

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 37.

## Ueber die Ursache der Zerstörung der Platintiegel bei Phosphatanalysen.

Mittheilung aus dem Laboratorium  
von W. C. Heraeus-Hanau.

Die leichte Zerstörbarkeit der Platintiegel bei Phosphatanalysen ist eine jedem Analytiker wohl bekannte Thatsache.

Seit mehr denn 30 Jahren bildet die Correspondenz über die Ursache der Zerstörung solcher nach kurzem Gebrauch schadhaft gewordener Tiegel bei mir eine ständige sich immer gleich bleibende Rubrik. Der Geschädigte glaubt der Qualität des Platins die Schuld zuschieben zu müssen und wird in dieser seiner Ansicht dadurch bestärkt, dass häufig andere Tiegel, die sich schon viel länger im Gebrauch befinden, bei anscheinend vollkommen gleicher Behandlung unbeschädigt geblieben sind.

Als Ursache der Zerstörung ist bekannt die Bildung von Phosphorplatin, indem aus dem Magnesiumpyrophosphat Phosphor reducirt wird und sich mit dem Platin verbindet.

Die äusseren Merkmale sind immer dieselben: der Tiegel zeigt Risse, meist im Boden, zuweilen in der Seitenwand, die Bruchflächen sind krystallinisch und zeigen häufig wulstig aufgeworfene Ränder, zum Theil deutliche Schmelzerscheinungen. Diese Zerstörung zeigt sich manchmal schon nach wenigen Glühungen, manchmal erst nach einigen hundert Operationen, das Bild ist aber stets das gleiche.

Schon vor etwa 10 Jahren suchte ich die Frage, ob die grössere oder geringere Reinheit des Platins bei dieser Zerstörung eine Rolle spielt, dadurch zur Lösung zu bringen, dass ich der landwirthschaftlichen Versuchsstation Hildesheim, welche sich in liebenswürdiger Weise bereit erklärt hatte, die bezüglichen Versuche zu machen, einige Tiegel aus absolut reinem Platin und aus Legirungen dieses Metalls mit absolut reinem Iridium zu Versuchen überliess. Die lange Zeit durchgeföhrten Versuche ergaben insofern ein positives Ergebniss, als sie den Beweis erbrachten, dass Tiegel aus reinem Platin sich in Bezug auf Haltbarkeit von solchen aus Platiniridiumlegirung nicht unterschieden, ebensowenig aber auch von den aus dem ge-

wöhnlichen technischen Platin hergestellten. Eine Aufklärung über die Ursache der Zerstörung der Tiegel selbst war nicht gefunden worden.

Nachdem andere inzwischen in meinem Laboratorium gemachte Beobachtungen und namentlich auch die Fertigstellung eines genau regulirbaren elektrischen Glühofens mir die Möglichkeit zu eingehenderem Studium der in Betracht kommenden Fragen zu bieten schienen, wurde mein Herr Dr. Haagn beauftragt zu versuchen, durch systematische Untersuchungen die in Betracht kommenden Verhältnisse aufzuklären.

Um aber zunächst die Arbeitsweise an den verschiedenen Laboratorien kennen zu lernen, habe ich an eine grössere Anzahl von Untersuchungsanstalten, die sich mit Phosphatbestimmungen beschäftigen, einen Fragebogen gerichtet, für dessen bereitwillige Beantwortung ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Durch den Fragebogen sollte festgestellt werden 1. ob dem Glühen des Niederschlags ein Trocknen vorhergeht oder nicht; 2. ob die Tiegel sofort der Höchsttemperatur ausgesetzt werden, oder die Temperatur allmäthig gesteigert wird; 3. wie lange der ganze Glühprocess dauert und endlich 4. ob das Glühen im geschlossenen Tiegel oder mit abgenommenem Deckel vorgenommen wurde.

Aus den eingegangenen Antworten geht hervor, dass die Arbeitsmethode eine ganz ausserordentlich verschiedene ist.

Nicht nur, dass etwa die Hälfte der Laboratorien mit Goochtiegeln, die andere Hälfte mit gewöhnlichen Volltiegeln arbeitet, dass erstere das Glühen zumeist im Roessler-Ofen vornehmen, letztere meist mit gewöhnlichen Bunsenbrennern oder Gebläselampen arbeiten, so herrscht auch innerhalb derselben Gruppen in Bezug auf die anderen gestellten Fragen absolut keine Übereinstimmung.

Während z. B. einer Antwort der Vermerk beigefügt ist, seitdem man den Niederschlag nicht mehr trockne, sei der Verschleiss an Tiegeln ein sehr geringer, heisst es in einem anderen Fall im Gegentheil, der Verschleiss sei in der letzten Zeit sehr gross gewesen, da man den Niederschlag nicht mehr getrocknet habe, man würde deshalb nun wieder zum Trocknen übergehen.

Von mehreren Seiten wurde außerdem bemerkt, dass der Verschleiss an Tiegeln sehr gering sei — seit 5 Jahren seien dieselben Tiegel im Gebrauch — oder die Tiegel hätten bereits über 500 Bestimmungen ausgehalten u. s. w.

Da aus den Antworten jedenfalls irgend ein Anhalt über günstige und ungünstige Arbeitsmethoden nicht gewonnen werden kann, erübrigt es sich hier auf dieselben näher einzugehen.

Zur Aufklärung der Vorgänge bei der Bildung von Phosphorplatin war es zunächst nothwendig, die Temperatur festzustellen, bei welcher die Reduction des Magnesiumpyrophosphates durch Kohle oder reducirende Gase vor sich geht.

Zur Bestimmung der Reductionstemperatur bei Gegenwart von Kohle wurde in einem einseitig geschlossenen Porzellanrohre ein Gemenge von Magnesiumpyrophosphat und Kohle erhitzt und der durch die entwickelte Kohlensäure und den frei werdenden Phosphor entstehende Druck manometrisch gemessen. Wenn auch diese Methode ein vollkommen exactes Resultat in Bezug auf den Gleichgewichtszustand bei verschiedenen Temperaturen nicht giebt, so lässt sie doch in einfacher Weise und mit genügender Genauigkeit die Temperatur erkennen, bei welcher die Reduction beginnt.

Die Erhitzung geschah im elektrisch geheizten Röhrenofen, die Anordnung der Apparate war folgende:

Das die Mischung enthaltende glasirte Porzellanrohr steckte in einer Länge von etwa 12 cm in dem Heizraum des Ofens. Das herausragende etwa 6 cm lange offene Ende war mit einem luftdicht eingekitteten Glasrohransatz versehen, der einerseits die Einführung des Thermoelements in das Porzellanrohr gestattete, andererseits das letztere durch einen seitlichen Ansatz mit Wasserstrahlpumpe, Manometer und Gaszuleitung in Verbindung setzte. Wichtig war es, das Thermoelement vollkommen gegen die Einwirkung des Phosphors zu schützen, bei möglichst kleinen Dimensionen der Isolirrohre, damit es jeder Temperaturschwankung schnell folgen könne. Es waren deshalb die gewöhnlichen Isolir- und Schutzrohre ihrer viel zu grossen Dimensionen wegen hier nicht anwendbar. Diese Schwierigkeit wurde dadurch behoben, dass als Schutzrohr ein für diesen besonderen Zweck hergestelltes dünnwandiges Röhrchen aus geschmolzenem Bergkrystall verwandt wurde, während durch eine feine Capillare aus demselben Material die beiden Schenkel des Elements von einander isolirt wurden. Das 0,2 mm starke Thermo-

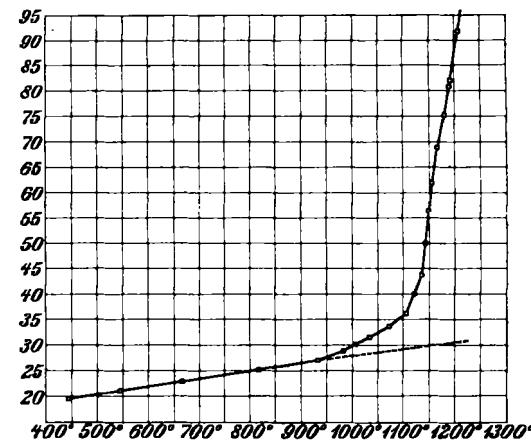
element wurde mit einem von der physik.-techn. Reichsanstalt geachten Element zunächst verglichen und auch öfters controlirt.

Nach Einfüllen eines Gemisches des bis zur Gewichtsconstanz geglühten Magnesiumpyrophosphates mit Kohle und Einkittchen des Thermoelements wurde das Rohr wiederholt evakuiert und mit  $\text{CO}_2$  gefüllt, bis alle Luft verdrängt war. Bei allmählichem Erhitzen wurden dann nachstehende Werthe erhalten.

Tabelle über die Reduction der  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  durch die Kohle.

Temperatur °	Druck der Kohlensäure in cm Hg	Temperatur °	Druck der Kohlensäure in cm Hg
442	19,6	1122	40,0
545	21,0	1130	44,0
665	23,0	1134	50,0
819	25,4	1138	56,0
933	27,0	1154	62,0
981	28,6	1170	68,0
1009	30,0	1186	75,0
1036	31,6	1194	82,0
1072	33,4	1202	92,0
1106	36,0		

Besser wie aus dieser Tabelle ist der Verlauf der Reaction aus der beifolgenden Curvenzeichnung ersichtlich. Bis  $950^{\circ}$  verläuft die Curve, wie durch Controlversuche festgestellt war, entsprechend der thermischen Ausdehnung der  $\text{CO}_2$ . Von diesem Punkte an steigt der Druck entsprechend der freiwerdenden  $\text{CO}_2$  und P stärker. Der Versuch zeigte, dass die Reduction des  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bei etwa  $950^{\circ}$  beginnt.



Zur Bestimmung der Reductionstemperatur des  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit reducirenden Gasen wurde dieselbe Versuchsanordnung gewählt, wie sie in der Zeitschrift für Elektrochemie 1902, No. 14 von mir für die Schmelzpunktsbestimmung des Mangans beschrieben wurde. Dieselbe gestattet bei sehr gleichmässiger und leicht regulirbarer Temperatur das Arbeiten in beliebigen Gasen, das genaue Messen

der am Reactionsherd herrschenden Temperatur und die Beobachtung der Vorgänge im Ofen durch das Fernrohr. Der zu den Untersuchungen verwendete Ofen entsprach dem in meinem jüngsten Circular beschriebenen Modell A No. 2.

Da sich das Thermoelement in einem geschlossenen Porzellanrohr hinter dem Schiffchen, also in einiger Entfernung von demselben befand, so war zunächst zu untersuchen, ob das Thermoelement bei Einleiten von Wasserstoff in den Ofen die im Schiffchen herrschende Temperatur richtig anzeigt. Es wurde zu diesem Zweck der Schmelzpunkt von chemisch reinem Silberdraht im Schiffchen in der gleichen Versuchsanordnung wiederholt bestimmt und dabei auf  $5^{\circ}$  mit den Angaben von Holborn übereinstimmende Werthe erzielt. Die Temperaturangaben durften mithin als richtig angesehen werden.

Es wurden nun Streifen dünner Platinbleche im Winkel aufgebogen, auf ein mit  $Mg_2P_2O_7$  beschicktes Schiffchen gelegt und in einem Strom gut getrockneten Wasserstoffgases erhitzt.

#### Versuch 1.

Es wurde Blech aus absolut reinem Platin verwendet.

a) Bei rascher Steigerung der Temperatur wurde die Reaction bei  $910^{\circ}$  dadurch sichtbar, dass die aufragenden vorher scharfen Ränder der Bleche sich durch Abschmelzen zackten, noch unter  $1000^{\circ}$  war das Blech zur Perle geschmolzen.

b) Die Temperatur wurde auf  $900^{\circ}$  constant erhalten. Die Beobachtung zeigte daselbe Bild wie bei a, nur verzögert.

#### Versuch 2.

An Stelle absolut reinen Platins wurde Blech einer Legirung von chemisch reinem Platin mit 10 Proc. Iridium genommen. Bei  $970^{\circ}$  spielte sich derselbe Vorgang ab wie bei Versuch 1.

#### Versuch 3.

Es wurde Blech aus chemisch reinem Platin mit 10 Proc. Rhodium verwandt. Die Einwirkung begann bei  $980^{\circ}$  und verlief dann wie bei Versuch 1.

Bei Verwendung von sehr dünner Folie (0,007 mm) ergab sich das gleiche Verhalten bei etwas niedrigeren Temperaturen. Es folgt hieraus, wie auch anzunehmen war, dass diese Versuche nicht die absolut tiefsten Punkte, sondern nur Temperaturen angaben, bei denen die Reaction sicher eintritt, worauf es ja bei dieser Untersuchung ankam. Die Verwendung verschiedener Platinlegirungen hatte keinen wesentlichen Einfluss auf das Resultat ausgeübt, doch komme ich auf diese

Frage, da sie in der Praxis meistens als die ausschlaggebende angesehen wird, nochmals zurück.

Es wäre nun nicht ausgeschlossen gewesen, dass das Platin insofern mitwirkt, dass sich Platinwasserstoff bildete, der seinerseits stärker reducirend wirkte, wie reiner Wasserstoff. Dass eine solche Reaction keine wesentliche Rolle spielt, wurde in den nachstehenden Versuchen gezeigt.

#### Versuch 4.

Die Platinfolie wurde getrennt vom  $Mg_2P_2O_7$  in der Richtung des Gasstromes hinter diesem in einem zweiten Schiffchen aufgestellt. Es traten die gleichen Erscheinungen auf wie bei Versuch 1.

Es war nun noch interessant festzustellen, bei welcher tiefsten Temperatur die Reduction des  $Mg_2P_2O_7$  und bei welcher die Einwirkung der Phosphordämpfe auf das Platin stattfindet. Zu diesem Zweck wurde der Versuch in zwei mit einander communicirenden Röhrenöfen gemacht, von welchen jeder für sich regulirbar war. Der Gasstrom passirte zunächst das im ersten Ofen befindliche Schiffchen mit dem  $Mg_2P_2O_7$  und dann den zweiten Ofen, in welchem sich das Schiffchen mit Platinfolie befand.

Es zeigte sich dabei, dass der Ofen mit Pyrophosphat bis auf ca.  $900^{\circ}$  erhitzt werden musste, bis Reduction durch den Wasserstoff eintrat, während der gebildete Phosphor auf das Platin in dem anderen Ofen schon bei eben beginnender Rothgluth einwirkte.

Um nun die Einwirkung des Phosphors auf Platin genauer zu untersuchen und vor allen Dingen zu entscheiden, ob Legirungen des Platins mit Iridium oder Rhodium widerstandsfähiger als reines Platin sind, wurde dieselbe Methode angewandt, wie sie bei der Bestimmung der Reduction durch Kohle oben beschrieben wurde. Phosphor wurde mit der zu untersuchenden Platinfolie im geschlossenen Rohre erhitzt. Bei der Erhitzung stieg erst der Druck in Folge des verdampfenden Phosphors an, um dann plötzlich im Momente der Einwirkung zu fallen. Es ergab sich so, dass die Bildung von Platinphosphor bei ca.  $600^{\circ}$  vor sich geht. Die verschiedensten Platinlegirungen ergaben nahezu den gleichen Einwirkungspunkt, nur findet die Druckverminderung mit steigendem Gehalt an Fremdmetall etwas langsamer statt.

Jedenfalls folgt daraus, dass die Verwendung dieser Legirungen zu Tiegeln keinen wesentlichen Vortheil bieten würde.

Die beschriebenen Versuche hatten nun zwar die Bedingungen klargelegt, unter denen bei Gegenwart von Kohle oder reducirenden

Gase Reduction des Pyrophosphats und Bildung von Phosphorplatin stattfindet. Eine befriedigende Erklärung für die häufige Zerstörung der Platintiegel konnte ich in denselben indessen nicht erblicken, denn nur grobe Versehen bei Ausführung der Glühungen, wie unvollkommene Veraschung des Filters, nicht entleuchtete Flamme oder ein durchgeschlagener Brenner bei Verwendung von Öfen, konnten die Bedingungen schaffen, welche zur Bildung des Phosphorplatinis nöthig waren. Es musste noch ein weiteres wichtiges Moment in Betracht kommen, und es drängte sich die Vermuthung auf, dass das bei der Umsetzung des Ammoniummagnesiumphosphats in Pyrophosphat frei werdende Ammoniak eine wichtige Rolle spielt.

Um zunächst zu prüfen, ob die von G. G. Henderson und G. F. Beilly<sup>1)</sup> beobachtete Einwirkung des Ammoniaks auf das Platin in Betracht komme, wurde ein Platin-draht innerhalb einer von trockenem Ammoniak durchstrichenen Glasröhre elektrisch bis ca. 1500° etwa 30 Minuten lang erhitzt. Es zeigte sich keine wesentliche Änderung des Drahtes. Es war daher erwiesen, dass Ammoniak unter den vorliegenden Verhältnissen keine in Betracht kommende Einwirkung auf das Platin ausübt.

Es ist nun aber bekannt, dass Ammoniak beim Durchleiten durch glühende Röhren in Wasserstoff und Stickstoff zerfällt. Diese Reaction ist schon bei mässiger Rothgluth beobachtet worden. Es muss daher Ammoniak bei dieser Temperatur ebenso reducirend wirken wie Wasserstoff.

Es wurde deshalb nun die Einwirkung von Ammoniak auf das Magnesiumphosphat untersucht. In einem elektrisch geheizten Röhrenofen wurde auf Gewichtsconstanz gebrühtes Magnesiumpyrophosphat auf 950° erhitzt und ein Strom trockenen Ammoniakk-gases darüber geleitet. Nach 25 Minuten langem Glühen betrug der Gewichtsverlust 13,5 Proc. Die kalten Theile des Rohrs zeigten einen rothen Belag von Phosphor, das entweichende Gas roch intensiv nach Phosphorwasserstoff, verbrannte angezündet mit weisslich grüner Flamme und stiess dicken Rauch von Phosphorsäureanhydrid aus.

Es galt dann weiter den Nachweis zu erbringen, dass das beim Glühprocess selbst frei werdende Ammoniak auf den glühenden Niederschlag eine Reductionswirkung auszuüben vermag.

Dieses geschah durch sehr schnelles Erhitzen von normal zusammengesetztem feuchten

Ammoniummagnesiumphosphat im Platintiegel durch ein sehr kräftiges Gebläse. In diesem Falle backt das Salz zusammen und glüht bereits aussen, während es in seinem Inneren noch unverändertes Ammoniummagnesiumphosphat enthält. Es wurde der Platintiegel besonders an den Stellen der höchsten Erhitzung angegriffen. Selbstverständlich wird die Wirkung des Ammoniaks erhöht, wenn der Tiegel mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt ist. Nach 3—10 Glühungen, je nach der Stärke des Tiegels zeigte sich die Einwirkung in der gleichen Weise, wie sich die Zerstörungen in der Praxis ergeben, und zwar am Boden, wenn diese Stelle direct angeblasen wurde, an den Seiten, wenn der Tiegel auf eine Chamotteplatte gestellt war und von der Seite erhitzt wurde.

Dass hier nicht etwa die reducirende Wirkung von Flammengasen in Betracht kam, wurde dadurch nachgewiesen, dass in ein einseitig geschlossenes elektrisch zur Weissgluth erhitztes Porzellanrohr Ammoniummagnesiumphosphat eingeschüttet und sofort mit einem Platin-draht umgerührt wurde. Der letztere war nach wenigen Minuten dermaassen zu Phosphorplatin legirt, dass er in einzelne Stücke zerfiel.

Eine schnelle Zerstörung des Platins ist auf diese Weise nur bei sehr rascher und sehr hoher Erhitzung möglich.

Es ergab dieser Versuch die Einwirkung des beim Glühen frei werdenden Ammoniaks bei vollständig normal zusammengesetzten Niederschlägen. Eine sehr rasche Zerstörung der Platintiegel wird auf diese Weise nur unter besonders ungünstigen Verhältnissen vorkommen. Es dürfte indessen die ganz reguläre allmählich vor sich gehende Zerstörung der Tiegel nach langem Gebrauch sehr wahrscheinlich lediglich auf die reducirende Einwirkung des Ammoniaks zurückzuführen sein.

Auf die Bedingungen, die zu einer intensiveren und raschen Zerstörung des Platintiegels führen, leitete dann folgender Versuch hin.

Es wurde Ammoniumphosphat im bedeckten Tiegel über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner gebrüht, wobei schon nach ganz kurzer Zeit und bei einer Temperatur von 700—800° eine vollkommene Zerstörung des Tiegels eintrat. Insbesondere der Deckel und der obere Rand des Tiegels schmolzen vollkommen zusammen; an anderen Stellen entstanden Löcher.

Dieser Versuch war deshalb wichtig, weil es bekannt ist, dass der Niederschlag unter allerdings anormalen Verhältnissen freies Ammoniumphosphat enthalten kann. So hat

1) Chémiker-Zeitung 1901 Seite 839.

Neubauer<sup>2)</sup>) nachgewiesen, dass bei Überschuss von Ammoniak und Phosphorsäure der Niederschlag zu viel Ammoniumphosphat enthält. Wenn dieses bei der Phosphat-analyse auch nicht der Fall sein kann, so war es doch sehr wohl denkbar, dass bei der Fällung ein Gemenge verschiedener Phosphate mit wechselndem Gehalt an Ammoniumphosphat ausfällt, denn beim Eingiessen der Magnesiamixtur wird immer an manchen Stellen Überschuss und an anderen Mangel an Phosphorsäure sein. Erst bei längerem Stehen wird sich der Niederschlag in der richtigen Weise umlagern, was sich ja auch durch das allmähliche Krystallinischwerden zeigt. Entsprechend diesen Annahmen ergab sich denn auch, dass frisch gefällter Niederschlag dem Platin sehr gefährlich ist und in ähnlicher Weise wirkt wie Ammoniumphosphat.

Eine weitere Möglichkeit des Vorhandenseins von freiem Ammoniumphosphat in dem Niederschlag war dadurch gegeben, dass für das dem Ammoniummagnesiumphosphat analog zusammengesetzte saure Phosphat eine Umlagerung unter Abspaltung von Phosphorsäure beim Erhitzen auf 120° bekannt ist<sup>3)</sup>. Es ist daher bei der ersten Verbindung ein ähnliches Verhalten wahrscheinlich und es geht tatsächlich Phosphorsäure in ammonikalischem Wasser in Lösung, wenn normaler Niederschlag stundenlang auf 130 bis 150° erhitzt wird, während dies nicht der Fall ist, wenn er nur bei 100° getrocknet wurde. Es kann daher auch zu langes Trocknen bei höherer Temperatur den Tiegeln beim nachfolgenden Glühen gefährlich werden.

Zusammenfassend will ich die Resultate der vorstehend beschriebenen Versuche nochmals wiedergeben.

1. Kohle reducirt  $Mg_2P_2O_7$ , bei 950°.
2. Reducirende Gase, insbesondere Wasserstoff, reduciren schon unter 900°.
3. Das beim Glühen des Ammoniummagnesiumphosphats entweichende Ammoniak ist ein starkes Reductionsmittel, indem es beim Glühen in Wasserstoff und Stickstoff zerfällt.
4. Die Einwirkung des Ammoniaks ist stärker, wenn der Niederschlag freies Ammoniumphosphat enthält.
5. Die Zusammensetzung des Platins spielt keine wesentliche Rolle für die grössere oder geringere Haltbarkeit der Tiegel.

Es ist daher die Ursache der Zerstörung der Platintiegel in den Arbeitsmethoden zu

suchen. Es kann schon die Art der Fällung und Behandlung des Niederschlages vor dem Glühen von wesentlicher Bedeutung sein, ebenso auch das Glühen selbst Anlass zur Zerstörung geben. In letzterer Hinsicht möchte ich noch besonders darauf hinweisen, dass bei Verwendung von Goochtiegeln, wenn eine grössere Anzahl von Glühungen hintereinander ohne jedesmalige Entleerung des Tiegels vorgenommen wird, der frische Niederschlag in schon verglühten eingesaugt wird und dass dann bei schneller Erhitzung die Möglichkeit vorliegt, dass, bevor der grösste Theil des Ammoniaks entweichen konnte, die Reductionstemperatur bereits erreicht ist.

Bei den vielen Möglichkeiten der Bildung von Phosphorplatin sowie der Verschiedenheit der Arbeitsmethoden lassen sich allgemein gültige Regeln nur schwer aufstellen, und wenn diese Arbeit Veranlassung geben sollte, dass man die Arbeitsmethoden erst noch an Hand der mitgetheilten Thatsachen überprüft, bevor Klagen über schlechtes Platin ausgesprochen werden, so wäre ihr Zweck vollkommen erreicht. Es erscheint mir nicht unmöglich, dass die Praxis dann mit der Zeit Bedingungen findet, unter deren Einhaltung die Zerstörung auf ein zulässiges Maass herabgedrückt wird.

### Die eigentlichen Thorit-Mineralien (Thorit und Orangit).

Von Dr. Johannes Schilling.

Historisches. Entdeckung, Vorkommen und Untersuchungen des Minerals.

Der Thorit wurde 1828 vom Probste M. Thr. Esmark<sup>1)</sup>), einem Sohne des berühmten Professors der Mineralogie und Geologie an der Universität Christiania, Jens Esmark, entdeckt. Dieser fand ihn auf der Insel Lövö im Langesundfjord im Syenite vor.

1829 lieferte Berzelius<sup>2)</sup>), welcher das Mineral von dem Entdecker erhalten hatte, eine Analyse desselben und entdeckte dabei ein neues Element, das Thorium.

Berzelius<sup>3)</sup> beschreibt das Mineral in folgender Weise:

„Das Mineral ist schwarz, ohne Anzeichen von krystallinischer Gestalt oder Textur und gleicht im äusseren Aussehen vollkommen dem Gadolinit von Ytterby; auswendig ist es zuweilen mit einem dünnen rostfarbenen Überzug bekleidet. Es ist sehr

<sup>1)</sup> Neubauer, Zeitschr. f. anorg. Chemie II, 1892, S. 45; IV, 1893, S. 251; Zeitschr. f. angew. Chemie 1896 Heft 14.

<sup>2)</sup> Dammer II, 2, S. 438.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 15, 633.

<sup>2)</sup> K. Vetensk. Acad. Handling. 1829. St. I. Pogg. Ann. 16, 384, 1829 a. d.