — — — von Saalfeld in Thüringen 873, 874, 875
 — — — von Schlaggenwald in Böhmen 874
 — — — vom Schneeberg in Sachsen 873
 — — — von Singhbhum, Distrikt Bengal (Indien) 872
 — — — von der Spitzleithe bei Schneeberg in Sachsen 875
 — — — von Tarapaca in Chile 872
 — — — von Tekrasai, Distrikt Bengal (Indien) 872
 — — — von Theresia am Zusammenfluß des Neagra Sarului mit der Bistritza 877

- Psilomelan, abnormaler Analysenzusammenstellung, Analyse des
 — von der Thia Louise-Grube in Neucaledonien 875
 — — — von Vallée de Borca bei Brosteni (Rumänien) 877
 — — — vom Wanzovc bei Eisnern in Krain 877
 — — — vom Berge Wissokaja im Ural 875
 — Eigenschaften 875, 876, 878
 — Formel 875, 876, 878
 — Vorkommen 878, 908
 Psilomelan, kristallinischer 871
 — Analysenmethode 839
 — Analysenzusammenstellung 871
 — Eigenschaften 872
 Psilomelan, normaler 863
 — Analysenmethode 839
 — Analysenzusammenstellung 855
 — Analyse des — von Alghero (Sardinien) 869
 — — — vom Appalachian-Park, Tennessee 868
 — — — von Arschitza in der Bukowina 867
 — — — von Avagudem, Vizagapatam, Madras (Indien) 868
 — — — von Bayreuth in Bayern 865
 — — — vom Cap Giordano (Sardinien) 869
 — — — von Čevljanovič (Bosnien) 867
 — — — von Eisenbach bei Neustadt im Schwarzwald 866
 — — — von Eisern in Siegen 866
 — — — von Elgersburg in Thüringen 864, 866, 868
 — — — vom Friedensgrubener Gang bei Steben, Fichtelgebirge 865
 — — — von Gouttes Pommiers, Allier (Frankreich) 866
 — — — von Graul bei Schwarzenberg in Sachsen 864
 — — — Grk bei Čevljanovič (Bosnien) 867
 — — — von Guguldoho, Nagpur, Zentral-Prov. Indien 865
 — — — von Heidelberg 866
 — — — von Heinrichsglück am Rumpelsberg bei Ilmenau 866
 — — — von Horhausen in Nassau 865
 — — — von Huelva in Spanien 867
 — — — von Ilmenau in Thüringen 864, 865, 866
 — — — von Iva, Anderson Co. (Süd-Carolina) 869
 — — — von der Junge Sinternzeche bei Eisern (Siegen) 866
 — — — von der Löh-Grube bei Rothemühl a. d. Bigge, südl. Olpe 868
 Psilomelan, normaler Analysenzusammenstellung, Analyse des
 — von Miguel Burnier (Brasilien) 868
 — — — vom Mittelberge bei Ilmenau 865
 — — — von Nadabula in Ungarn 865
 — — — von Nagpur in Indien 865
 — — — von Naniči bei Čevljanovič (Bosnien) 867
 — — — von Njem-Son, Kien-An (Tonkin) 866
 — — — von Padria bei Alghero (Sardinien) 869
 — — — von Périgueux, Dordogne (Frankreich) 866
 — — — von Porto Scuso in Sardinien 869
 — — — von Romanèche (Frankreich) 863, 864
 — — — von Rothemühl an der Bigge (bei Orpe) 868
 — — — vom Rumpelsberg bei Ilmenau 866
 — — — von Salm Chateau (Belgien) 868
 — — — von Sevierville, Tennessee 868
 — — — von Schneeberg in Sachsen 863, 865
 — — — von Schwarzenberg in Sachsen 864
 — — — vom Silver Cliff, Colorado 865
 — — — von Singhbhum, Bengal (Indien) 866, 864
 — — — von Skidberg in Schweden 867
 — — — von Steben im Fichtelgebirge 865
 — — — von Tekrasai, Singhbhum, Distrikt Bengal (Indien) 864, 866
 — — — von Thüringen 864, 865, 866
 — — — von Vechinh, Vinh (Annam) 866
 — — — von Vicdessos, Ariège (Frankreich) 866
 — — — von der Volle Rose Grube bei Ilmenau in Thüringen 865
 — Eigenschaften 870
 — Formel 869
 — Konstitution 869, 870
 — Vorkommen 871, 908
 Pyrochroit 843
 — Analysenmethode 838
 — Analysenzusammenstellung 843
 — Eigenschaften 843
 — Formel 843
 — Genesis 844
 — Umwandlung 844
 — Vorkommen 845

- Pyrolusit 854
 — Analysenmethode 834
 — Analysenzusammenstellung 855
 — Analyse des — von Adrianopel 858
 — — — von Alghero, Sardinien 860
 — — — von Amherst in Nova Scotia 856
 — — — von Atacama 856
 — — — von Augusta Co., Virginia 857
 — — — von Banswára, Rájputána (Indien) 859
 — — — von Bendemeer, Inglis Co., N.-S.-Wales 856
 — — — von Bikonhalli, Mysore (Indien) 859
 — — — von Calabona bei Alghero (Sardinien) 861
 — — — von Calvéron, Dep. Aude. 855
 — — — von Cao-Bang in Tonkin 860
 — — — von Carijal in Chile 857
 — — — von Chiara 858
 — — — von Coquimbo in Chile 857
 — — — von Crimora (Crinon) Mine, Augusta Co., Virginia 857
 — — — von Elgersburg in Thüringen 856
 — — — von Etowah Region (Georgia) 857
 — — — von Ghatia, Rájputána, Indien 859
 — — — von Gießen 856, 858
 — — — von Horhausen 858
 — — — von Huelva in Spanien 856
 — — — von Ilefeld am Harz 856
 — — — von Ilmenau in Thüringen 858
 — — — von Kadur, Madras (Indien) 859
 — — — von Krettenich bei Saarbrücken 855, 856
 — — — von Lehigh-Mt., Pennsylvanien 857
 — — — von Macskamező (Ungarn) 860
 — — — von Negaunee, Connecticut 857
 — — — von Nova Scotia 856
 — — — von Padria bei Alghero, Sardinien 858
 — — — von Pali Napgur (Indien) 859
 — — — von Platten in Böhmen 858
 — — — von Ploaghe 858
 — — — von Pokrowskaja, Gouvernement Ekaterinoslav (Rußland) 858
 — — — von Pozzomaggiore in Sardinien 858
 — — — von Rámandrug, Sandur Hill 859
- Pyrolusit, Analysenzusammenstellung, Analyse des — von Saarbrücken 855, 856
 — — — von Salisbury, Connecticut 857
 — — — von Sandur Hill 859
 — — — von San Francisco, Prov. St. Louis (Argentinien) 856
 — — — von Santiago in Chile 857
 — — — von Shimoga, Mysore (Indien) 859
 — — — von Siliqua 858
 — — — von Stěpánovitz bei Tišnov, Mähren 858
 — — — von Ta-Lung in Tonkin 860
 — — — von Teruel in Spanien 860
 — — — von der Insel Timor 855
 — — — von Torrecilla in Spanien 860
 — — — von Tschiatura im Kaukasus 859
 — — — von Udenäs, Westgotland (Schweden) 855
 — — — von Vizagapatam, Madras (Indien) 859
 — — — von Volo bei Saloniki 858
 — Eigenschaften 860
 — Formel 860
 — Genesis 861
 — Synthese 861
 — Analysen 861
 — Vorkommen 861, 908
 Pyrrhosiderit (Goethit) 668
- Quecksilber** 325
 — Acetylen-Einwirkung 347
 — Aggregatzustände 327
 — Amalgame 359, 360ff.
 — Atom 327
 — Atomwärme 337
 — Ausdehnung durch die Wärme 335
 — Dampfdruck 333
 — Darstellung 352, 353
 — — technische 352
 — Dichte 328
 — Diffusion 331
 — elektrische Eigenschaften 338
 — Elektrokapillarität 343
 — elektrolytisches Potential 340
 — Festigkeit 329
 — Gase, Einwirkung 345
 — Gewinnung 353
 — — auf nassem Wege 353
 — — auf trockenem Wege 347
 — Halogene, Einwirkung 347
 — katalytische Wirkung 351
 — Kohlendioxyd-Einwirkung 347
 — Kohlenoxyd-Einwirkung 347
 — kolloides 347
 — Kompressibilität 329
 — Leitfähigkeit, elektrische 334
 — Leuchterscheinungen 348
 — Löslichkeit in Säuren 347

Quecksilber, Löslichkeit in Salzen 349
 — in Wasser 349
 — magnetische Eigenschaften . . . 338
 — Oberflächenspannung 330
 — optische Eigenschaften 343
 — Ozon-Einwirkung 346
 — Phosphordampf-Einwirkung . . . 347
 — physikalische Eigenschaften . . . 327
 — Reaktionsfähigkeit einiger fester Stoffe und — 350
 — Refraktion 343
 — Reinigung 355
 — Salpetersäure-Löslichkeit 348
 — Salzsäure-Löslichkeit 347
 — Schmelzpunkt 347
 — Schmelzwärme 334
 — Schwefel-Angreifbarkeit 350
 — Schwefelsäure-Löslichkeit 348
 — Schwefelwasserstoff-Einwirkung . 347
 — Selen-Angreifbarkeit 350
 — Selenwasserstoff-Einwirkung . . . 347
 — Siedepunkt 332
 — spezifische Wärme 336
 — Stickstoff-Einwirkung 347
 — technische Darstellung 352
 — thermoelektrisches Verhalten . . . 342
 — Verdampfung 332
 — Verdampfungswärme 334
 — Vorkommen im Mineralreich 326
 — Wärmeleitfähigkeit 335
 — Wasser-Löslichkeit 349
 — Wasserstoff-Einwirkung 345
 — Wertigkeit 327
 — Zähigkeit 339
 Quecksilberoxyd (Montroydit) 373
 Quellerz (Limonit) 681

Rabdionit (Wad) 883
 Radium 306
 — Actinium X-Gewinnung 324
 — Chemie des — 306
 — Eigenschaften 307
 — Gewinnungsmethode 309
 — Isotope 309
 — Mesothoriumgewinnung 323
 — Radiumgewinnung 310
 — — in Denver 322
 — — in St. Joachimstal 313
 — — fraktionierte Kristallisation . . 320
 — — Erzlaugrückstände und ihre Verarbeitung 313
 — — — Extraktion des Ra 316
 — Thorium X-Gewinnung 324
 Rancieit (Psilomelan, kristallinischer) 871
 Raseneisenerz (Limonit) 681, 756
 — Analysen 701, 716
 — Entstehung 756
 Rasenerz (Limonit) 681
 Rasenerz (Wad) 890
 — Analysen 890
 Rasenläufer (Limonit) 681
 Reissacherit (Wad) 883

Rhabdit (Phosphornickeleisen) . . . 810
 — Analysen 810
 — Eigenschaften 821
 — Formeln 820
 — künstlich 823
 — — durch Kohlenbrand 823
 Rhodium 1163
 — Angreifbarkeit 1166
 — Brechungsquotient 1163
 — chemische Eigenschaften 1166
 — Dichte 1163
 — elastische Eigenschaften 1164
 — elektrische Eigenschaften 1165
 — „explosives“ 1168
 — Farbe 1163
 — Feinstruktur 1166
 — Härte 1163
 — Halogene, Verhalten gegen 1168
 — katalytische Wirkung 1168
 — Löslichkeit 1166
 — magnetische Eigenschaften 1166
 — Metalle, Verhalten gegen 1168
 — optische Eigenschaften 1163
 — physikalische Eigenschaften 1164
 — Reflexionsvermögen 1163
 — Sauerstoff, Verhalten gegen 1166
 — Säurelöslichkeit 1166
 — Schmelzpunkt 1164
 — spezifische Wärme 1164
 — thermische Eigenschaften 1164
 — thermoelektrische Kraft 1165
 — Verdampfung 1164
 — Wärmeleitung 1165
 — Wasserstoff, Verhalten gegen 1167
 — Widerstand 1165
 Rhodizit 427
 — Analysen 427
 — Eigenschaften 428
 — Formel 427
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 427, 430
 Romanechit (Psilomelan, kristallinischer) 871
 Roteisenerz (Eisenglanz) 629
 Roteisenstein (Eisenglanz) 629
 Rotzinkerz 297
 — Analysen 267
 — — künstlicher 301
 — — mit merklichem Mangangehalt . . 298
 — Eigenschaften 298
 — Formel 298
 — Genesis 301
 — Lötrohrverhalten 299
 — Synthese 299
 — Vorkommen 300
 — zufällige Bildungen 300
 — — Analysen 301
 Ruberit (Cuprit) 82
 Rubicell (Spinell) 515
 Rubidium 106
 — mikrochemischer Nachweis 106
 — qualitativer Nachweis 108

- Rubidium, quantitat. Bestimmung 108
 — Vorkommen 106
 Rubin (Korund) 436
 — gelblicher (Spinell) 515
 — orientalischer (Korund) 436
 — Katzenauge (Korund) 436
 — synthetischer 456
 Rubinglimmer (Lepidokrokit) 661
 Rubinspinell (Spinell) 518
 Ruthenium 1168
 — Ausdehnungskoeffizient 1169
 — chemisches Verhalten 1169
 — Dichte 1169
 — elektrische Leitfähigkeit 1169
 — „explosives“ 1170
 — Feinstruktur 1169
 — Löslichkeit 1169
 — spezifische Wärme 1169
 — Suszeptibilität 1169
- Salamstein (Korund) 436
 Samarium 558
 — Vorkommen 558
 Samtblende (Goethit) 668
 Samterz (Goethit) 668
 Saphir (Korund) 436
 — blauer (Korund) 436
 — — Katzenauge (Korund) 436
 — orientalischer (Korund) 436
 — synthetischer 451
 Saphir, blauer (Korund) 436
 Saphir, grüner (Korund) 436
 Sarganzit (Braunit) 897
 Sassolin 375
 — Allgemeines 375
 — Dampfdruck der Lösungen 380
 — Eigenschaften 376
 — Flüchtigkeit 383
 — Gefrierpunkt 380
 — Genesis 388
 — Kristallisation 376
 — Löslichkeit 376
 — — in Lösungsmitteln 380
 — — in Wasser 378
 — Molekulargewicht 380
 — natürlicher Zustand 376
 — Siedepunkt 380
 — Soffionen 385
 — — Analysen 385, 386
 — — Entstehung 388
 — — Industrie 391
 — — physikalische Konstanten 385
 — — Radioaktivität 387
 — — Zusammensetzung d. Dampfes 388
 — thermische Größen 377
 Scandium 554
 — Thortveitit 555
 Scharfmanganerz (Hausmannit) 890
 Schmirgel (Korund) 436
 Schreibersit (Phosphornickeleisen) 810
 — Analysen 810
 — Eigenschaften 821
 — Formel 820
- Schulzenit 978
 Schwarzbraunstein (Psilomelan, normaler) 863
 Schwarzbraunstein, blättriger (Hausmannit) 890
 Schwarzerz (Limonit) 681
 Schwarzkupfererz 98
 Schwarzmanganerz (Hausmannit) 890
 Sedativspat, Lüneburger (Boracit) 418
 See-Erz (Limonit) 681, 756
 — Analysen 701, 716
 — Entstehung 756
 See-Erz (Wad) 889
 — Analysen 889
 Seltene Erden 548
 — Cassiopeium 560
 — Cer 557
 — chemisches Verhalten 553
 — Dysprosium 559
 — Erbium 559
 — Europium 558
 — Gadolinium 558
 — Gruppeneinteilung 548
 — Holmium 559
 — kristallographische Beziehungen 550
 — Lanthan 556
 — Metalle der 552
 — Neodym 557
 — periodisches System, Stellung im 551
 — Praseodym 557
 — Samarium 558
 — Scandium 554
 — Terbium 558
 — Thulium 559
 — Trennung 551
 — unterscheidende Merkmale 549
 — Verbrennungswärmen 552
 — Vorkommen 548
 — Ytterbium 560
 — Yttrium 556
 Siderazot 826
 — Analysen 826
 — Eigenschaften 827
 — Formel 827
 — Synthese 827
 Siderites (Korund) 436
 Siegelstein (Magnet Eisen) 629
 Silber 112
 — Adsorption 149
 — Allotrope Formen 114, 119
 — Analysen 112
 — Atomwärme 136
 — Brechungsquotienten 125
 — chemische Eigenschaften 121
 — chemische Zusammensetzung 112
 — Darstellung von kristallisiertem 153
 — Dichte 127
 — Elastizität 148
 — Entstehung 164
 — elektrochemisches Äquivalent 144
 — Erstarrungspunkt 131
 — Farbe 125

Silber, Form	125	Silber amalgam, künstlicher	371
— Haarsilber	160	— chemische Eigenschaften	369
— Härte	130	— chemische Zusammensetzung	367
— innere Reibung	149	— Formeln	367, 368, 369
— kolloides	116	— Genesis	372
— Leitfähigkeit, elektrische	138	— künstliche Darstellung	371
— — Einfluß der Temperatur auf	139	— — Analysen	371
— Löslichkeit	121	— Leitfähigkeit, elektrische	369, 370
— magnetische Eigenschaften	147	— Mischbarkeit	367
— Meerwasser, Silbergehalt	168	— physikalische Eigenschaften	369
— Mischbarkeit mit Gold	114	— Vorkommen	372
— Modifikationen	114	Siliciumeisen	826
— — elektrische Leitfähigkeit	142	— Analysen	826
— optische Eigenschaften	125	— Vorkommen	826
— Phosphor-Einwirkung	153	Silvestrit (Siderazot)	826
— physikalische Eigenschaften	125	Sitaparit	905
— Reflexionsvermögen	126	— Analyse	906
— Sauerstoff-Einwirkung	149	— Eigenschaften	906
— Schmelzpunkt	130	— Formel	906
— Siedepunkt	131	— Vorkommen	906
— spezifische Wärme	133	Shepardit (Phosphornickeleisen)	810
— — mittlere	133	Skemmatit (Psilomelan)	869
— — wahre	134	Smirgel (Korund)	436
— Stickstoff-Einwirkung	152	— Analysen	438
— thermische Eigenschaften	130	— Genesis	462
— thermo-elektrische Eigenschaften	145	— Vorkommen	462
— Umwandlung	123	Smiris (Korund)	436
— Verflüchtigung	131	Sparthalith (Rotzinkerz)	297
— Vorkommen	164	Sphenomanganit	851
— Wärmeausdehnung	132	— Analysen	851
— Wärmeleitfähigkeit	133	— Eigenschaften	852
— in Wasser lösliches	114, 116	— Formel	852
— in Wasser unlösliches	117	— Vorkommen	852
— Wasserstoff-Einwirkung	152	Spinell	515
Silber amalgam	364	— Analysenzusammenstellung	515
— Analysenzusammenstellung	365	— — Analyse des — von Aker, Södermannsland (Schweden)	515
— — — — — von Allemont 365, 366		— — — — — von Ambre, südl. Ankaratra (Madagascar)	519
— — — — — von Bodos in Chile	366	— — — — — von Amity in New York	517
— — — — — von Braubach in Nassau	366	— — — — — von Antzirabi in Madagascar	519
— — — — — von Calanches bei Allemont (Frankreich)	366	— — — — — aus der Auvergne	517
— — — — — von Chile	356	— — — — — aus dem Banaf	526
— — — — — von Copiapó in Chile	365	— — — — — von Barsowskoi bei Kyschtimsk (Ural)	516
— — — — — von d. Cordillere in Chile	365	— — — — — von Ceylon	515, 517
— — — — — von Ems in Nassau	366	— — — — — von Disco in Nordgrönland	516
— — — — — von der Friedrichssegengrube in Nassau	366	— — — — — von Franklin (New-Jersey)	517
— — — — — von Huasco in Chile	365	— — — — — von Hälsingland in Schweden	518
— — — — — von Kongsberg	365	— — — — — von Harmala, Kirchspiel Lojo, Finnland	516
— — — — — von La Rosilla in Chile	366	— — — — — von den Holls Tract, Madras (Indien)	518
— — — — — von Landsberg in der bayrischen Pfalz	366	— — — — — von der Iserwiese im Riesengebirge	517
— — — — — von Nagolny Krjasch, Donetz-Bassin in Rußland	366	— — — — — von Kangerdluarsuk, Fosternaeset, Grönland	516
— — — — — von Obermoschel in der bayrischen Pfalz	366	— — — — — von Mansjö Mt, Hälsingland (Schweden)	518
— — — — — von Radaito in Chile	365		
— — — — — von Sala in Schweden	366		
— — — — — vom Semjonoff-Hügel, Donetz-Bassin (Rußland)	366		
— — — — — vom Vital Creek (Britisch Columbien)	365		

- Spinell, Analysezusammenstellung,
 Analyse des — vom Monzoni im
 Fassatal, Südtirol 517, 518
 — — — von Mudgee (Neu-Süd-
 Wales) 517
 — — — von Perks Hill (New-York) 517
 — — — von Pesmeda am Mon-
 zoni, Südtirol 525
 — — — von Ramos in Mexico 516
 — — — von Slatoust im Ural 518
 — — — von Sonor in Skodje bei
 Söndmöre 517
 — — — von der Stulgrube bei
 Arendal 517
 — — — von Tunaberg in Schwe-
 den 516
 — — — vom Vesuv 517
 — — — vom Vizagapatam-Di-
 strikt, Madras (Indien) 518
 — — künstlicher 523
 — — umgewandelter 525
 — Brechungsquotienten 521
 — chemische Eigenschaften . . . 522
 — Farbe 521
 — Formel 519
 — Genesis 525
 — Kathodolumineszenz 521
 — physikalische Eigenschaften . 520
 — Pigment 521
 — Pseudomorphosen 525
 — Schmelzpunkt 522
 — Spinellide, die in der Natur nicht
 vorkommen 524
 — Synthese 522
 — — Analysen 523
 — Umwandlung 525
 — — Analysen 525
 — Vorkommen 525
 — zufällige Bildung 525
 Spinella (Spinell) 515
 Spinellgruppe 514
 — Übersicht 514
 — Zusammenstellung 663
 Sponge-Gold 199, 264
 Sporogelit (Bauxit) 481
 Staßfurtit (Boracit) 418
 Stilpnosiderit (Limonit) 667, 681
 Stirlingit (Rotzinkerz) 297
 Strontium 301
 — Reaktionen 302
 — — mikrochemische 302
 — Vorkommen im Mineralreich . 301
 Suesit (Eisen, tellurisches) . . . 767
 — Vorkommen 803
 Sulfoborit 411
 — Analysen 412
 — Eigenschaften 412
 — Formel 412
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 412, 430
 Sumpferz (Limonit) 681, 756
 — Analysen 701, 716
 Sumpferz, Entstehung 756
 Sumpferz (Wad) 890
 — Analysen 890
 Sussexit 407
 — Analysen 407
 — Eigenschaften 407
 — Formel 407
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 407, 430
 Szaibelyit 412
 — Analysen 412
 — Eigenschaften 413
 — Formel 412
 — Genesis 430
 — Paragenesis 430
 — Vorkommen 413, 430
 Taenit (Meteoreisen) 566, 619, 624
 Talkhydrat (Brucit) 289
 Telesie (Korund) 436
 Tellurisches Eisen, Nickeleisen 767
 Tenorit 98
 — Analysen 98
 — Brechungsquotienten 99
 — chemische Eigenschaften . . . 99
 — chemische Zusammensetzung . 98
 — Dichte 99
 — Genesis 104
 — Hochofenbildung 103
 — kolloides Cuprioxyd 101
 — künstliche Darstellung 102
 — Leitfähigkeit, elektrische . . . 100
 — Löslichkeit 99
 — physikalische Eigenschaften . . 99
 — Schmelzpunkt 99
 — spezifische Wärme 99
 — thermische Dissoziation 101
 — Vorkommen 104
 Terbium 558
 — Vorkommen 559
 Terra di Siena (Limonit) 681
 Texalith (Brucit) 289
 Thallium 542
 — Analysen Thallium enthaltender
 Mineralien 542
 — Darstellung 547
 — qualitativer Nachweis 545
 — quantitative Bestimmung . . . 545
 — spektroskopischer Nachweis . . 544
 — Vorkommen im Mineralreich . . 542
 Thorium X 309
 Thortveitit 555
 — Analysen 555
 — Eigenschaften 556
 — Formel 555
 — Vorkommen 556
 Thulium 559
 — Vorkommen 560
 Tincal (Borax) 402
 Tinkal (Borax) 402
 Tinkalzit (Bornatrocalcit) 413
 Tiza (Bornatrocalcit) 413

Tonerde 436
 — Korund 434
 — Kolloide 480
 Tonerdehydrate 463
 Transvaalit 976
 — Analyse 976
 — Eigenschaften 976
 — Genesis 976
 Trevorit 666
 — Analysen 666
 — Eigenschaften 666
 — Formel 666
 Turgit 764
 — Analysenzusammenstellung 764
 — — — von Bakal im südl. Ural 765
 — — — von Bogoslowsk im Ural 766
 — — — von Bugojno in Bosnien 766
 — — — von Drožkovac bei
 Vareš in Bosnien 766
 — — — von Elba 764, 765
 — — — von Glendon Easton,
 Pennsylvanien 766
 — — — von Horhausen 765
 — — — von der Juresonschen
 Grube im südlichen Ural 765
 — — — von Katnow in Zentral-
 rußland 764
 — — — von der Kerrera Insel
 in Schottland 765
 — — — von Kielce 765
 — — — von der Louise-Grube,
 Horhausen 765
 — — — von Missouri 764
 — — — von Nagolny Krjasch
 im Donetzbecken 765
 — — — von New York 764
 — — — von Nikolin Potok-
 westlich Bugojno in Bosnien 766
 — — — von Roseto auf Elba 764, 765
 — — — von Salisbury in Con-
 necticut 765
 — — — von der Simskschen
 Grube bei Bakal im südlichen Ural 765
 — — — von Smreka bei Vareš
 in Bosnien 766
 — — — von Surinam 766
 — — — von der Turjinschen
 Grube, Bogoslowsk im Ural 766
 — — — von der Uspenkischen
 Grube bei Bakal im südlichen Ural 765
 — — — von Vareš in Bosnien 766
 — — — von der Werschne Grube
 im südlichen Ural 765
 — — — von Wladimirowka,
 Gouvernement Toula, Rußland 765
 — Dichte 726
 — Eigenschaften 767
 — Entwässerung 726
 — Formel 729, 767
 — technische Analysen 766
 — Vorkommen 767
 — Wassergehalt 716, 726
 Turjit (Turgit) 764

Ulexit (Bornatrocalcit) 413
 Varvicit 861
 — Analysen 862
 Violetsaphir (Korund) 436
 Völknerit (ident mit Hydrotalkit) 295
 — Analysen 295
 — Eigenschaften 296
 — Formel 296
 Vredenburgit 906
 — Analysen 906
 — Eigenschaften 907
 — Formel 907
 — Vorkommen 907
 Wad 878
 — Analysenmethode 839
 — Analysenzusammenstellung 878
 — — Analyse des — von Austerlitz
 (New York) 879
 — — — von Bosa auf Sardinien 883
 — — — von Canaan Centre,
 Columbia Co. 879
 — — — vom Capo Becco, San
 Pietro (Sardinien) 879
 — — — von Capo Rosso, San
 Pietro (Sardinien) 879
 — — — von Cautern bei Sunwie
 (Graubünden) 878
 — — — von der Challenger
 Reise, Station 252, 276, 285 usw. 884,
 885
 — — — von Clausthal am Harz 878
 — — — von Delaul Ferului bei
 Brosteni (Rumänien) 880
 — — — von Derbyshire (Eng-
 land) 878
 — — — von der Dorothea-
 Grube bei Claustal am Harz 878
 — — — von Drammen in Nor-
 wegen 890
 — — — von Elgersburg in
 Thüringen 880
 — — — von Garbhäm, Vizaga-
 patam, Madras (Indien) 881
 — — — von Gastein in Salz-
 burg 882
 — — — von Gießen 880
 — — — von Glitrevand bei
 Drammen (Norwegen) 890
 — — — von Golconda in Nevada 889
 — — — von Groroi, Dep. May-
 enne (Frankreich) 878
 — — — von der Herrensegen-
 Grube, im wilden Schapbach
 (Baden) 882
 — — — von Hillsdale, Colum-
 bia Co. (New York) 879
 — — — von Hutchinson in Ar-
 kansas 881
 — — — v. Ilmenau in Thüringen 879
 — — — von Ivan, Oedenburger
 Komitat (Ungarn) 890

- Wad**, Analysenzusammenstellung,
 Analyse des — von Kalteborn
 bei Siegen 878
 — — — von Kamsdorf (Thü-
 ringen) 882
 — — — von Keeseville, Essex
 Co. (New York) 879
 — — — von der Halbinsel
 Kertsch 881
 — — — von Kirmajärvi (Finn-
 land) 889
 — — — von Kirsonsalmi (Finn-
 land) 889
 — — — v. Krummaw in Böhmen 880
 — — — von Kodur, Vizagapa-
 tam, Madras (Indien) 881
 — — — von Kuhbach bei Rübe-
 land am Harz 879
 — — — von Kumpuhioto (Finn-
 land) 889
 — — — von Kutais (Transkau-
 kasion) 889
 — — — von Liponsaari in Finn-
 land 889
 — — — — — vom Loch
 Fine, einem Arm des Firth of Clyde 884,
 885
 — — — von Mölltorps, West-
 gotland (Schweden) 879
 — — — von Montresta auf Sar-
 dinien 882
 — — — von Mossebo, West-
 gothland (Schweden) 879
 — — — von Nischne Tagilsk
 im Ural 882
 — — — von Nueva Providencia
 (Venezuela) 881
 — — — von Ohrdruff 880
 — — — von Olkusz 882
 — — — von Onkivesi (Finn-
 land) 889
 — — — von Ostcheshire (New
 Hampshire) 879
 — — — von Pukkivirta bei
 Tomperi (Finnland) 889
 — — — von Ratcliff Wood (New
 Hampshire) 879
 — — — von Romanèche (Frank-
 reich) 880
 — — — von San Pietro Sar-
 dinien 879
 — — — von Schapbach in
 Baden 882
 — — — von Sidi-Amer-ben-
 Salem (Tunis) 882
 — — — von Siegen 878
 — — — von Sing-Sing, West-
 chester Co. (New-York) 879
 — — — von Släobergsgrube
 Vester-Silfberg (Dalarne) 879
- Wad**, Analysenzusammenstellung,
 Analyse des — vom Grunde des
 Stillen Ozeans 884
 — — — von Sua Lain auf Rotti 885
 — — — von Sunwie in Grau-
 bünden 878
 — — — bei Tompesi, Onkivesi
 (Finnland) 889
 — — — von Trunkey (Neu-Süd-
 Wales) 879
 — — — von Upsala 882
 — — — von Upton Pine (De-
 vonshire) 878
 — — — von Vester Silfberg,
 Dalarne 879
 — — — von Vicdessos, Ariège
 (Frankreich) 878
 — — — von Vizagapatam, Ma-
 dras (Indien) 881
 — Eigenschaften 882
 — Formel 881
 — Vorkommen 908
Wackenrodit (Wad) 883
Wavellit (Hydrargillit) 471
Weichmanganerz (Pyrolusit) 854
Wetherillit (Hetaerolith) 894
Wiesenerz (Limonit) 681, 756
 — Analysen 701, 716
 — Entstehung 756
Wiesenerz (Wad) 889
 — Analysen 889
Winklerit 978
 — Analysen 978
 — Eigenschaften 979
 — Formel 979
 — Vorkommen 979
Wiserit 845
Wocheinit (Bauxit) 481
Wolfstonit (Hetaerolith) 894
Würfelstein (Boracit) 418
- Xanthosiderit** (Limonit) 667, 681
- Ytterbium** 560
 — Vorkommen 560
Yttrium 556
 — Vorkommen 556
- Ziegelerz** (Cuprit) 82
Zink 296
 — Vorkommen in den Mineralien 296
 — Reaktionen 296
 — — mikrochemische 296
Zinkdibraunit (Wad) 883
Zinkhausmannit (Hetaerolith) 894
Zinkit (Rotzinkerz) 297
Zinkmanganerz (Wad) 883
Zinkoxyd (Rotzinkerz) 297
Zinkspinell (Gahnit) 527
Zirkoferrit (Franklinit) 658