

zwei Strahlen aufgespalten, die den Werten von  $\pm 1$  Magneton entsprachen.

Die Molekülbildung besteht in einem Zusammentreten mehrerer Atome. Gleichviel, ob dabei ein direkter Elektronenaustausch stattfindet, oder wie immer die Aneinanderfügung erfolgt, so lassen sich lediglich aus den bisherigen Voraussetzungen drei Angaben mit Sicherheit machen.

a) Bei der Zusammenfügung werden die Bahnen der äußeren Elektronen vollkommen verändert. Das optische Spektrum des Molekels sieht also völlig anders aus als das der Atome, aus denen es besteht. Die Röntgenspektren bleiben dagegen unverändert, da die Bildungsenergie der Moleküle nicht ausreicht, so tiefgehende Veränderungen der Atome zu bewirken.

b) Das System mehrerer Atome hat mehr Freiheitsgrade als das isolierte Atom, insofern nun noch Schwingungen und Rotationen der Molekülbausteine gegeneinander möglich sind. Wegen der großen Masse der Atomkerne im Verhältnis zur Elektronenmasse und der geringen Bindungskraft bzw. der geringen Energieänderungen liegen die dadurch entstehenden Strahlungen im Ultraroten. Diese langsamten Schwingungen überlagern sich den schnellen, im sichtbaren bzw. im ultravioletten Gebiet liegenden, durch die Elektronensprünge hervorgerufenen Schwingungen, d. h. zu jedem einer optischen Linie gehörigen Term kommen die zu den verschiedenen Molekülquantenzuständen gehörigen Termwerte hinzu, es werden die einzelnen Linien des Atomspektrums in eine große Anzahl dicht beieinander liegender Linien aufgelöst: so entstehen die Bandenspektren als charakteristisch für die Moleküle.

c) Der Energiegehalt eines Molekels kann jedenfalls nur endlich viele wohlbestimmte Werte annehmen; das ist eine grundsätzliche Folgerung der Quantentheorie, die einen sehr interessanten Einblick in den Vorgang der chemischen Bindung erlaubt.

Es mögen zwei Atome mit der kinetischen und der inneren Energie  $K_1$  und  $U_1$  bzw.  $K_2$  und  $U_2$  so nahe

aneinander geraten, daß sie sich zu einem Molekül vereinigen. Dann ist nach dem Satz von der Erhaltung des Schwerpunktes die kinetische Energie des Moleküls  $K_{12}$  bestimmt, und nach dem Satz von der Erhaltung der Energie bleibt der Betrag

$$U_{12} = K_1 + U_1 + K_2 + U_2 - K_{12}$$

übrig. Nun wird im allgemeinen  $U_{12}$  nicht gerade einen quantenmäßig möglichen Energiebetrag des entstehenden Moleküls darstellen. Was wird also aus dem Unterschied des vorhandenen und des quantenmäßig möglichen Energiebetrages? Es muß entweder als Licht ausgesandt werden oder an ein drittes, zufällig vorbeikommendes Atom oder Molekül abgegeben werden (Dreierstoß) oder die Molekülbildung kann überhaupt nicht stattfinden. Der erste Fall setzt ganz besondere Bedingungen voraus. Sehr viel interessanter ist der zweite Fall. Denn solch ein gleichzeitiges Zusammentreffen kann im allgemeinen nur relativ selten vorkommen, die Reaktion vollzieht sich sehr langsam. Gelingt es dagegen, die „Additionsreaktion“ von der Form  $A + B = AB$  durch eine „Austauschreaktion“ zu ersetzen ( $AB + C = AC + B$ ), so wird die Reaktion außerordentlich beschleunigt werden können. Denn in diesem Falle bestimmt der Schwerpunktsatz die kinetische Energie nicht mehr, und die Partner haben immer die Möglichkeit, mit solchen kinetischen Energien auseinanderzugehen, daß ein passender Energiebetrag für die Molekel übrig bleibt.

Andererseits kann natürlich bei den Additionsreaktionen die dauernde Gegenwart eines dritten Körpers, z. B. einer festen oder flüssigen Wand, die Reaktion ungeheuer beschleunigen.

Die Quantentheorie vermag durch diese, von Born und Frank angegebene Erklärung vielleicht etwas Licht auf das Rätsel der Katalyse zu werfen.

\* \* \*

Wir beschließen damit unsere Erörterung der Bedeutung der Quantentheorie für die Erforschung der Elektronenhülle des Atoms und werden uns in dem nächsten Aufsatz dem Atomkern zuwenden. [A. 38.]

## Zur Geochemie der Platinmetalle.

Von ERICH HERLINGER.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. am 2. Mai 1927.)

Der zunehmende Mangel der Weltindustrie an Platinmetallen, Zinn und anderen Rohstoffen kann weitgehend gemildert werden durch rationelle Verwertung der Rohstoffe und der Abfälle derart, daß der verfügbare Stoffbestand nicht vermindert wird. Wesentliche Erleichterung vermag indessen nur durch die Erschließung neuer Rohstoffquellen und neuer Stoffgewinnungsmethoden zu kommen. Zu neuen, wenn auch weniger ergiebigen Lagerstätten und zu neuen Einsichten über die Anhäufung seltener Stoffe zu Lagerstätten mit merklichem Erzgehalt führt die in überraschendem Umfange theoretisch und praktisch fortgeschrittene Geochemie, die der modernen Lagerstättenkunde weitgehend zu helfen vermag.

Wie weit die Geochemie der Technik dienen kann, ist letzten Endes nur von finanziellen Fragen abhängig. Je seltener ein Stoff ist, desto lohnender wird seine Gewinnung auch dann noch sein, wenn er erst aus großen Mengen wertlosen oder minder wertvollen Gesteins gewonnen werden muß. Die Tabelle I, die dem Buche „Grundzüge der Geologie“, I. p. 329, vom W. Salomon

(Abschnitt von P. Krusch) entnommen ist, zeigt dies deutlich\*).

Tabelle I.

Erzart	Mittlerer Vorkriegs-Metallpreis	Ärmere Erze:	
		Metallgehalt in Prozenten	Metallinhalt je Tonne
Eisenerz	Eisen rd. 60 Goldmark je t	28	280 kg
Zink, Bleierz	Zink 450 " " t	10	100 kg
	Blei 380 " " t	3	30 kg
Kupfererz	Kupfer 1 400 " " t	2	20 kg
Primäres Golderz	Gold 2 800 " " kg	$\frac{1}{1000} - \frac{1}{500}$	10—20 g
Goldseife	" 2 800 " " kg	$\frac{1}{40000}$	0,25
Platinseife	Platin 5 700 " " kg	$\frac{1}{80000}$	0,125
Radiumerz	Radiumsalz 400 000 G.-M. je g	$\frac{1}{7143000}$	0,0014 (entspricht 400 Milliarden je t)

\*) Unter „Erz“ versteht der Lagerstättenforscher das Mineralgemenge, in dem das Metall oder sonstige gesuchte Stoffe, etwa Diamant, enthalten sind.

Gerade auf dem Gebiete der Feststellung der seltenen Stoffe bedarf nun einerseits die Technik neuer Methoden, und andererseits ist bei neuen Gewinnungsverfahren die neue geochemische Denkweise leitend, wie sich aus dem nachfolgenden Bericht über die Geochemie der Platinmetalle zeigen wird, der als Beispiel für die neuen geochemischen Methoden gewählt wurde. Erfolgreiche Anwendung haben diese bereits durch W. und I. Noddack bei der Auffindung von Rhenium und Masurium sowie durch V. M. Goldschmidt bei dem Nachweise von Molybdän in Meteoriten<sup>1)</sup> gefunden.

Die modernen Ansichten über die Bildung der für die Technik wichtigen Lagerstätten beruhen auf drei verschiedenen Erkenntnisquellen, der reinen Empirie der Lagerstättenforscher der älteren Schule, der modernen physikalischen Chemie und den theoretischen Überlegungen der modernen Geochemie.

Es sei zunächst auf allgemeine Erkenntnisse aller drei Forschungsrichtungen kurz eingegangen, so daß dann am Beispiel der Geochemie der Platinmetalle die einzelnen Fragen näher erörtert werden können.

Die rein empirisch verfahrende Lagerstättenforschung machte schon sehr frühzeitig die Beobachtung, daß die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien meistens einen charakteristischen Mineralbestand aufweisen. Neben dem Mineral, das den technisch wertvollen Stoff enthält, sind bei den einzelnen Lagerstätten ganz charakteristische Begleitminerale vorhanden, die meistens bedeutend leichter zu erkennen sind durch ihre Gestalt, Farbe oder sonstige physikalische Eigenschaften als das oft sehr unscheinbare Hauptmineral. Das Hauptmineral braucht ja entsprechend dem hohen Wert seines Stoffes im gesamten Mineralbestand der „Lagerstätte“ nur einen kleinen Teil auszumachen! Eine weitere wesentliche Beobachtung jener Forscher war die, daß für jeden Stoff die nutzbaren Lagerstätten einerseits nur von einigen wenigen Mineralien des betreffenden Elementes gebildet wurden, und daß das umhüllende Gestein oder mineralogisch das „Muttergestein“ eines bestimmten Minerals in der Regel das gleiche oder ein sehr verwandtes war. Eine ganze Reihe weiterer, feiner Beobachtungen, wie die, daß für bestimmte Elemente auch die Kristallgestalt der in größerer Menge vorkommenden Begleitminerale bestimmte Lagerstätten verrät, wie etwa bestimmte Quarze beträchtlichen Goldgehalt besitzen, waren bekannt. Sie führten dazu, daß dem Zusammenkommen der Minerale — Hauptmineral und charakteristische Begleitminerale — in bestimmten Gesteinen, von denen man erfahrungsgemäß wußte, daß sie die gesuchten Lagerstätten bergen können, das besondere Interesse der Lagerstättenforscher zugewendet wurde.

Das Studium des Zusammenvorkommens der Mineralien — der sogenannten Mineralparagenese — führte die physikalische Chemie der modernen Mineralogen zu dem Resultat, daß der Mineralbestand der uns zugänglichen Erdrinde nach einem ganz bestimmten allgemeinen Schema gebildet wurde und weiter gebildet wird. Die Erkenntnis dieser Mineralbildungsprinzipien gestattet einen Einblick in das Werden der Minerallagerstätten und infolgedessen auch Hinweise auf deren Eigenschaften, wie

etwa der Ergiebigkeit einer solchen, was nach der vorhin genannten Methode des öfteren nicht möglich ist.

In der Natur kommen die Mineralien in der Regel in gegenseitiger Verwachsung ihrer Einzelbestandteile zu einem einheitlichen Gestein vor. Man unterscheidet nun magmatische, sedimentäre und metamorphe Gesteine. Unter magmatischen Gesteinen versteht der Mineraloge solche, die sich durch Erstarrung eines aus dem Erdinnern gegen die Erdoberfläche zu vordringenden Magmas gebildet haben, wobei betont sei, daß dieses Magma durchaus nicht bis an die Erdoberfläche gelangt sein muß. Das geschieht selten. In der Regel findet die Erstarrung bereits in ziemlicher Entfernung von der Oberfläche statt. Gesteine, die sich durch Absatz aus dem Wasser der Weltmeere, Seen oder Flüsse gebildet haben, bezeichnet man als Sedimente oder sedimentäres Gestein. Gelangen magmatische oder sedimentäre Gesteine im Laufe geologischer Perioden unter wesentlich andere, physikalisch-chemisch wirksame, äußere Verhältnisse, als sie bei ihrer Bildung geherrscht haben, so verändert sich ihr Mineralbestand, das Gestein macht eine Metamorphose durch und wird zu metamorphem Gestein. Als äußere Faktoren, die zur Metamorphose führen können, sind im wesentlichen Änderungen des Druckes und der Temperatur sowie die chemische Reaktion eines Gesteines mit einem in seiner Nachbarschaft aufsteigenden Magma in Betracht zu ziehen. Von Bedeutung für die Bildung nutzbarer Lagerstätten ist noch der Einfluß der Atmosphäre auf die Gesteine der Erdoberfläche, der diese abbaut und auf solche Weise die Erze aus dem Muttergestein herausläßt (Salzlager) oder herauswäscht (Platin, Zinnseifen). Lagerstätten, die auf eine derartige Weise (durch „Diagenese“) entstanden sind, bezeichnet man als sekundäre im Gegensatz zu den primären, bei denen die Erze im Muttergestein eingebettet sind.

Neben diesen Unterscheidungen ist noch die Kenntnis der einzelnen Phasen eines magmatischen Aufstieges von Bedeutung, während deren ein bestimmtes Lager zur Ausbildung gelangen kann.

Eine eingehende Diskussion dieser Verhältnisse vom physikalisch-chemischen Standpunkt gibt das vor treffliche Buch von Boeke-Eitel<sup>2)</sup>.

Als wesentliche Phasen eines solchen Magmataufstieges kommen in Betracht:

I. Erstarrung eines Teiles des Magmas im Erdinnern unter langsamer Abkühlung. Die einzelnen schwer schmelzbaren Mineralien desselben kristallisieren nacheinander aus. Die Bestandteile des Magmas „differenzieren“ sich in bisher noch nicht völlig aufgeklärter Weise in zwei Gruppen, einer kieselsäurereichen, so genannten sauren, und einer kieselsäurearmen, so genannten basischen. Im einzelnen findet neben dieser magmatischen Differentiation eine solche nach der Kristallisierung statt. Diese vermag nach der Ausbildung der Mineralien im Gesteinsdünnschliff beurteilt werden, indem die anfänglich ausgeschiedenen Mineralien sich innerhalb der Schmelze vollkommen regelmäßig begrenzt ausbilden können, während der Rest zwischen den Mineralien eingelagert ist ohne eigene Wahl seiner Begrenzungsflächen. (Siehe etwa Feldspatkristalle in Quarz bei Granitdünnschliffen in Rosenbusch-Wülfing, Physiographie der Mineralien.)

<sup>1)</sup> Siehe Gerlands Beiträge zur Geophysik XV, [1926], Seite 45.

<sup>2)</sup> H. E. Boeke — W. Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. II. A. Berlin 1923.

II. Im weiteren Verfolg der magmatischen Erstarrung entweichen aus der noch vorhandenen Schmelze die in ihr gelösten leicht flüchtigen Bestandteile, wie Wasserdampf, Halogene usw., und es findet gleichzeitig eine weitere Kristallausscheidung solcher Mineralien statt, die dadurch in dem Magma nicht mehr in Lösung behalten werden können oder aus dem Gaszustand bei entsprechender Abkühlung und Druckentlastung zur Abscheidung kommen — *pegmatisch-pneumatolytische Phase*. In Drusen oder Gängen, die von den aufsteigenden Gasen durchdrungen werden, bilden sich die entsprechenden Lagerstätten, und gelangen die Gase durch Kalkschichten oder sonstwie angreifbare Gesteine, so vermögen sie durch sogen. „*Kontaktmetamorphose*“ diese zu verändern und in ihnen nutzbare Mineralienlager anzuhäufen.

III. Die restlichen Bestandteile des Magmas bilden nunmehr in der Hauptsache wässrige Lösungen, die sich allmählich unter den kritischen Zustand des Wassers abkühlen und entspannen und dabei das Nachbargestein des Magmas durchdringen. In dieser *hydrothermalen-hydrogenen Phase* der magmatischen Mineralscheidung können durch chemische Ausfällung von in den Lösungen enthaltenen Stoffen im Nachbargestein die sogenannten „*metasomatischen*“ Lagerstätten gebildet werden.

Charakteristisch für eine bestimmte Lagerstätte ist die Phase der Entstehung derselben aus dem Magma bzw. ihr Absatz in einem bestimmten Sediment oder ihre Bildung in einem Nachbargestein eines aufsteigenden Magmas in der Phase II oder III bzw. I durch Umbildung des Gesteins in einen anderen Mineralbestand. Je nach diesem verschiedenen Entstehungsvorgang ist von vornherein für den gleichen Stoff ein verschiedener Gehalt im Gestein zu erwarten: die magmatischen Eisenerzlager von Kiruna-vaara (Schweden) enthalten hochprozentige Eisenerze, die bekannten Raseneisenerze, durch Diagenese entstanden, sind relativ oft geringwertig. Ebenso ist die Ausbildung der Lager verschieden und die Erzgewinnung verschiedenartig, je nach dem Bildungstyp der Lagerstätten.

In die Prinzipien der magmatischen Trennung, der Zusammenkristallisation der Mineralien und der allgemeinen Verteilung der Elemente auf und in der Erde führt nun die Geochemie. Sie fußt dabei auf einer Reihe von Erfahrungstatsachen. Eine Unzahl der verschiedensten Gesteinsanalysen, im Verlaufe des letzten Jahrhunderts von F. W. Clarke und H. S. Washington<sup>3)</sup> gesammelt, führte zu der bekannten Tabelle der Häufigkeit der Elemente auf der Erdkruste. Messungen der Erddichte, des Verlaufes der Erdbebenwellen im und durch das Erdinnere lehrten, daß die Erde aus mindestens zwei verschiedenen dichten konzentrischen Schalen aufgebaut sein muß. Die Statistik der Zusammensetzung der Meteoriten — Trümmer chemisch gleichartiger Weltkörper — zeigte, daß das Erdinnere in mehrere Schalen zerfällt, deren Zusammensetzung analog ist der der verschiedenen Schichten eines Hochofens<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> Siehe etwa H. S. Washington, Journ. Franklin Inst. 1920; Smithson. Rep. for 1920, 269—320; Ref. Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. 1924 I, 40 ff.; H. S. Washington und F. W. Clarke, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 8, 108—115 [1922].

<sup>4)</sup> V. M. Goldschmidt, Der Stoffwechsel der Erde, Videnskapsselsk. Skr. 1922, M. N. Kl. Nr. 11.

V. M. Goldschmidt hat dementsprechend in groben Zügen den Gesamtbau der Erde dargestellt als Analogon zu einem Hochofenprozeß. Die magmatische Differentiation führt im Erdkern zu einem Eisen-Nickelkern (entsprechend dem erschmolzenen Metall im Hochofen), der umgeben ist von einer Sulfidhülle, bestehend aus einer Reihe von Schwermetallsulfiden (in Analogie zum Stein des Hochofenprozesses), weiterhin von einer Oxyd- und schließlich von einer Silicathülle (so wie im Hochofen als Decke die Schlagke erscheint). Je nach dem hauptsächlichen Vorkommen der einzelnen Elemente in einer dieser Schalen bezeichnet Goldschmidt ein Element als siderophil, wenn es in der Hauptsache im Ni-Fe-Kern vorkommt, als chalcophil, so es zur Sulfidhülle gehört, als lithophil, wenn es in der Gesteinsrinde der Silicate im wesentlichen seine Heimat hat, und schließlich atmophil, wenn es sich vornehmlich in der Atmosphäre vorfindet. Eine Analysenstatistik liefert nun das überraschende, von V. M. Goldschmidt aufgefundene Ergebnis, daß die Zugehörigkeit zu einer dieser Schalen eine Funktion der Stellung des betreffenden Elementes im periodischen System ist, wie aus der Tabelle II ersehen werden kann. Die weitere

#### Tabelle II.

Die Verteilung der Elemente auf die Schalen:

**Eisenschmelze:** (siderophile Elemente)

Fe, Ni, Co; P, C; Mo (W); Pt, Ir, Os usw. (hauptsächlich 8 Vertikalgr. d. period. Syst.!).

**Sulfidschmelze:** (chalcophile Elemente)

S, Se, Te; Fe, Mn; Cu, Zn, Cd, Pb usw.

**Silicatschmelze:** (lithophile Elemente)

O, Si, Ti, Zr; F, Cl, Br; B, Al, Sc usw.

**Atmosphäre** (atmophile Elemente)

H, N; Edelgase.

Untersuchung ergab, daß für jede Schale typisch ist das Vorrherrschen bestimmter Ionentypen (charakterisiert durch den Bau der Elektronenhülle nach Bohr-Stoner<sup>5)</sup>), während die absolute Häufigkeit eines bestimmten Elementes nach der Regel von Harkins<sup>6)</sup> abhängt von der Ordnungszahl (geradzahlige Elemente bedeutend häufiger als ungeradzahlige<sup>7)</sup> oder, genauer gesagt, von dem Kernbau<sup>8)</sup>. Der Hüllenaufbau der Atome ist also maßgebend für die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Erdschale, und im weiteren Verlauf der theoretischen und praktischen Untersuchungen<sup>9)</sup> gelangte man zu dem Resultat, daß die feinere Ausbildung der Atomhülle maßgebend ist für die Mischkristallbildung und die gegenseitige Verwachsung von Mineralien. In weitem Umfang ergab die Röntgenanalyse das Resultat, daß nur wenige Kristallbautypen bestehen, die je nach ihrer individuellen Besetzung mit bestimmten Atomsorten zu mehr oder minder deformierten Abbil-

<sup>5)</sup> V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze I—VIII, Oslo, in Kommission bei Jakob Dybwad.

<sup>6)</sup> Siehe W. Eitel, Physikalisch-chemische Mineralogie und Petrologie, Dresden 1925, Seite 31.

<sup>7)</sup> V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze III.

<sup>8)</sup> Ebenda, VII, VIII; Gerlands Beiträge zur Geophysik, loc. cit.

<sup>9)</sup> Siehe V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VII, VIII; H. G. Grimm, Handbuch der Physik, Bd. XXII u. XXIV; A. Johnsen, Fortschritte der Naturwissenschaften, Bd. I.

dungen dieser Typen in den einzelnen kristallisierten Mineralien führen, so daß zwischen den wenigen Typen zahlreiche Übergänge — morphotropische Reihen<sup>10)</sup> — bestehen. Jeder einzelne Typ ist nun charakterisiert durch bestimmte Raumfüllungsforderungen, wie bestimmte Wirkungsradienverhältnisse und bestimmte Ladungs- und Zahlverhältnisse zwischen den Komponenten des Kristallbaues. Bei genauer Erfüllung dieser Forderungen entsteht der undeformierte Typ, auch wenn chemisch verschiedene Komponenten zum Bau zusammentreten, dann eben als Mischkristall. Hier kann das Verhältnis zwischen den einzelnen einander vertretenen Komponenten sehr groß werden, so daß unter Umständen das Vorhandensein eines bestimmten Elementes analytisch sehr schwierig wird. Dies führt bei einer ganzen Anzahl von Elementen zu der irrtümlichen Anschauung, sie seien selten, wie etwa beim Titan oder Scandium<sup>11)</sup>. Sind die Bauforderungen unvollkommen erfüllt, so wird der Typ deformiert, wobei unter Umständen im Gitterbau kristallographisch ganz heterogene Gebilde aufgenommen werden, etwa monokline Verbindungen in rhombische Gitter<sup>12)</sup>.

Dennach führt die Geochemie darauf, daß für das Vorkommen eines bestimmten Elementes maßgebend sind: 1. für die absolute Menge dessen Kernban, 2. Ort seines Vorkommens der Hüllenbau, und zwar dessen grobe Züge für die mögliche Erdschale, dessen feine Züge (Wirkungsbereichsradius, Ladungsverteilung usw.) für den Bau typ bzw. die Kristalltypen, in denen es enthalten sein kann.

Die Geochemie vermag also gerade die selteneren Vorkommen bzw. geringeren Mengen eines Stoffes auf Grund der morphotropischen und Isomorphie-Beziehungen, die bei den Verbindungen des Elementes bekannt sind, aufzufinden, und sie vermag das Zusammenvorkommen von Mineralien zu deuten. Aus der Bildungsgeschichte der solcherart entdeckten Lagerstätten, wie sie aus der physikalisch-chemischen Überlegung im Einzelfall folgt, ergibt sich dann eine ziemlich zuverlässige Kalkulation über die Ergiebigkeit des Lagers. Die Geochemie zeigt, daß abbauwürdige Mengen eines Elementes in bestimmten Mineralien enthalten sein können, in denen es sich leicht der Beobachtung entzieht, weil das betreffende Mineral in der Hauptsache aus anderen Stoffen besteht und das gesuchte Element in ihm nur auf Grund isomorpher Vertretung oder deformiert in einem kristallographisch verwandten Gitter enthalten ist.

Für die Erforschung des Vorkommens eines einzelnen Elementes oder einer zusammengehörigen Elementengruppe gibt die Geochemie ein festes Schema für die dabei zu beachtenden Gesichtspunkte, das sich nach den hier angeführten Überlegungen richtet.

Als Beispiel sei die Geochemie der Platinmetalle behandelt, da erst vor kurzem ein Mitarbeiter V. M. Goldschmidts, G. Lunde, auf Grund geochemischer Überlegungen erfolgreich den Nachweis der Platinmetalle in norwegischen Gesteinen

<sup>10)</sup> Siehe V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VII u. VIII; E. Herlinger, Dissertation, München 1924; P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, 2. A., Berlin 1924 u. 1928.

<sup>11)</sup> Goldschmidt bezeichnet dies als Tarnung oder Camouflage.

<sup>12)</sup> O. Hahn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 2014 [1926]; Naturwiss. 14, 1196 [1926].

führen konnte<sup>13)</sup>. Aus der Tabelle II geht hervor, daß die Platinmetalle durchweg stark siderophil sind. Von Ruthenium und Platin sind indessen auch chalcopyhile Tendenzen bekannt, die beim Palladium anscheinend ziemlich stark sind, da es in den nachher zu behandelnden Sulfidlagerstätten der Menge nach gegenüber den anderen Platinmetallen überwiegt, während es sonst seltener als Platin zu sein pflegt. Lediglich von nur geochemischem Interesse ist vorläufig die Erfahrungstatsache, daß Osmium, Ruthenium, Rhodium seltener als die übrigen Platinmetalle sind, wie die geochemische Theorie annimmt. Möglicherweise hat diese Diskrepanz zwischen Theorie und Praxis einen tieferen Grund, oder die Erfahrungstatsache ist ein Irrtum, bewirkt durch mögliche Tarnung dieser Elemente. Dann gibt die zwischen  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  und den Verbindungen der Rutilgruppe (mit vierwertigem Ti) bestehende Isomorphie einen Hinweis, wo erfolgreich nach diesen Elementen gesucht werden kann<sup>14)</sup>.

Auf Grund dieser geochemischen Verteilung sind von vornherein die Platinmineralien auf der Erdkruste nur dort zu erwarten, wo entweder Verbindungen abgelagert sind, die die chalcopyhilen Mineralien der Platingruppe isomorph aufnehmen können und somit Reste der im siderophilen und chalcopyhilen Erdinneren verborgenen Platinmetalle an die Oberfläche bringen können, oder dort, wo die Erstkristallisationen der Gesteinshülle vorliegen, da sich dort die in der Gesteinschicht noch mitgenommenen restlichen Spuren anreichern können. Eine dritte Möglichkeit der Lagerstättenbildung ist schließlich bei den schweren und chemisch schwer angreifbaren Platinmetallen deren Auswaschung aus dem Muttergestein und Ansammlung in sekundären Lagern, in „Seifen“. Für die technische Auswertung kommen vorläufig praktisch meistens nur diese Seifen in Frage, die sich hauptsächlich im Uralgebiet vorfinden<sup>15)</sup>. Für die Gesichtspunkte der Auffindung neuer Lagerstätten sind sie ohne Interesse, sollen an dieser Stelle also nicht behandelt werden. Die zwei Möglichkeiten primärer Lagerstättentypen: 1. in Gesteinen der Frühkristallisationen, 2. in kristallographisch verwandten Mineralien (in deren Lagerstätten), sind in der Tat vorhanden. Dem ersten Typ gehören die wichtigsten primären Lager an, wie die des Urals und die in Transvaal<sup>16)</sup>, zum zweiten Typ gehören die Vorkommen in Sudbury (Kanada<sup>17)</sup>) und Ringerike (Norwegen<sup>18, 19)</sup>.

<sup>13)</sup> Gulbraud Lunde, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 1–20 [1927].

<sup>14)</sup> Hauptsächliche Literatur: L. Duparc und M. N. Tikonowitch, Le Platine et les Gîtes Platinifères de l'Oural et du Monde, Genève 1920; N. Wyssotsky, Die Platinseifengebiete von Jssrs und Nyny-Taguil im Ural, Mémoires du Comité géologique de Russie, Nouv. sér., livre 12; F. W. Clarke, The Data of Geochemistry, U. S. Geol. Survey Bull. 770 [1924].

<sup>15)</sup> Wesentliche Literatur: L. Duparc und M. N. Tikonowitch, siehe 14, dort ist auch die gesamte Literatur erschöpfend angegeben; L. Duparc, Schweizerische Mineral. u. petrogr. Mitt. 5, 1925, S. 147 ff.; Percy A. Wagner, South African Journ. of Sc. 20, 223 [1923]; Trans. geol. Soc. South Africa 28, 83 [1925]; South Afric. Journ. of Industries 1925; Industries Bulletin Series, Bull. Nr. 102; South Africa Dep. of Mines and Industries, Geological Survey Mem. Nr. 24 [1926]; Economic Geology 21, 109–134, 243–270 [1926]; Referat von E. Kaiser, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. 1925 II A 230.

<sup>16)</sup> Siehe T. L. Walker, Amer. Journ. Science [SILLIMAN] 1, 110 [1896]; J. H. L. Vogt, Ztschr. prakt. Geol. 1902, 258; 1893, 125; H. L. Wells, Amer. Journ. Science [SILLIMAN] 3] 37, 67 [1889]; P. Krusch in W. Salomon, Grundzüge der Geologie I, S. 337.

Die charakteristischen Zusammenhänge der Platinlagerstättentwicklung nach dem ersten Typ sind nach den geochemischen Überlegungen darin zu sehen, daß die Platinmineralien (in der Hauptsache sind infolge der Siderophilie bzw. Chalkophilie die gediegenen Elemente und deren Sulfide bzw. Arsenide zu erwarten) in solchen Gesteinen vorkommen, deren Mineralbestand sich schon bei sehr hohen Temperaturen verfestigt. Petrographisch bedeutet dies das Vorkommen in sogenannten ultra-

weitgehende petrographische Verwandtschaft aufweisen, aber geologisch und auch im feineren Bau Verschiedenheiten besitzen. Die Lagerstätten im Ural zeigen das Bild der Figur 1 (s. nächste S.), die in Transvaal das der Abbildung 2 (s. nächste S.). Die Urallager sind vergleichbar mit konzentrischen Schalen aus verschiedenem Gestein mit einem massiven platinführenden Dunitnapf in der Mitte, während im Transvaalgebiet die Lager den Schichtenbau der Abbildung 2 haben. Charakteristisch ist

Tabelle III.

Vorkommen	Muttergestein	Mineralbestand des Muttergesteins	Art d. Platinerzvorkommens:	Platinmetallgehalt:
Ural (bis zur Entdeckung der Lager in Transvaal Hauptlagerstätte primärer Erze.)	Dunit	97—99% Olivin (mittlere Zusammensetzung von $Fe_2SiO_4 \cdot 8 \cdot Mg_2SiO_4$ bis $Fe_2SiO_4 \cdot 11 \cdot Mg_2SiO_4$ . 1—3% Chromit $[(Cr,Fe)_2O_4](Fe,Mg)$ .	Platin selten, entweder in vollständig ausgebildeten Kristallen im Olivin oder im Chromit enthalten als Verbindung. Der Platingehalt d. Chromite wechselt stark, kann sehr groß sein.	nach Duparc ~0,17—0,011 g in 1 cbm (spez. Gewicht des Dunits etwa 2,95).
Ural	Pyroxenite	monoklinen Pyroxen (manchmal auch rhonibischen Pyroxen) Olivin in geringerem Umfang Magnetit und Spinell, in manchen Fällen auch Hornblende und Glimmer	Reihenfolge der Kristallisation im Dunit: Chromeisen, Osmiridium u. Veidium, Gold, verschiedene Ferroplatine, Olivin. In den Pyroxeniten: Magneteisen, Olivin, Pyroxen, gediegen Pt-Dunite wie Pyroxenite oft verwittert — serpentinisiert.	
Ural (selten!)	Serpentin, Peridotit, (Gabbro)	hauptsächlich Olivin bzw. verwitterter Olivin		
Transvaal	Norit und eisenreicher Dunit (Hortonolit)	Norit besteht aus: rhombischen Magnesiapyroxen, (Quorthit [Feldspat]), Olivin u. Chromit, Eisensulfide (Magnetkies). Der Transvaalnorit ist basischer als der Uraldunit an den Pt-reichen Stellen.	Einerseits im Norit u. seinen sulfidischen Erzbegleitern, dann im Hortonolit und schließlich sogar im anschließenden Pegmatit- u. Kontaktgestein. Das Platin liegt gediegen vor oder im Sulfid. Der Chromit ist arm an Platin. Die Lager bilden oft Schlieren im Gestein.	max. im Dunit von Onverwacht 52 g/t im Mittel 6 g pro t (unterer Horizont).
Britisch-Columbia	Muttergestein nicht bekannt, vermutet werden basische Eruptivgesteine, Pyroxene, Peridotite (Olivin als Gestein) in peridotitischen Sanden	In Verbindung mit Serpentin und Chromit. (In der Literatur existieren eine Reihe solcher Lager!).		
Deutschland	Palaeopikrite			bis zu 0,4 g pro t Gestein!

Anmerkungen: I. Zum Vergleich sei die Durchschnittsausbeute der Seifen im Uralgebiet angegeben: 2,18 g Platin pro t Kies.  
II. In Südafrika finden sich platinreiche Quarz-Brecciangänge, deren Zustandekommen jedoch noch unklar ist.

basischen Gesteinen, das sind solche, die kieselsäure-arm und meist feldspatfrei sind. In der Tat sind die Gesteine der Tabelle III die einzigen, die Platinerze führen<sup>17)</sup>.

Im einzelnen bleibt über die beiden wichtigsten primären Lagerstätten dieser Art, die des Ural's und die im Transvaalgebiete, zu bemerken, daß sie

<sup>17)</sup> Die Daten der Tabelle III sind den zitierten Arbeiten von Duparc und Lunde entnommen. Die Anmerkung I stammt aus einer Arbeit von E. Behrle, Ztschr. angew. Chem. 37, 1830 [1924]. Über den Platingehalt der Palaeopikrite siehe R. Gans, C. Krug und E. Heuseler, Mitt. aus den Lab. d. Preuß. Geol. Landesanstalt, Heft 3 [1922]. Über das Vorkommen in Columbia: O. Stutzer, Metall u. Erz 21, 349 [1924].

also nicht die Lagerausbildung, wohl aber der Gesteinsbestand, wie auch auf beiden Bildern zu sehen ist. Es ist interessant und geochemisch von Wichtigkeit, daß die Bildungsbedingungen von Platinlagern offenbar nicht von jedem Dunit bzw. Pyroxen oder Norit erfüllt werden können, ganz in Übereinstimmung mit der Theorie, die erwarten läßt, daß die Spuren der sidero- bzw. chalkophilen Platinmetalle in Silikaten nur unter ganz besonders günstigen physikalisch-chemischen Bedingungen gelöst werden können. Als solche findet Duparc, daß das Ausgangsmagma offenbar auch saure Silicate enthalten haben muß, die dann durch magmatische Spaltung von den basischen Gesteinen abgetrennt wurden und dabei vielleicht zur abbauwürdigen Platinerzanreicherung führen. Auf jeden Fall

gibt es sowohl im Ural (Krebet Salatim) als auch in Transvaal Dunite und Pyroxenite bzw. Norite, die arm an Platin sind und die charakteristischerweise in der Nachbarschaft keinen Hinweis auf eine magmatische

ist, daß ein Abbau ganz ausgeschlossen ist. In Abbildungen 3 und 4 seien noch charakteristische Gesteinsproben von Duniten und Pyroxeniten des Uralgebietes gezeigt (aus Duparc, loc. cit.). Duparc weist darauf hin, daß der Gehalt an im Gestein nicht gediegen enthaltenen Platinmetallen aus dem Aussehen der Gesteine nicht geschlossen werden kann. Charakteristische Analysenbefunde sind nach Duparc (loc. cit.):

#### Tabelle IV.

Analysen der Platinminerale und diese führenden Gesteine:

##### I. Platinmetall von Taguill (Dunitvorkommen) Ural.

	%	%
Osmium . . . . .	1,80	Gold . . . . .
Platin . . . . .	83,07	Kupfer . . . . .
Iridium . . . . .	1,91	Nickel . . . . .
Rhodium . . . . .	0,59	Eisen . . . . .
Palladium . . . . .	0,26	10,79
		99,72

##### II. Platinmetall von Goussewi-Kamen (Pyroxenitvorkommen) Ural.

	%	%
Osmium . . . . .	0,33	Gold . . . . .
Platin . . . . .	88,98	Kupfer . . . . .
Iridium . . . . .	1,65	Nickel . . . . .
Rhodium . . . . .	0,61	Eisen . . . . .
Palladium . . . . .	0,90	7,03
		100,38

##### III. Platinmetall von Transvaal (Dunit-Hortonolitvorkommen).

	%	%
Platin . . . . .	84,00	Kupfer . . . . .
Osmiridium . . . . .	2,30	Nickel . . . . .
Rhodium . . . . .	0,20	Eisen . . . . .
Palladium . . . . .	0,30	12,80
		99,60

(etwas serpentiniert)

#### IV. Analyse des Uraldunites.

	%	%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	40,19	FeO . . . . .
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,53	MgO . . . . .
A <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,51	100,00

(alles Eisen zweiseitig gerechnet)

##### V. Analyse eines magnetitreichen Pyroxenites von Taguill (Ural).

	%	%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	40,79	MgO . . . . .
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5,20	MnO . . . . .
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,57	K <sub>2</sub> O . . . . .
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11,85	Na <sub>2</sub> O . . . . .
FeO . . . . .	10,40	H <sub>2</sub> O . . . . .
CaO . . . . .	18,34	0,31
		101,69

##### VI. Analyse eines eisenreichen Dunites von Onverwach (Transvaal).

	%	%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	34,38	MgO . . . . .
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,05	CaO . . . . .
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,46	K <sub>2</sub> O . . . . .
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,10	Na <sub>2</sub> O . . . . .
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,03	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .
FeO . . . . .	38,30	CO <sub>2</sub> . . . . .
MnO . . . . .	0,40	H <sub>2</sub> O . . . . .
NiO . . . . .	Spur	0,55
		99,97

Wesentlich für die ausbeutbare Anreicherung von Platinmetallen in der Gesteinskruste ist also ein durch magmatische Spaltung entstandenes stark basisches Gestein, wie Dunit, Pyroxenit, Norit, in dessen Nachbarschaft saure Gesteine oder saurere Gesteine vorkommen. (Solche sind: Gabbroarten, Granit, Mikropegmatite.) Das Platinmetall tritt gediegen auf oder ist an Chromit oder Eisensulfide chemisch gebunden infolge seiner kristallochemischen Verwandtschaft mit



Fig. 1.

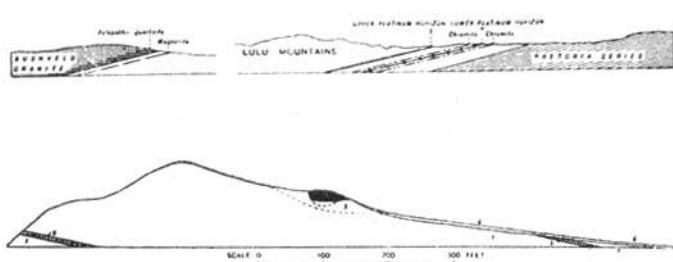


Fig. 2.

Spaltung in basisch-saure Gesteine bieten. Ganz zu demselben Befund führt die Untersuchung der Dunite

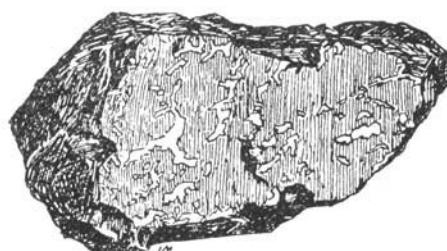


Fig. 3.

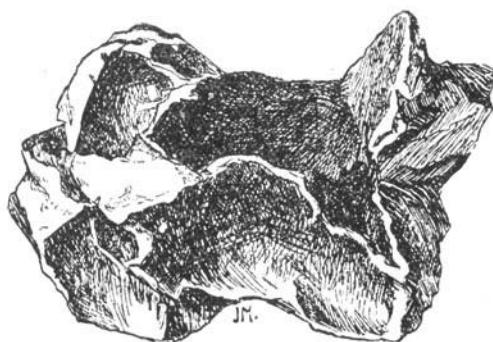


Fig. 4.

usw. in Spanien (Ronda) oder auf Borneo (Meratus), wo platinführende Flussseifen wohl auf das Vorhandensein von Platinmetallen hinweisen, das Muttergestein im Gegensatz zum Ural- oder Transvaalgebiet aber so arm

diesen. (Es sei noch hingewiesen darauf, daß in Transvaal das Platin hauptsächlich in Dunit gediegen kommt, der Chromit aber platinarm ist.)

Aus dem soeben Dargelegten läßt sich der Charakter derjenigen Lagerstätten der Platinmetalle voraussehen, die durch deren Chalkophilie zustande gekommen sind. Im großen und ganzen ist auch hier anzunehmen, daß das Muttergestein aus magmatischer Spaltung als der basische Anteil des Magmas hervorgegangen ist. In der Tat zeigt das für diesen Lagertyp wichtigste Lager, das des Nickel-Magnetkies-Vorkommens von Sudbury (Kanada), die Erzreicherung in Norit, der sich aus dem Magma unter Hinterlassung von Mikropegmatit abspaltete (siehe Abb. 5). Zu erwarten ist ferner, daß das Platinerz vor-



Fig. 5.

wiegend oder doch in größerem Umfange Palladium enthält, als vergleichsweise zu den vorhin beschriebenen Vorkommen zu erwarten wäre. Die Platinmetalle sollen nunmehr als isomorphe Beimengungen in den Sulfiden und Arseniden von Nickel bzw. Magnetkies auftreten. Diese Erwartungen sind in vollem Umfange erfüllt. Es sei nur bemerkt, daß in Sudbury Sperrylith ( $\text{PtAs}_2$ ) entdeckt wurde und Laurit ( $\text{RuS}_2$ ) vorkommt. Für die zukünftige Suche nach Lagerstätten der Platinmetalle kommt gerade dieser Typ in Frage, da er das Platin in anscheinlicher Menge in primären Lagern unter Tarnung enthält. Der Gehalt der Sudbury-Erze beträgt:

Murraymine: 4,20 g Platin pro Tonne + 1 g andere Platinmetalle,

Coppermine: 15 g Platin pro Tonne.

Die norwegischen Lagerstätten, die den Anlaß zu den Untersuchungen von Lunde geben haben, gehören dem chalkophilen Typ an. Nach

Vogt enthält der Nickelstein von Ringerike 2,6 g Platin pro Tonne, der von Evje 3 g Platin pro Tonne. Sowohl in Norwegen wie in Kanada bilden die Platinmetalle ein wertvolles Nebenprodukt der Nickelgruben. Es ist möglich, daß geologisch verwandte Lagerstätten des Nickels und Kupfers mit sulfidischen Erzen ebenfalls Platinmetalle führen.

Es ergibt damit die moderne geochemische Betrachtungsweise im Verein mit der physikalisch-chemisch orientierten Lagerstättenforschung, daß beträchtliche Lager von Platinerzen gebunden sind an stark basische Gesteine, die hervorgegangen sind aus magmatischer Spaltung unter beobachteter Hinterlassung saurer. In diesen sind die Platinmetalle gediegen oder in Verbindung mit Chromit enthalten, wenn das Lager als Frühkristallisation eines reinen Gesteinsmagmas zu betrachten ist. Stellt das Lager eine Anhäufung chalkophiler Reste in Erstkristallisationen von Silicaten vor, so finden sich die Platinmetalle verborgen vor in den mit ihnen kristallochemisch verwandten Sulfiden und Arseniden des Nickels, Kupfers oder Eisens. Von geochemischem Standpunkt interessant, jedoch ohne Belang für die Ausbeutung von Lagerstätten ist das Vorkommen der Platinmetalle in Mineralien der Restkristallisationen, worauf Lunde verweist und was darauf deutet, daß die kristallochemischen Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den verschiedenen Elementen imstande sein können, die geringen Spuren von Platin usw. in einer späteren Kristallisationsperiode nochmals in einzelnen Mineralien anzureichern, womit die Beobachtung von W. und I. Noddack in Übereinstimmung steht, die in norwegischem Columbit auf 1 g Columbit 0,1–1,0  $\cdot 10^{-6}$  g Platin gefunden haben.

Die Geochemie der Platinmetalle zeigt zusammenfassend demnach die Abhängigkeit der Ausbildung nutzbarer Lagerstätten von kristallochemischer Verwandtschaft zwischen Erz und Gestein und von bestimmten physikalisch-chemischen Bedingungen, die sich aus der Zugehörigkeit der einzelnen Elemente zu bestimmten Schalen der Erde ergeben. [A. 55.]

## Über die Herstellung und einige Eigenschaften von reinem metallischen Silicium.

Von Dipl.-Ing. RUDOLF HÖBLING, Berlin.

(Eingeg. 14. Februar 1927.)

Bei folgenden Versuchen wurde ein in der Glühlampenindustrie lange bekanntes Verfahren, Metalle aus ihren flüchtigen Chloriden abzuscheiden, benutzt. Erst kürzlich hat wieder Koref nach dieser Methode Wolframeinkristalle hergestellt<sup>1)</sup>.

1. Das an der zitierten Stelle beschriebene Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß über einen in der Achse einer Gläsröhre ausgespannten, glühenden, elektrisch geheizten Metallfaden ein mit dem zu zersetzenden Chloriddampf beladener Wasserstoffstrom geleitet wird, wobei die Zersetzung zur Metallabscheidung am Faden und Chlorwasserstoffgasbildung führt; letzteres wird vom strömenden Wasserstoff fortgeführt.

Zu Beginn der Versuche wurde Bombenwasserstoff und gewöhnliches Kahlbaum'sches Siliciumtetrachlorid verwendet, dessen Dampfdruck bei Zimmertemperatur genügend groß ist, um darüberstreichenden Wasserstoff reichlich damit zu beladen. Nachdem die ersten günstigen Bedingungen zur Siliciumabscheidung ermittelt waren, wie Vermeidung von Hähnen, optimale Anwachstemperatur, Gasströmungsgeschwindigkeit usw.,

zeigten die chemischen Analysen (s. § 2), daß die Reaktion nach der Gleichung  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$  gegen geringe Verunreinigungen viel empfindlicher ist als etwa die Reduktion des Wolframhexachlorids. Nachdem reinstes Kahlbaum'sches Siliciumtetrachlorid verwendet wurde, die Apparatur von der Wasserstoffbombe angefangen nur noch aus miteinander verschmolzenen Glasteilen bestand, konnten Verunreinigungen nur mehr durch den Wasserstoff in die Apparatur gelangen. Wie eingehende Analysen erkennen lassen, schwankten die Verunreinigungen des Rohwasserstoffs in den einzelnen Bomben zwischen hundertstel und ganzen Prozenten. Es wurde nun eine besondere Reinigungsapparatur zwischen Bombe und Bewachsröhre geschaltet. Der Stickstoff aber ließ sich auf keine Weise völlig entfernen, auch nicht, wie in der Literatur behauptet wird, durch Absorption an mit flüssigem Stickstoff gekühlter Kokosnusskohle<sup>2)</sup>.

Es wurde daher ein anderer Weg beschritten und der Wasserstoff aus Zink und Salzsäure hergestellt. Unter den verschiedenen Möglichkeiten schien dieses Verfahren am geeignetesten. Als Grundlage diente eine von

<sup>1)</sup> Koref, Ztschr. Elektrochem. 28, 511 [1922].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 345 [1925].