

die Vergesellschaftung des aromatischen und hydroaromatischen Kohlenstoffkerns offenbar eine besondere, für die Entfaltung pharmakologischer Wirkungen unter Umständen günstige Grundlage schafft (v. Braun und Pohl). Die Erwartungen gingen mehrfach in Erfüllung: in den Stoffen II und III konnten trotz scheinbar abweichendem Bau Analoga von I gefunden werden, und der durch Kombination mit Isatin synthetisierte Stoff IV (Tetraphan), der gleichzeitig dem Atophantypus angehört, erwies sich als ein bei Erkrankungen von Rückenmarksnerven oft überraschend gut wirkendes Heilmittel. Wie weit man im Tetrahydronaphthalin mit der Verengung oder Verbreiterung des hydrierten Ringes, mit der Angliederung mehr oder weniger umfangreicher Seitenketten und mit sonstigen Umformungen des Moleküls gehen darf, ist noch nicht völlig ermittelt, ebenso wie es eine noch offene Frage ist, ob andere halb hydrierte polycyclische Systeme eine Analogie mit dem Tetrahydronaphthalin erkennen lassen werden.

Übersieht man die Summe dessen, was im Gebiet der mit der katalytischen Hydrierung zusammenhängenden Fragen bisher geleistet worden ist, und vergleicht mit dem, was ein wißbegieriger Geist beantwortet wissen möchte, so ist die Differenz eine noch große, und die auszufüllenden Lücken erscheinen gewaltig; aber die Fortschritte, gerade der neuesten Zeit, die sich nach allen Richtungen erstrecken, die Verfeinerung und die Vervollkommenung der Beobachtungen, sie lassen erwarten, daß sich diese Lücken immer mehr schließen, und daß insbesondere die Hauptprobleme, die wir heute klar übersehen, einmal eine befriedigende Lösung finden werden.

[A. 95.]

## Das natürliche Zusammenvorkommen der Elemente in seinen Beziehungen zum periodischen System.

Von Prof. Dr. GEORG BERG, Berlin.

(Eingeg. 15./5. 1924.)

Eine alte bergmännisch-geologische Erfahrung lehrt, daß gewisse Metalle immer zusammen vorkommen. Zinn und Wolfram, Blei und Zink sind die bekanntesten dieser natürlichen Elementkombinationen. Die technisch nutzbaren Lagerstätten sind ihrem Wesen nach stets Elementkonzentrationen, denn aus einer Gesteinsmasse, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach dem Durchschnitt der uns bekannten Teile der Erdkruste entsprechen würde, könnte man keines der Metalle mit wirtschaftlichem Nutzen gewinnen. Die Erforschung der natürlichen Vorgänge, die zu solchen nutzbaren Elementkonzentrationen führen, ist die Aufgabe der Lagerstättenlehre.

Die Urheimat aller Elemente ist das Magma, bzw. dessen erkaltete Form, das Eruptivgestein. Sedimentgesteine sind erst durch Anhäufung der Zersetzungsprodukte von Eruptivgesteinen entstanden. Im Magma sammeln sich gewisse Elemente, deren Verbindungen schwer schmelzbar sind (oder richtiger gesagt, im Gesamt magma bei Temperaturabnahme zuerst unlöslich werden), als „magmatische Ausscheidungen“ an. Andere Elemente bleiben bis zuletzt gelöst, sammeln sich in den stets an Wasser und leichtflüchtigen Bestandteilen reichen Magmaresten an und werden auf Spalten und Klüften oder in übrigbleibenden Hohlräumen des erstarrten Gesteins als pegmatitische und miarolithische Bildungen ausgeschieden. Meist wandern diese flüchtigen an überkritischem Wasserdampf reichen Magmareste jedoch in das umgebende Nebengestein und setzen sich hier in Spalten ab, verdrängen leichtlösliche Teile des Nebengesteins („Metasomatose“) oder treten zuletzt völlig kondensiert und mit atmosphärischem Oberflächenwasser vermischt als Mineralquellen zutage. Wo die Eruptivgesteine an die Tagesoberfläche emporragen, werden sie zersetzt, die schwereren Zersetzungsprodukte bleiben liegen, die leichteren werden vom Regen und von den Flüssen fortgeschwemmt und als Sedimentmassen (Tone, Sande und Sandsteine, Geröllmassen und Konglomerate) wieder aufgehäuft. Viele Elemente gehen in Lösung, doch werden die einen alsbald wieder ausgefällt, die andern weit fortgeführt und bleiben unter Umständen Jahrmillionen im Meereswasser gelöst und nur, wenn einzelne abgeschnürte Meeresbecken eintrocknen, können sie wieder auskristallisieren. Andere Elemente werden durch die Wirkung des organischen Lebens ausgefällt, sei es durch den eigentlichen Lebensprozeß, sei es durch die reduzierende Wirkung bei der Zersetzung organischer Massen.

Alle diese Konzentrationsprozesse bewirken natürlich meist die gemeinsame Anhäufung mehrerer Elemente, die sich den jeweils wirkenden Agentien und chemischphysikalischen Verhältnissen gegenüber gleich verhalten. Für den Chemiker ist es von besonderem Interesse, festzustellen, in welcher Beziehung die Elementkombina-

tionen der natürlichen Vorkommen zu der inneren Verwandtschaft der Elemente, wie sie sich im periodischen System ausdrückt, stehen.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
He	Li	Be	B	C	N	O	F	
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	FeNiCo
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	RuRhPd
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
Xe	Cs	Ba	La	Ce	Ta	W	—	OsIrPt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
	Ra		Th	U				

Die Nullgruppe (Gruppe der Edelgase) ist natürlich fast rein atmosphärischen Vorkommens. Bemerkenswert ist jedoch, daß Helium auch in beträchtlicher Menge in organogenen Massen vorkommt, so zwar, daß die einzigen industriell nutzbaren Vorkommen dieses Elementes, das man jetzt gern zur Füllung von Luftballons benutzt, rein organogen sind. Helium wird bekanntlich aus den Erdgasen der nordamerikanischen und anderen Erdölgebiete gewonnen. Erdöl aber entsteht seinerseits aus dem Zerfall organogener Anhäufung namentlich mariner tierischer Schlammassen. Die Heliumatome, die beim Zerfall radioaktiver Elemente frei werden, sind nirgends, auch nicht in der Nähe der Lagerstätten vom Uran oder Thor in nachweisbarer Menge angehäuft.

Die linke Reihe der Gruppe 1, Lithium, Kalium, Rubidium, Caesium, verhält sich insofern nicht ganz einheitlich, als Lithium bei der Erstarrung des Magmas sich in den leichtflüchtigen Resten anhäuft, während Kalium im wesentlichen im Magma verbleibt. Ursache ist wahrscheinlich die größere Verwandtschaft des Lithiums zum Fluor und die Leichtflüchtigkeit des Lithiumfluorids. Kalium hingegen zeigt eine derartige Hinneigung zur Kieselsäure, insbesondere zu den Alumo-Kieselsäuren, daß es fast ausschließlich als Kalifeldspat ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) in der festen Erdrinde enthalten ist. Dabei ist dieser Kalifeldspat und mit ihm das Element Kalium besonders auf die kieselsäurereichen Magmen (Granit usw.) beschränkt, in kieselsäurearmen (Basalt usw.) kommt Kalium nur in dem wesentlich kaliärmeren Biotit und auch in der Form dieses Minerals nur untergeordnet vor; seltener findet es sich als Feldspatvertreter, Leuzit. Bei der Zersetzung des Kalifeldspates unter der Einwirkung der Kohlensäure geht Kalium in Lösung, setzt sich alsbald in Chlorkalium um, und wird dann bekanntlich nur unter ganz besonderen, höchst selten in der Natur auftretenden Verhältnissen wieder ausgeschieden, denn nur heißes Klima und vollkommene Eintrocknung eines Meeresbeckens vermögen die Restlaugen des Meereswassers, die das Kali enthalten, einzudampfen. Daher gibt es auch nur eine nennenswerte Kalisalzlagstätte in der Welt: das Kalisalzager im Zechstein Mitteldeutschlands, von dem das elsässische Kalisalz nur ein posthumer, durch Wiederauflösung entstandener Abkömmling ist. Rubidium und Caesium bleiben im Magma infolge ihrer geringen Menge (wahrscheinlich als isomorphe Beimischung zum Kaliumalumosilicat) versteckt und lassen sich erst in den löslichen Kalisalzen nachweisen und aus ihnen gewinnen.

Von der rechten Reihe: Natrium, Silber, Kupfer, Gold, verhält sich natürlich das Natrium wesentlich anders als die Schwermetalle. Es schließt sich enger an die vorige Reihe an. Die Hauptmenge des Natriums findet sich als Natriumalumosilicat und geht bei dessen Zersetzung als Chlorid ins Meerwasser, aus dem es aber bei Austrocknung leichter ausgeschieden wird. Das Natrium ist jedoch durchaus nicht so stark wie Kalium an granitische Magmen gebunden, sondern findet sich sehr wesentlich auch in basischen Gesteinen als isomorphe Mischung von Kalkfeldspat und Natronfeldspat. Bisweilen auch als Feldspatvertreter (Nephelin) oder als Natronpyroxen. Neben kommt aber Natrium, wenn auch seltener als Lithium, in den gasreichen magmatischen Resten vor. Das Natronfluorid (Kryolith) findet sich z. B. in Grönland in großer Menge in einer ausgesprochen „pneumatolytischen“ (Gas-Magma-) Lagerstätte.

Kupfer, Silber, Gold sind Elemente, deren Erze bezeichnende Mineralien wässriger Lösungen magmatischen Ursprungs, also hydrothermalen Mineralgesellschaften sind. Dabei hält sich Kupfer nabe an der Grenze gegen die pneumatolytischen Lagerstätten. Auen Gold kommt recht oft in Gängen vor, die den Pegmatiten nahestehen. Die reichen Silbergänge, z. B. diejenigen Mexikos, und der größte Teil der Goldergänge sind echt thermal, aber doch meist recht eng an vulkanische Gesteine gebunden (perimagmatische Erzgänge). In chemischer Bindung finden sich Silber und Kupfer gewöhnlich mit Schwefel öfters auch in gediegenem Zustande; Gold meist gediegen, sehr oft auch an Tellur und gelegentlich an Selen gebunden. Für

das Element Tellur sind sogar die Goldtellurgänge das weitaus wichtigste Vorkommen. Die Unzersetzlichkeit des Goldes bedingt, daß dieses Element nach der Verwitterung der ursprünglichen Lagerstätten im Schwemmland oft als „Seifen-Gold“ gefunden wird.

Zwischen der Gruppe 1 und Gruppe 2 besteht bezüglich des natürlichen Vorkommens ein unzweifelhafter Parallelismus. Wie Lithium tritt das Beryllium gern in Pegmatiten auf. Wie Natrium und Kalium sind Magnesium und Calcium Hauptminerale der Silicatmagmen. Beide finden sich in vorwiegend kieselsäureärmeren Magmen, dabei kommt aber Calcium mehr in intermediären und meist als Alumosilicat vor. Magnesium als einfaches Ortho- und Metasilicat ist bezeichnend für die aller kieselsäureärmsten Gesteine (Serpentine usw.). Bei der Zersetzung nimmt das Calcium meist die Form eines Sulfates an und wird dann als Anhydrit und Gips in eintrocknenden Meeren sehr leicht ausgefällt. Magnesium als Sulfat, Chlorid oder Sulfatchlorid bleibt lange in Lösung und fällt erst mit dem Kali oder kurz vor diesem aus. Als Bittersalz findet es sich häufig auch in binnenländischen Salzpfannen, eine Art des Vorkommens, die für Natrium Ausnahme ist, für Kalium höchst selten eintritt.

Außerordentlich wichtig ist die organogene Ausfällung des Calciums aus dem Meereswasser als Carbonat, durch die dem Seewasser ein großer Teil dieses Elementes entzogen wird, ehe es zur Gipsausscheidung kommt.

Strontium und Barium kommen vielfach in marinen Schichten vor, als Beimengung zum Calcium (ähnlich wie Rubidium und Cesium als Beimengung des marinen Kaliums). Einzelne Meerestiere bevorzugen auch in auffallender Weise diese Elemente beim Aufbau ihrer Hartteile. Die Schwerlöslichkeit des Bariumsulfats führt zur Bildung besonderer Barytknollen in der Tiefsee. Bei Auflösung und Wiederabsatz von Calciumcarbonat oder -sulfat kann das Strontium angereichert werden (natürliche Strontianit- und Cölestinorkommen in Mergeln). Barium ist in vielen Kalkfeldspaten als geringe Beimengung nachgewiesen, und auch für das Strontium müssen wir wohl als magmatische Urheimat eine solche Beimengung im Kalkfeldspatgehalt der Eruptivgesteine annehmen. Ein kleiner Teil des Calciums und ein größerer Teil des Bariums der noch nicht erstarrten Feldspatmasse geht bei der Abkühlung der Magmen in die Exhalationen und findet sich dann in den hydrothermalen Mineralbildungen wieder, der Calciumgehalt als Fluorid (Fluorapat), der Bariumgehalt auch hier wieder als Sulfat (Schwerspat). Diese letztere Art des Vorkommens von Barium bildet wegen der Anreicherung, die damit verbunden ist, die wichtigste Quelle für die technische Gewinnung von Barium. Die Schwermetalle Zink, Cadmium, Quecksilber sind (genau wie Kupfer, Silber, Gold) Elemente der hydrothermalen Erzgänge. Sie sind noch ausschließlicher wie die entsprechenden Elemente der vorigen Gruppe an Schwefel gebunden und von rein thermaler, niemals pneumatolytischer Entstehung. Cadmium bildet stets nur eine geringe isomorphe Beimischung zu Schwefelzink.

Die 3. Gruppe enthält außer Bor und Aluminium fast nur ganz seltene Elemente. Von ihnen ist wieder Aluminium bezeichnend für das Magma (bes. für kieselsäurereiches), Bor für dessen Exhalationen. Das letztere Element findet sich bekanntlich in gewissen vulkanischen Aushauchungen und Borsilicaten, bes. Turmalin und Datolith sind bezeichnend für die Pegmatite und andere Produkte gasreicher Magmen. Technisch wird das Bor gewonnen aus Boraten, die sich in salzigen Binnenseen vulkanischer Gebiete finden. Das Element stammt natürlich auch hier aus vulkanischen Aushauchungen. Über Scandium, Yttrium, Lanthan wird bei Gruppe 4 zu sprechen sein, in der in analoger systematischer Stellung Elemente von ganz gleicher Art des Vorkommens auftreten.

Aluminium hat seine Urheimat im Feldspatgehalt der Eruptivgesteine. Bei der gewöhnlichen Feldspatzersetzung, in der Kalium, Natrium oder Calcium entzogen wird, bleibt freies Alumokieselsäurehydrat (nach Vernadskys Auffassung) zurück. Es ist dies der Kaolin, umgelagert und schwach verunreinigt Ton, stark verunreinigt Lehm und Mergel genannt. Für die technische Gewinnung des Aluminiums ist wichtig jene besondere, für bestimmte tropische Klimaverhältnisse bezeichnende Art der Feldspatzersetzung, die wir Lateritbildung nennen, und bei der die Alumokieselsäure zum Teil weiter in freies Aluminiumoxyd und  $H_2SiO_3$  gespalten wird. Das Aluminiumerz Bauxit ist fossiler Laterit, in dem das Aluminiumoxyd durch sekundäre Umsetzungen meist in Form einzelner Knollen angereichert ist. Im Kryolith und Amblygonit findet sich Aluminium auch bisweilen als pneumatolytische Bildung. Gadolinium und Indium finden sich zusammen mit dem in Gruppe 2 eine analoge Stellung einnehmenden Zink und Cadmium als minimale Beimengung in der Zinkblende.

Auch in der 4. Gruppe finden wir Anklänge an die natürlichen Elementvorkommen der vorigen Gruppen. Kohlenstoff sind wir Be-

wohner der Erdoberfläche allerdings gewöhnt als rein organischen Ursprungs zu betrachten, zumal ja auch der fossile Kohlenstoff, in Kohle wie Erdöl, organischer Entstehung ist. Aber die Urheimat ist auch für dieses Element das Magma, und die Art, wie sich der Kohlenstoff aus dem Magma befreit, ist die der Exhalation. Die großen Kohlendioxydaushauchungen der Vulkane bilden die Quelle für den Kohlenstoffbedarf der Pflanzen und liefern die Kohlensäure für die Kalkausscheidungen des Meeres. Auch der Graphit ist dort, wo er nicht organogen ist (z. B. auf Ceylon), an Pegmatite gebunden. Daß Silicium wichtigster Gesteinsbestandteil ist, braucht nicht weiter betont zu werden. Es findet sich übrigens auch in großen Mengen in den pneumatolytischen Bildungen, die gewöhnlich prozentual reicher an Siliciumdioxid sind als ihre Stammagmen. Es beruht dies auf der Leichtflüchtigkeit des Siliciumfluorids. Der ziemlich geringe technische Bedarf an reinem Siliciumdioxid wird zum Teil aus solchen pneumatolytischen Quarzmassen (mächtigen Quarzgängen) entnommen. Für die Glasindustrie benutzt man am liebsten die Kieselsäure in von Natur pulverisierter Form als Glassand. Es ist dies ein durch Zersetzung von allen Alkalien, Erdalkalien und Metallen, durch natürliche Ausschwemmung von allen Tonsubstanzen befreiten Rückstand der Gesteinsverwitterung.

Die schwermetallische Seite der Gruppe 4, Germanium, Zinn, Blei, ist genetisch etwas heterogen. Blei kommt als Sulfid ausgesprochen hydrothermal und nicht eng an Eruptionsgesteine gebunden (apomagmatisch) vor, während Zinn als Oxyd eng an saure Eruptivgesteine gebunden ist. Es gibt jedoch Übergänge zwischen den „Zinnerzgängen“ einerseits und den „Bleizinkerzgängen“ und den sulfidischen Kupfererzgängen andererseits. In diesen seltenen Übergangstypen tritt das Zinn dann ebenfalls als Sulfid auf, und zwar als sulfozinnsaures Salz, und in dieser Mineralgesellschaft findet man dann auch das langgesuchte, vorher berechnete „Eksilicium“, das Germanium (als sulfo-germansaures Silber), das man vorher vergeblich in Gemeinschaft mit Silicium oder in Vorkommen oxydischer Zinnerze gesucht hat.

Die Reihe der schweren Erden, Titan, Zirkon, Caesium, Thorium, hat mit den analog gelegenen Reihen Kalium, Rubidium, Caesium und Calcium, Strontium, Barium nur das gemeinsam, daß die Elemente außerordentlich eng miteinander verwandt sind und daher auch zusammen vorkommen. Die Art des Vorkommens ist aber ganz anders: Sie finden sich ganz fein verteilt in kleinen Kristallen als Oxyde, Silicate, bisweilen auch Phosphate in vielen besonders in den sauren Eruptivgesteinen und teilen diese Art des Vorkommens mit der entsprechenden Reihe der Gruppe 3 (Scandium, Yttrium, Lanthan) und dem unteren Teil der linken Reihe von Gruppe 5 (Niob, Tantal). Die Ursache dieser Art des Vorkommens ist die Schwererschmelzbarkeit der Verbindungen dieser Elemente, die es bewirkt, daß sie im Magma zuerst ausgeschieden werden und dann als kleine oft nur mikroskopische Einzelkriställchen in ihm schwimmend von der erstarrenden Masse umschlossen werden. Gelegentlich sind die Schwererdmminerale in den sauersten, etwas gasreichen (halbpegmatitischen) Teilen der Magmen angereichert, was besonders vom Titan in den Pegmatiten der kieselsäureärmeren Gesteine (Syenitpegmatite, Gabbropegmatite) gilt. Technisch gewinnbar werden alle diese Elemente erst nach dem Zerfall der Gesteine. Die Widerstandsfähigkeit der Schwererde- und Edelerdmminerale gegen die Atmosphäre läßt sie beim Zerfall der Gesteine, in denen sie in einzelnen Kriställchen eingesprenkt sind, unter dem Verwitterungsrückstand verbleiben. Durch ihr hohes spezifisches Gewicht werden sie bei der Verfrachtung dieser Rückstandsmassen an bestimmten Stellen als „Seifen“ angereichert.

In der Gruppe 5 verschieben sich die paragenetischen Verhältnisse: Die Rolle pneumatolytischer Bildung geht vom Kopf der linken Reihe oder dem führenden Element (Helium, Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff) auf den Kopf der rechten über; Phosphor findet sich primär ganz ausgesprochen in den pegmatitischen Bildungen saurer Gesteine angereichert. In basischen Gesteinen ist er als mikroskopische Kriställchen von phosphorsaurem Kalk (Apatit) fein verteilt. Bemerkenswert ist, daß Phosphor sich in den mittelsauren Gesteinen häufig mit Eisen zu großen magmatischen, aber ebenfalls halbpneumatolytischen Lagerstätten zusammenfindet. Technisch nutzbar wird der Phosphor meist nur in denjenigen Lagerstätten, in denen er aus dem Zerfall tierischer Organismen hervorgegangen und nach Verwesung der organischen Verbindungen angereichert ist. Pegmatitisches Phosphat wird in Kanada und wurde zeitweilig im südlichen Norwegen (Bamle) gewonnen. Phosphate basischer Eruptivgesteine sind durch das Zusammentreffen besonderer Umstände in der Gegend von Limburg an der Lahn bis zur Gewinnbarkeit angereichert. Die an Phosphorsäure reichen Verwitterungslösungen eines Apatit führenden Eruptivgesteins sind hier mit benachbartem Kalk in Reaktion getreten, auf dem phosphorsaures Calcium ausgefällt wurde.

Die unteren Teile der rechten Reihe (Arsen, Antimon, Wismut) sind Elemente der hydrothermalen Erzlagerstätten, und zwar treten sie zum Teil, Antimon fast ausschließlich, als Sulfosäuren auf, entsprechend dem analog gelegenen Germanium und dem seltenen sulfidischen Vorkommen von Zinn. Arsen findet sich auch als Arsenid, besonders von Eisen, Nickel und Kobalt. Wismut tritt gern als gediegenes Metall auf. An diese hydrothermale Erzgruppe schließt sich auch das natürliche Vorkommen des Urans an, welches sogar mit Wismut in engster Gemeinschaft vorkommt. Eine paragenetische Verwandtschaft zwischen den beiden Elementen Phosphor und Arsen besteht trotz weitgehender Isomorphie ihrer Verbindungen nicht.

Niob und Tantal verhalten sich, wie schon erwähnt, wie die Schwererden in den linken Reihen der beiden vorhergehenden Gruppen. Eine besondere Bewandnis hat es mit dem Vanadium. Dieses Element ist in minimalen Mengen außerordentlich verbreitet. Einerseits zeigt es eine gewisse Verwandtschaft im Vorkommen mit Titan. Dieses findet sich nämlich außer in der erwähnten typischen Art des Vorkommens der Schwererden auch zusammen mit Eisen als Ausscheidung in basischen Eruptivgesteinen, und diese Titaneisenerzmassen enthalten meist etwas Vanadium. Andererseits findet sich aber Vanadium auch in einer Form, die etwas an den Phosphor erinnert, insofern, als wir Vanadium immer wieder mit organischen Massen zusammen antreffen. Z. B. enthält der an Bitumen reiche Mansfelder Kupferschiefer ziemlich viel Vanadium, ebenso der schwedische aschereiche kambrische Anthrazit (Kolm). Auch in der einzigen zurzeit abgebauten Vanadiumlagerstätte, Minas ragra in Peru, ist das Vanadium als Sulfid mit Asphalt und Schwefel-Kohlenstoffverbindungen vereinigt. Organische Prozesse scheinen also mit der Anreicherung dieses Elementes verbunden zu sein, und es ist bemerkenswert, daß man Vanadium im Blute gewisser Seetiere nachgewiesen hat. Nicht selten findet sich mit Vanadium das Edelgas Helium, und mehrfach ist Vanadium mit Uran und Radium verknüpft, z. B. in den nordamerikanischen Carnotitlagerstätten, die infolge ihrer weiten Verbreitung bisher die größte Menge des Welt-Radium-Vorrates geliefert haben. Sollte Vanadium irgendwie mit radioaktivem Elementzerfall verknüpft sein? Sollte vielleicht der organische Lebensprozeß in irgendeiner Form solche radioaktive Eigenschaften besitzen, vielleicht gar Vanadium aus Phosphor- und Heliumatomen aufbauen können?

In der 6. Gruppe ist wieder die rechte Reihe sehr homogen und gehört zur Gruppe der hydrothermalen Schwermetallparagenesen. Schwefel, Selen, Tellur treten hier als negative Elemente auf; Selen meist nur als geringe isomorphe Beimengung zu den Sulfiden. (Selenbleiglanz, Selenwismutglanz). Tellur tritt mehr selbständig, aber recht selten auf. Es findet sich meist mit Gold vereinigt, von dem wir Sulfide in der Natur nicht kennen.

Die linke Reihe ist auch in dieser Gruppe wieder heterogen. Chrom findet sich in Verbindung mit Eisen als magmatische Ausscheidung in basischen Eruptivgesteinen, und zwar ist dies die einzige Art des Vorkommens, in der wir dieses Element kennen. Molybdän und Wolfram treten zwar meist getrennt, aber in ganz analoger Weise in der Natur auf, nämlich als Mineralien ausgesprochen pneumatolytischer Erzgänge in Verbindung mit granitischen Gesteinen. Molybdän findet sich stets als Sulfid, nur selten mit andern Mineralien zusammen, Wolfram als wolframsaures Eisen oder Mangan oft mit Zinnerz, beide Schwermetalle also in oxydischer Form, bisweilen auch mit Wismut, seltener mit Uran und Kupfer zusammen.

Die 7. Gruppe ist leicht zu überschauen. Fluor ist typisches Mineral der pneumatolytischen Eruptivgesteins-Exhalationen saurer Gesteine und geht als Flußspat auch in hydrothermale Mineralgesellschaften ein. Die Flüchtigkeit seiner Verbindungen prädestiniert es zu ersterer Art des Vorkommens. Die relative Schwerlöslichkeit der meisten Fluoride läßt es nicht ins Meereswasser gelangen. Umgekehrt steht es mit dem Chlor. Auch dieses Element kennen wir als vulkanische Exhalation (Chlorwasserstoff) und hier ist wohl seine „juvenile“ Urheimat. Die seltenen Gabbropegmatite enthalten das Chlor in ganz analogen Verbindungen, wie das Fluor in Granitpegmatiten gebunden ist, z. B. Chlorapatit statt Fluorapatit, Skapolithisierung des Nebengesteins statt Topasierung. Die große Verwandtschaft zum Natrium und die Leichtlöslichkeit des Chlornatriums bringt alles Chlor alsbald im Meereswasser zur Aufspeicherung. Hier finden wir auch Brom und Jod angesammelt, deren juvenile Heimat wir nicht nachweisen können. Wir werden aber nicht fehlgehen, wenn wir annehmen, daß beide Elemente in minimaler Menge in den vulkanischen Chlorwasserstoffaushauchungen enthalten sind. Die seltenen Vorkommen von Brom und Jod außerhalb des Meeres sind alle sekundär aus Meeressalzen entstanden. Jod ist im Meereswasser so wenig enthalten und geht so wenig in die normalen Eintrocknungszustände (Steinsalz und Kali-

salz) ein, daß man es nur deswegen gewinnen kann, weil es von gewissen organischen Wesen, besonders den Seetangen, aus dem Meereswasser gebunden wird.

Von der linken Reihe der 7. Gruppe kennt man nur das Mangan. Die Ekamangane sind trotz allen Suchens noch unbekannt geblieben. Mangan findet sich in der Natur in engster Verbindung mit Eisen. Meist allerdings ist das Mangan an die sekundären Eisenerze, die sedimentären und Verwitterungslagerstätten gebunden. Durch die etwas verschiedene Löslichkeit und Zersetzlichkeit der Carbonate kommt es meist zu räumlicher Trennung vom Eisen und Mangan in diesen Vorkommen trotz weitgehender Analogien der Eisen- und Manganlager. Die großen juvenilen magmatischen Eisenlagerstätten sind sehr manganarm. Juveniles Mangan kennen wir in größerer Menge nur in den nicht eben bedeutenden apomagmatischen hydrothermalen Eisenerzlagerstätten, in denen das Eisen als Ferrocyanat mit beträchtlicher isomorpher Beimengung von Mangancyanat enthalten ist; dann aber findet sich Mangan spurenweise isomorph beigemischt in vielen von den Eisen-Mangan-Silicaten, die den größten Teil des Eisengehaltes der basischen Eruptivgesteine ausmachen, und hier müssen wir wohl die Urheimat der Hauptmasse des Mangans der sekundären Lagerstätten suchen.

Die 8. Gruppe der Triaden ist paragenetisch sehr einheitlich. Besonders gilt dies von den beiden Triaden Ruthenium, Rhodium, Palladium und Osmium, Iridium, Platin, die beide zusammen nur in einer Form in der Natur vorkommen, nämlich als gediegene Metalle in hochbasischen Eruptivgesteinen, die fast nur aus  $Mg_2SiO_4$  mit viel  $Fe_2SiO_4$  bestehen. In demselben engen Verhältnis, in dem Mangan zu Eisen steht, stehen vielleicht die Ekamangane zu diesen Triaden speziell zu Ruthenium und Osmium. Vielleicht hätte man hier nach diesen hypothetischen Körpern zu suchen.

Das natürliche Vorkommen der Triade Eisen, Nickel, Kobalt ist weniger übersichtlich. Eisen findet sich fast in jeder möglichen Form der Elementkonzentration. In den Eruptivgesteinen, besonders den basischen, ist es zusammen mit Magnesium als isomorphe Mischung von Eisen- und Magnesiumsilicat vorhanden. In den besonders basischen Serpentinien wird das Eisen spurenweise von Nickel und ganz geringen Mengen von Kobalt vertreten. Bei der Verwitterung nickelhaltiger Serpentine reichert sich das Nickel als kolloidales Nickelhydro-silicat an (Neukaledonien, Frankenstein). Enthalten die basischen Eruptivgesteine Schwefel, so scheidet sich aus dem Magma Schwefeleisen aus, und zwar wegen des reichlich vorhandenen Eisens als  $FeS$ . Nickel ist diesem Magnetkies als Pentlandit  $NiS \cdot FeS$  fein beigemischt. Solche Nickelmagnetkieslagerstätten sind bei Sudbury in Kanada Hauptlieferanten der Weltnickelproduktion. Bezeichnenderweise enthalten sie auch etwas Platin und viel Kupfer. Aus mittelsauren Eruptivgesteinen scheidet sich das Eisen gern als Magnetit aus. Hierher gehören die großen lappländischen Eisenerzlager von Kiruna mit hohem Phosphorgehalt und die schon erwähnten vanadinhaltigen Titaneisenerzmassen. In Pegmatiten saurer Gesteine sind größere Eisenerzmassen selten, doch kennt man auch Magnetitpegmatite und vielfach Verdrängungen von Kalkstein durch Magnetisenerz in der Nachbarschaft von Granitmassiven. In hydrothermalen Lagerstätten ist das Eisen meist als  $FeS_2$  zugegen, oft auch als  $FeAsS$  und  $FeAs_2$ . Hier konzentriert sich dann auch das Kobalt als  $CoAs_2$ ,  $CoAsS$  und andere Verbindungen, während Nickelsenide und Sulfide, obwohl vorhanden, in solchen Lagerstätten zurücktreten. Da die magmatischen Eisenerze mehr an basische Eruptive, die hydrothermalen mehr an saure gebunden sind, kann man auch sagen, Kobalt hält sich an die geringeren später durch Exhalationen auswandernden Eisenmengen der sauren Magmen, Nickel mehr an die größeren im Magma verbleibenden Eisenmengen der basischen Magmen. In sekundären und sedimentären Eisenerzen findet man meist weder Nickel noch Kobalt, dafür aber ist das Eisen hier, wie schon gesagt wurde, oft mit Mangan vereinigt.

In großen Zügen kann man etwa folgende paragenetische Klassifikation der Elemente zusammenstellen.

Atmosphärische: N, He, Ne, Ar, Kr, Xe und natürlich O, obwohl die Sauerstoffmenge der Atmosphäre verschwindend ist gegen die in Gesteinen und im Wasser des Ozeans gebundene.

Magmasilicatische: Die oberen Teile und linken Reihen der Gruppen 1–4. Na, K, Mg, Al, Si, dem K beigemischt Rb und Cs (erst im Ozean zu merklichen Mengen konzentriert) und dem Ca beigemischt Sr und Ba, letzteres auch hydrothermal. Auch Fe tritt in die Silicate ein und enthält dann oft Beimengung von Mn.

Als größere örtliche Ausscheidungen in mehr oder weniger basischen Eruptivgesteinen finden sich Fe als Oxyd mit Ti + V und Cr, als Sulfid oder Silicat mit Ni stets als Sulfid mit Cu.

Als kleine örtliche Ausscheidungen in Eruptivgesteinen kommen die Platinmetalle vor: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Fein eingesprengt als älteste Gemengteile in Eruptivgesteinen finden sich die Schwer- und Edelerden: Sc, Y, La, Ti, zum Teil Zr, Ce, Th, Nb, Ta.

In gasreichen Magmentteilen und gasigen Exhalationen finden wir die Elemente der obersten Zeile und der rechten Reihe von Gruppe 8 Li, Be, B, C, P, F, Cl, Br? J? Letztere sind erst in den großen sekundären Chloranhäufungen des Ozeans nachweisbar. Ferner gehören hierher Sn, Mo, W.

Als Absätze wässeriger aus dem Magma aufsteigender Lösungen finden wir die rechten Reihen der Gruppen 1–6. Von diesen sind an die Nähe der Eruptivmassen gebunden und daher mit den Vorkommen der vorigen Gruppe verwandt: Cu, Au, Ge, Bi, U, Te. Cu, Ge und Bi sind dabei meist an S gebunden. Mehr abseits von Eruptivgesteinen finden wir Ag, Zn (mit Cd, In und Ga), Hg, Pb, As, Sb, und Co. Alle diese Metalle sind fast ausschließlich an Schwefel gebunden. Selen hat hier als Vertreter von Schwefel seine Heimat. Eisen, soweit es hier vorkommt, ist ebenfalls sulfidisch. [A. 102.]

## Über die chemisch-analytische Verwendung der Röntgenspektroskopie.

Von P. GÜNTHER.

Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 12./5. 1924.)

Vom Standpunkt der reinen Chemie besteht der wesentlichste durch die Röntgenspektroskopie erzielte Fortschritt in der Auffindung eines positiven Kriteriums für die chemisch-elementare Natur eines Körpers. Der klassische Elementbegriff Boyles hat ausschließlich das negative Merkmal der chemischen Unteilbarkeit. Demgemäß hat in der Geschichte der Chemie die Ansicht über die elementare Natur bestimmter Körper je nach dem Stande der analytischen oder präparativen Methoden geschwankt. Als Beispiel noch aus der neuesten Zeit möge die Zerlegung des Ytterbiums durch Auer v. Welsbach und die heute als irrtümlich erwiesene Vermutung desselben Forschers über die nicht einheitliche Natur des seltenen Erdmetalles Thulium dienen. Durch die Röntgenspektroskopie tritt als Kriterium für die elementare Natur einer Substanz die Einheitlichkeit des Röntgenspektrums auf, wobei der Begriff der Einheitlichkeit eines Liniensystems aus den Erfahrungen an den Spektren sehr vieler, sicher einheitlicher Stoffe gewonnen werden kann. Der systematologischen Definition Boyles ist damit ein leicht prüfbares, positives Kriterium<sup>1)</sup> zugeordnet worden.

Unabhängig von jeder Theorie ergeben die Röntgenspektren zugleich noch ein Ordnungsschema für die Elemente durch die Verschiebung korrespondierender Linien mit wechselnden chemischen Eigenschaften und verändertem Atomgewicht der betreffenden Substanz, was bekanntlich als Fortschreiten der Kernladungszahl gedeutet wird.

### I.

Auf Grund dieser Tatsache ist die Röntgenspektroskopie eine fast ideale Methode zur chemischen Analyse, und im folgenden sollen ihre besonderen Vorteile und Nachteile auseinandergesetzt werden.

Gegenüber der rein chemischen Methode der qualitativen Analyse, die im Prinzip darin besteht, durch geeignete Reaktionsfolgen die Elementarbestandteile einer Verbindung oder eines Gemisches durch Phasengrenzen zu trennen und einzeln erkennbar zu machen, hat die Röntgenanalyse grundsätzlich nur den Nachteil, unempfindlich zu sein gegen die chemischen Bindungen in der Analysensubstanz. Gemische und Verbindungen geben gleiche Emissionsspektren. Was

<sup>1)</sup> Die Krisis, in die der Elementbegriff durch die Aufstellung der Isotopentheorie zu kommen schien, berührt die röntgenspektroskopische Definition nicht. Vom Standpunkte der Theorie betrachtet, sind die das Röntgenspektrum veranlassenden Vorgänge so kernfern, daß die Verschiedenheit der Kernstruktur bei Isotopen Atomen sie nicht beeinflusst. Andererseits sind sie im Vergleich zu sämtlichen anderen beobachtbaren Eigenschaften der Atome so zentral, daß sie durch keinerlei physikalisch-chemische Prozesse, die das Atom durchläuft, beeinflusst werden. Was übrigens das Röntgenspektrum von Isotopen betrifft, so kann man sagen, daß, wenn sich jemals ein Einfluß der Kernmasse auf die spektralen Eigenschaften außer an den Bandenspektren sollte nachweisen lassen, dies am ersten bei den Röntgenspektren möglich sein müßte, und zwar gerade bei denen der sehr schweren und kompliziert zusammengesetzten Atome; deren Kerne obendrein noch die erste Bohrsche Elektronenbahn in der größten Nähe haben. Den günstigsten Fall für die Beobachtung böte die K-Serie des Urans, wenn man annimmt, daß dies Element noch andere als die bekannten radioaktiven Isotopen besitzt, wofür das die Ganzzahligkeit etwas übersteigende Atomgewicht von 238,18 spricht.

die Möglichkeit zu Fehlern betrifft, so ergänzen sich beide Methoden insofern, als die chemisch-analytischen ähnlichen Elemente die Atomhomologen des periodischen Systems sind, während die Röntgenspektren sich gerade bei Elementen mit benachbarter Kernladungszahl ähneln. Der Fall der Elemente Zirkon und Hafnium, deren Röntgenspektren weit verschieden sind, ist ein Beispiel hierfür. Tatsächlich sind die Röntgenspektren auch benachbarter Atome jedenfalls in einer der verschiedenen Serien immer so verschieden, daß selbst bei Spektralapparaten mit geringer Dispersion eine Verwechslung gar nicht möglich ist.

Was den praktischen Wert der röntgenanalytischen Methode gegenüber den der chemisch-analytischen betrifft, so fällt als Nachteil die Komplikation der Röntgenapparatur und ihre Kostspieligkeit sofort ins Auge. Ein wichtiger Nachteil ist auch in der geringeren Empfindlichkeit zum Nachweis von Spuren eines Elementes gegeben. Unter den günstigsten Bedingungen dürften die besten Apparaturen nicht mehr als 0,1 % in der Analysensubstanz mit Sicherheit nachzuweisen gestatten. Der Grund hierfür liegt in der allgemeinen Schwärzung des Röntgenfilms, die durch die kontinuierliche Bremsstrahlung der Antikathode hervorgerufen wird. Die Intensität des Fluoreszenzspektrums im Verhältnis zum kontinuierlichen Spektrum kann wohl durch Vergrößerung der Erregungsspannung vergrößert werden, aber einer sehr großen Steigerung der Betriebsspannung der Röhre treten in technischer Hinsicht die Forderungen nach extrem guten Isolationen mit hohen Durchschlagsfestigkeiten an Transformator und Röhre entgegen, und in chemisch-analytischer Hinsicht das Erscheinen sehr harter Serien in Reflexionen höherer Ordnung, die bei komplizierten Analysensubstanzen die Ausdeutung der Spektrogramme bis zur Aufhebung der Eindeutigkeit erschweren können. Für viele Elemente — keineswegs für alle — hat die analytische Chemie empfindlichere Reaktionsnachweise.

Schließlich liegt ein mehr prinzipiell als praktisch wichtiger Nachteil der Röntgenanalyse darin, daß alle Elemente unterhalb des Natriums (Kernladungszahl 11) ihr wegen der Langwelligkeit ihrer charakteristischen Strahlung überhaupt entgehen.

Ein wesentlicher Vorteil der Röntgenmethode besteht darin, daß auch vom kompliziertesten Gemisch durch zwei Aufnahmen, die ein geübter Experimentator mit einem geeigneten Apparat in wenigen Stunden machen kann, eine innerhalb der schon erwähnten Einschränkung erschöpfende Analyse zu erhalten ist. Dies gibt der Röntgenmethode in den analytisch schwierigen Gebieten des periodischen Systems, wie bei den seltenen Erden und den Platinmetallen, einen entscheidenden Vorzug vor der rein chemischen Methode.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die Durchführung einer Röntgenanalyse noch mit Sicherheit mit so geringen Substanzmengen möglich ist, wie sie andernfalls nur in mühsamen mikroanalytischen Methoden verarbeitet werden können, und daß die Substanzverluste sehr gering gehalten werden können. Sehr kleine Substanzmengen entfernt man fast verlustlos von der Antikathode durch Abkratzen der obersten Metallschicht, in die die Risse zum Festhalten der Analysensubstanz eingezogen sind. Dabei muß man dann allerdings in Kauf nehmen, daß die Substanz mit dem Antikathodenmaterial, was für chemische Zwecke am besten die übliche Silber-Kupfer-Legierung (800) ist, und mit Wolframstaub vom Zerstäuben des Glühdrahtes her verunreinigt zurückgewonnen wird. Unvermeidlich ist immer ein geringer Substanzverlust während der Aufnahme durch Zerstäubung der Substanz, und es wäre denkbar, daß bei einem heterogenen Gemisch die verschiedenen Komponenten etwas verschieden stark herausgestäubt werden. Außerdem können Substanzverluste durch Verflüchtigung infolge Erhitzung durch Elektronenanstöß auftreten. Ausgesprochen flüchtige Substanzen dürfen überhaupt nicht in die Röntgenröhre gebracht werden. Man erleichtert die Aufnahme sehr, wenn man die zu analysierende Substanz vorher in eine glühbeständige Form überführt, da nur dann mit maximalen Stromdichten im Brennfleck auf der Antikathode gearbeitet werden kann.

Was den Vergleich der Röntgenmethode mit den spektralanalytischen Methoden im sichtbaren Gebiet betrifft, so genügt der Hinweis, daß ein Röntgenspektrograph mit Leichtigkeit 20–30 Oktaven umfaßt, während im sichtbaren Gebiet nur eine vom physikalischen Standpunkt ganz zufällig herausgegriffene Oktave übersehen wird. Mit komplizierten Mitteln der Ultraviolett-Spektroskopie wird das Gebiet auf kaum zwei Oktaven erweitert. Die charakteristische Emission jedes nicht ganz einfachen Atoms umfaßt viele tausend Oktaven. Die Röntgenspektroskopie erfaßt gerade dasjenige Intervall, in welchem die spektrale Struktur der Emission noch einfach ist, während im sichtbaren Gebiet im allgemeinen eine verwirrende Linienfülle auftritt. Während man also wohl erwarten darf, daß ein sehr großer Teil der rein chemisch-analytischen Methoden auch bei immer weiterer Ausbildung der Röntgenspektroskopie seinen Wert