

Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang S. 249—272

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11

10. März 1928, Nr. 10

VORLÄUFIGES PROGRAMM

ZUR

41. HAUPTVERSAMMLUNG IN DRESDEN

VOM 29. MAI BIS 3. JUNI 1928

DIENSTAG, den 29. Mai 1928

15 Uhr Vorstandssitzung im Hotel Bristol, Bismarckplatz.

MITTWOCH, den 30. Mai 1928

vormittags und nachmittags Industrie-Besichtigungen in Dresden und Umgebung.

15 Uhr Vorstandsratssitzung im Hotel Bristol.

20 Uhr Begrüßungsbend im Städtischen Ausstellungspalast, Stübelallee.

DONNERSTAG, den 31. Mai 1928

9 Uhr 1. Mitgliederversammlung (Ehrungen) und 1. Allgemeine Sitzung im Lichtspielhaus „Capitol“, Prager Straße. Vorträge: 1. Geh. Hofrat Prof. Dr. Fritz Foerster, Dresden: „Die Entwicklung der Vorstellungen über die Natur der Elektrolyte.“ 2. Dr. Alwin Mittasch, Direktor der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen: „Eisencarbonyl und Carbonyleisen.“

15 Uhr Fachgruppensitzungen in der Neuen Technischen Hochschule. Abends Theaterbesuch.

9 Uhr} 15 Uhr} Fachgruppensitzungen in der Neuen Technischen Hochschule.

20 Uhr Bierabend im Städtischen Ausstellungspalast.

FREITAG, den 1. Juni 1928

9 Uhr 2. Allgemeine Sitzung im „Capitol“. Vorträge: Systematische chemische Technologie: 1. Direktor Dr. Max Buchner, Hannover: „Verfahrensweisen“. 2. Prof. Dr. H. Frank, Berlin: „Die Apparaturen.“ Dann: 2. Mitgliederversammlung.

15 Uhr Fachgruppensitzungen. Filmvorführung der „Achema V 1927 in Essen.“

SONNABEND, den 2. Juni 1928

Ausflüge in die Sächsische Schweiz.

SONNTAG, den 3. Juni 1928

Nachdem in Essen aus örtlichen Gründen die Hauptversammlung durch zahlreiche Besichtigungen und gesellschaftliche Veranstaltungen einen besonderen Charakter erhalten hatte, wird in Dresden wieder wie in früheren Jahren der Hauptwert auf die Arbeit in den Fachgruppensitzungen gelegt. Für diese ist infolgedessen der Zeitraum von zwei vollen Tagen eingeräumt worden.

Das ausführliche Programm wird in einigen Wochen an gleicher Stelle abgedruckt werden. Gleichzeitig liegen dann auch die Vordrucke für Anmeldung und Einzahlung des Teilnehmerbeitrages bei. Vorherige Anmeldung ist zwecklos.

Prof. Dr. A. Lottermoser
als Vorsitzender des Ortsausschusses.

Neuere Forschungen in der Geochemie.

Von Dr. ERICH HERLINGER, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 24. Januar 1928.)

Einleitung. — Schalenaufbau der Erde. — Verteilungsgesetze der Elemente. — Relative Verteilung über die Erdschichten. — Absolute Häufigkeit der Elemente. — Energiehaushalt der Erde.

Im vergangenen Jahre berichtete Herr Prof. Hennrich an dieser Stelle über die neueren Ansichten über den chemischen Aufbau unseres Gestirns¹⁾. In der Zwischenzeit ist vornehmlich durch die Arbeiten von V. M. Goldschmidt in Oslo ein wesentlicher Fortschritt in den Erkenntnissen der Geochemie eingetreten, über den im nachfolgenden Bericht erstattet werden soll. Dieser Fortschritt liegt weniger in wesentlich neuen Entdeckungen als darin, daß die Forschungsprobleme in ihrem Zusammenhang klar erkennbar geworden sind.

Die geochemische Forschung der letzten Jahre beschäftigt sich im wesentlichen mit zwei Grundproblemen.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 40 [1927] 851—857. Siehe auch: Lehrbuch der Geophysik von B. Gutenberg oder den Abschnitt von Sieberg im Bd. 1 des Lehrbuches der Geologie von W. Salomon.

Das eine ihrer Fragengebiete, das etwa „Stoffwanderung im Erdball im Laufe geologischer Zeiten“ oder „Stoffwechsel der Erde“ betitelt werden kann, hat schon in weitem Umfang eine Bearbeitung gefunden. Infolgedessen sind seit längerem Vorstellungen über die einzelnen Zusammenhänge entwickelt worden, so daß in der letzten Zeit nichts wesentlich Neues bekanntgeworden ist. Im nachstehenden Bericht wird über dieses Kapitel der Geochemie nichts gesagt werden müssen.

Das zweite Kapitel kann man vielleicht am besten durch den Titel „Die Verteilung der Elemente über die Erde“ kennzeichnen. Dieses Fragengebiet hat eine vollständige Wandlung der Anschauungen erfahren.

Ein drittes Kapitel beginnt sich aufzutun, das die Fragen des Energiehaushaltes der Erde behandelt. In der letzten Periode geochemischer Forschung sind hierüber interessante Hypothesen veröffentlicht worden.

Die Verteilung der Elemente ist in zweifacher Hinsicht ein interessantes Problem. Zunächst ist es wichtig, etwas über die absolute Häufigkeit der Grundstoffe auf unserem Planeten zu erfahren, und dann wäre es wertvoll, zu wissen, wie sich die einzelnen Elemente über die einzelnen Schichten der Erde verteilen.

Die Ermittlung der absoluten Häufigkeit der Elemente ist im wesentlichen an Schlüsse geknüpft, die aus deren Verteilung über die Erdzonen gezogen werden können. Infolgedessen sind die geochemischen Betrachtungen zunächst auf die Untersuchung der elementaren Verteilung über die Erdschichten zu richten.

Der Aufbau der Erde aus mehreren chemisch ganz verschiedenen Zonen muß infolge verschiedener Beobachtungen angenommen werden. Wie in dem zitierten früheren Bericht bereits ausführlich dargestellt wurde, folgt aus den Seismogrammen großer Erdbeben, daß die Erde aus einem Kern und zwei diesen umgebenden Schalen besteht. Zwischen beiden Schalen und dem Kern müssen beträchtliche Unterschiede in der Dichte des Materials bestehen (Kern ungefähr 8—9, innere Schale 5—6, äußere Schale 3). Die Dichtenunterschiede zeigen aber eine Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung dieser Zonen an.

Eine feinere Analyse des Erdinnern kann man im Gebiet der obersten 200 km der Erdkruste noch vornehmen durch das Studium der Lotstörungen³⁾, die von der Verteilung der verschiedenen Massen unterschiedlicher Dichte herrühren. Diese Lotstörungen führen zu der wohl jetzt allgemein angenommenen Ansicht, daß die einzelnen Kontinente auf Massen größerer Dichte schwimmen. Die oberste Erdzone besteht demnach aus zwei verschiedenen Körpern. — Man weiß ungefähr Bescheid über die Dichte und chemische Zusammensetzung beider Zonen. Die Kontinente können ja durch die direkte Analyse der Oberflächengesteine untersucht werden. Aus geologischen Überlegungen folgt, daß auf diese Weise etwa 16 km der obersten Erdschicht zugänglich sind. Aus anderen geologischen Erwägungen heraus ergibt sich, daß der Meeresboden in der Tat aus demselben Gestein zusammengesetzt ist, das die Unterlage der Kontinente bildet. In Tab. 1 sind die entsprechenden Daten wiedergegeben.

Tabelle 1. Tiefe der Kontinente nach J. Joly:

mittlere Dichte der Kontinente 2,7
mittlere Erhebung der Kontinente über der Basaltschicht 3,42 km
mittlere Dichte der Basaltschicht 3,0, somit 12,5% größer.

Nach dem Prinzip von Archimedes:

Tiefe der Kontinente mit Korrekturen ca.	20 km max. 35 km min. 16 km
---	-----------------------------------

Eine Untersuchung der geologischen Verhältnisse und der Schwereabweichungen führt ferner zu der Anschauung, daß die Kontinente praktisch im Gleichgewicht mit ihrer Unterlage sind. Sie schwimmen auf ihr im stabilen Gleichgewicht, wobei alle größeren Störungen ausgeglichen sind. Die kleineren Schönhheitsfehler gleichen die Kontinente durch Aufsteigen oder Einsinken an den betreffenden Stellen aus. Man spricht von einem „isostatischen“ Gleichgewicht der Kontinente. — Wenn nun hier von einem Schwimmen ganzer Erdteile

³⁾ Siehe: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 4, S. 30—69.

gesprochen wird, so ist das nur geologisch gemeint. In geologischen Zeiten findet ein Wandern statt, ebenso ein Aufstieg oder Einsinken. Aber im üblichen physikalischen Sinn ist zur Zeit eine jede Zone der Erde fest, also auch die Unterlage der Kontinente. Es ist dies aus der Dauer der Gezeiten zu erschließen⁴⁾). Wäre im Erdinnern und insbesondere im Gebiete der kontinentalen Grundmasse Flüssigkeit vorhanden, so würden die Dauer der Gezeiten sowohl wie der Tidenhub vollkommen anders.

Zusammenfassung ergibt also die physikalische Untersuchung des Erdinnern das Bild eines Körpers, der aus mehreren konzentrischen Schalen wesentlich verschiedener Dichte aufgebaut ist. Die äußere Zone an der Erdoberfläche besteht aus zwei Anteilen verschiedener Dichte, den Kontinenten und der kontinentalen Grundmasse.

Das physikalische Reagens, das die Unterscheidung mehrerer Zonen möglich macht, war ihre Dichte. Dasselbe Mittel kann mit herangezogen werden zur Aufklärung des Chemismus der einzelnen Zonen.

Die chemische Erforschung der obersten Schicht kann durch zahlreiche Analysen noch direkt vorgenommen werden, ebenso die der kontinentalen Grundzone. F. Clarke und H. S. Washington haben sich mit ihren Mitarbeitern in jahrzehntelanger Arbeit dieser Frage gewidmet⁵⁾). Sie konnten dabei auch die Verteilung der wesentlichsten Mineralien in diesen Zonen feststellen. Man muß zur Würdigung ihrer Analysergebnisse nun überlegen, daß der tiefere Teil der Grundmasse bereits unter solchem Druck steht und solchen Temperaturen ausgesetzt ist, daß die Modifikationen der einzelnen Mineralien und Gesteine den geänderten physikochemischen Bedingungen angepaßt werden müssen. Aus der experimentellen physikalisch-chemischen Petrographie⁶⁾ und der Geologie weiß man aber ungefähr Bescheid über die Tiefengesteine, denen die Gesteine der oberen Partie der Grundmasse Platz zu machen haben. H. S. Washington konnte infolgedessen auch Aussagen machen über die Gesteine am Grunde dieser Zone. Die gesamte Zone ist charakterisiert durch das Überwiegen an Silicaten, die zum größten Teil diese Schicht ausmachen. Man kann also diese Zone zweckmäßig die Silicatschicht der Erde nennen. Charakteristisch für die Kontinente ist deren Gehalt an Graniten, für die obere Partie der Grundmasse, auf der die kontinentalen Schollen schwimmen, deren Basaltgehalt und für die untere Partie das Hervortreten des Gesteins Peridotit. Infolgedessen bezeichnet H. S. Washington⁷⁾ diese Zonen als granitische, basaltische und peridotitische Schicht. In Tab. 2a ist deren Zusammensetzung nach der Anschauung von Washington wiedergegeben.

Die anderen Partien der Erde können in ihrer chemischen Zusammensetzung nur indirekt untersucht werden, aber die Untersuchungswege führen trotz ihrer großen Verschiedenheit zu ungefähr dem gleichen Resultat.

Zunächst kann man aus der Zusammensetzung der Meteoriten (l. c.) Rückschlüsse auf den Bau der Erde ziehen, da diese Überreste sein müssen von Planeten ganz ähnlicher chemischer Struktur. Die Meteoritenanalyse führt nun in bester

³⁾ Siehe: J. Joly, *The Surface-History of the Earth*, Oxford 1925.
⁴⁾ H. S. Washington, *The Chemical Composition of the Earth*. Amer. Journ. Science [SILLIMAN] 8, [1925] 351—378; F. Clarke, *Data of geochemistry* 4th ed. 1920.

⁵⁾ Siehe etwa *Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie* von Boeke-Eitel, Leipzig 1923.

⁶⁾ H. S. Washington, *The Chemical Composition of the Earth*. Amer. Journ. Science [SILLIMAN] 8, [1925] 351—378; H. S. Washington, *La costituzione della Terra, Extrait du Bulletin Volcanologique*, Nr. 5 u. 6 1925. Nr. 5 u. 6 1925.

Übereinstimmung mit den Dichtemessungen der Erdzonen zu der Auffassung, daß der eigentliche Erdkern in der Hauptsache von Legierungen des Eisens und Nickels gebildet wird. Zwischen diesem Kern und der Silicatzone der Erde befindet

Tabelle 2a.
Zusammensetzung der Erde nach H. S. Washington.
(in Prozenten der Massen).

	Zentralkern	Lithosphorische Zone	Ferrosporische Zone	Peridotitische Zone	Basaltische Zone	Granitische Zone	Ganze Erde
Fe(met.)	90,67	45,34	12,18	1,18	—	—	31,82
Ni(met.)	8,50	4,25	1,57 ¹⁾	0,33	—	—	3,16
Co(met.)	0,59	0,30	0,07	0,04	—	—	0,23
O	—	21,11	37,10	42,05	44,24	46,59	27,71
Si	—	9,35	18,34	23,00	23,24	27,72	14,53
Al	—	—	1,55	3,26	8,46	8,13	1,79
Fe (sil.)	6,18	10,37	12,33	8,86	5,01	7,94 ³⁾	—
Mg	13,36	13,88	10,91	3,78	2,09	8,69	—
Ca	—	1,72	5,09	6,51	3,63	2,52	—
Na	—	0,65	0,50	2,35	2,85	0,39	—
K	—	0,14	0,22	1,28	2,60	0,14	—
Ti	—	—	—	0,83	0,63	0,02	—
Cr	—	0,34	0,31	— ²⁾	0,04	0,20	—
Mn	—	—	0,18	0,25	0,10	0,07	—
S	0,04	0,01	1,82	0,54	— ²⁾	0,05	0,64
P	0,17	0,09	0,12	0,06	0,20	0,13	0,11
C	0,03	0,01	0,15	—	—	0,09	0,04
Rest	—	—	—	—	0,34	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

¹⁾ Eingerechnet den Nickelgehalt aus NiO.

²⁾ Wahrscheinlich ungefähr 0,10.

³⁾ Totaler Eisengehalt 39,76.

sich eine Schicht, über deren Zusammensetzung man sich zurzeit noch nicht völlig einig ist. Nach H. S. Washington z. B. ist diese Zone in gewissem Sinne eine Übergangszone, die in der Hauptsache aus Schwermetalloxyden besteht, an der Grenze zum Kern reich an Metallen, an der Silicatzone reich an Silicaten ist. Dementsprechend unterteilt er dieses Gebiet in eine lithosphorische Zone, die an den Kern anschließt, und in eine ferrosporische Zone, die an die Silicatzone angrenzt. V. M. Goldschmidt wendet wohl nicht mit Unrecht ein, daß die Meteoriten auf ihrem Wege zur Erde extreme Temperaturen ausgesetzt sind, so daß ein Sulfidgehalt der entsprechenden Meteore nicht mehr recht nachzuweisen ist (l. c.).

V. M. Goldschmidt hatte ungefähr gleichzeitig mit G. Tammann (l. c.) den Einfall gehabt, die Erde mit einem ungeheuren Hochofen zu vergleichen⁷⁾. Irgendwann war jeder Teil der Erde einmal schmelzflüssig, und so wie bei einer Hochofenschmelze eine Phasenänderung in metallischer Grundschicht, sulfidisch-oxydischer Zwischenzone und silicatischer Decke erfolgt, müßte demnach die Erde sich aus dem hypothetischen Urmagma einmal in einen metallischen Erdkern, sulfidisch-oxydische Zwischenzone und silicatische Decke getrennt haben. Aus physikalisch-chemischen Überlegungen folgert dann V. M. Goldschmidt, daß die Verfestigung der Silicatzone in mehreren Etappen erfolgt ist mit dem wesentlichen Resultat, daß die tiefere Silicatschicht hauptsächlich dem Eklogitgestein entspricht, die obere hingegen einem granitischen Magma. Er ist damit in der Hauptsache in bester Übereinstimmung mit Forschungen des Finnen P. Eskola, der zum ersten Male

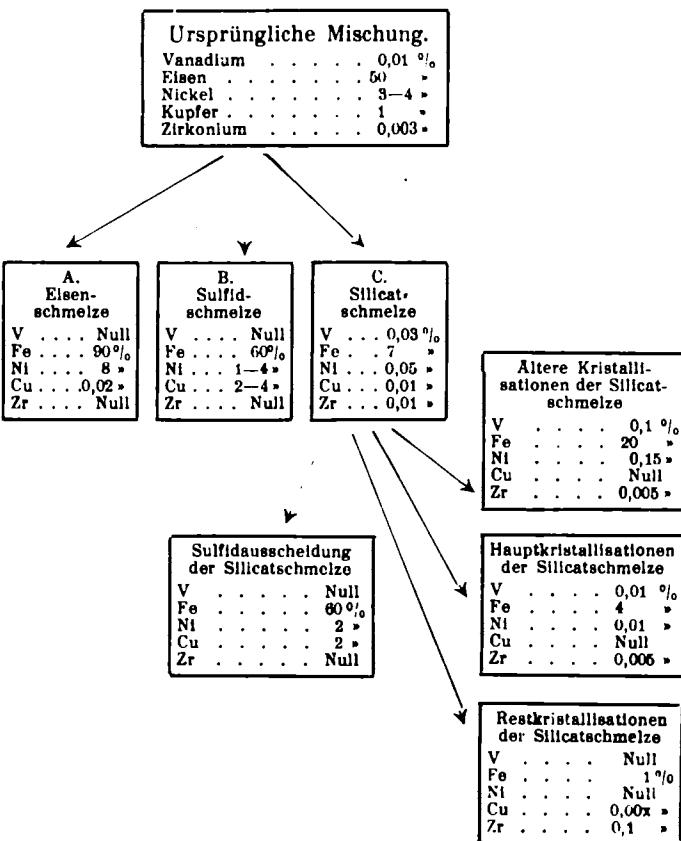
von dieser „Eklogithülle“ der Erde sprach. Der Unterschied zwischen der Ansicht von V. M. Goldschmidt und der von H. S. Washington ist nur beträchtlich in der Auffassung der Zone zwischen Kern und Silicathülle als Sulfid-Oxydzone, während der letztere den Sulfidgehalt als nicht besonders groß annimmt. In neuerer Zeit nähern sich jedoch die beiden Ansichten sehr stark an, indem der eine nunmehr den Oxydgehalt mehr hervorkehrt und der andere ebenfalls Konzessionen macht. Die Angaben Washingtons über die Zusammensetzung der Silicathülle und deren Mineralbestand sind sehr beeinflußt von der Analyse der Meteoriten. V. M. Goldschmidts Annahmen beruhen indessen auf einer sorgfältigen Vergleichung mit dem Hochofenprozeß unter den mannigfältigsten Bedingungen. Seine Kristallisationsfolgen bei der Verfestigung der Silicathülle beruhen auf physikalisch-chemischen Studien und sind gestützt einsteils ebenfalls auf das Material der Meteoritenkunde

Tabelle 2b.
Volumen und Massen der Erdschichten nach H. S. Washington.

	Dicke in km	Volumen x 10 ¹⁰ km ³	Dichte	Masse x 10 ²¹ t	Masse in Prozent der Erdmasse
Zentralkern	3400 ¹⁾	0,1646	10,0	1,646	27,30
Lithosphorische Schicht .	700	0,0641	8,0	0,513	8,51
Ferrosporische Schicht .	700	0,2345	5,8	2,360	22,55
Peridotitische Schicht .	1540	0,6043	4,0	2,417	40,08
Basaltische Schicht .	40	0,0203	3,2	0,065	1,08
Granitische Schicht .	30	0,0102	2,8	0,029	0,48
Ganze Erde	6400	1,0980	5,49	6,030	100,00

¹⁾ Radius.

Tabelle 3.
Aufbau der Erde nach V. M. Goldschmidt.



und dann auf zahlreiche geologische Untersuchungen. In den Tabellen 2 und 3 ist das Ergebnis der Überlegungen dieser beiden Forscher über die Verteilung der Elemente in der Erde

⁷⁾ V. M. Goldschmidt, Der Stoffwechsel der Erde, Kristiania 1922, V. M. Goldschmidt, Ztschr. Elektrochem. 28, [1922] 411.

wiedergegeben. Zum Vergleich der Zusammensetzung unseres Planeten mit anderen Himmelsgebilden diene Tab. 4a und 4b. Danach ist die Erde als der Planet des Eisens anzusehen.

Tabelle 4a.
Reihenfolge der Häufigkeit der Elemente nach
H. S. Washington (loc. cit.).

I Sonnen- atmosphäre	II Gesamte Erde	III Erd- kruste
1. Ca	1. Fe	1. O
2. Fe	2. O	2. Si
3. H	3. Si	3. Al
4. Na	4. Mg	4. Fe
5. Ni	5. Ni	5. Ca
6. Mg	6. Ca	6. Na
7. Co	7. Al	7. K
8. Si	8. S	8. Mg
9. Al	9. Na	9. Ti
10. Ti	10. Co	10. P
11. Cr	11. Cr	11. H
12. Sr	12. K	12. Mn
13. Mn	13. P	13. S
14. V	14. Mn	14. Ba
15. Ba	15. C	15. Cl
16. C	16. Ti	16. Cr

Nach der Ausbildung dieser Vorstellungen über die Verteilung der Elemente über die Erde mußte man sich die Frage vorlegen, wie kommt diese Verteilung zustande? Während noch zur Zeit des zitierten Berichtes von F. Henrich lediglich unsichere Hypothesen über dieses Thema geäußert werden, ist es in der Zwischenzeit V. M. Goldschmidt gelungen, einen Weg zur Aufklärung dieser Frage zu finden. Seine Überlegungen gehen ungefähr den folgenden Weg⁸⁾:

Im wesentlichen ist jede der einzelnen Erdzonen durch das überragende Überwiegen eines Elementes oder einer Elementgruppe charakterisiert. So überwiegen im Erdkern das Eisen, in der Zwischenzone die Oxyde und Sulfide des Eisens und verwandter Schwermetalle, in der Silicatdecke die Verbindungen der Kieselssäure. In allen Schichten sind also die physikochemischen Verhältnisse praktisch ausschließlich nur von den Eigenschaften dieser „Leitstoffe“ abhängig. Diese liegen aber kristallisiert vor. Will also ein anderes Element in einer bestimmten Zone angereichert sein, so muß es sich an den Kristallbau dieser Leitelemente anpassen.

Mit diesem Gedankengang war nun ohne weiteres der Weg vorgezeichnet, den die neuere Geochemie unter Goldschmidts Führung gehen mußte. Aus einem ungeheuren Material röntgenographischer Strukturbestimmungen konnte er empirisch Schlüsse ziehen auf die kristallochemischen Grundgesetze.

Zunächst konnte er unmittelbare Isomorphiebeziehungen zwischen den Kristallen der Elemente in den verschiedenen Zonen genauer erforschen. Nach den kristallochemischen Forschungen von H. G. Grimm⁹⁾ ist hierfür neben ungefährer Übereinstimmung der Ionen- bzw. Atomradien auch eine Übereinstimmung des Ionentypes erforderlich. Goldschmidt konnte bei seinen Untersuchungen diesen Befund bestätigen. A. Johnsen¹⁰⁾

schloß aus Verwachsungerscheinungen und Vergleich isomorpher Substanzen, daß die Atomradienunterschiede bei isomorpher Vertretung maximal ungefähr 15% des kleineren Radius sein dürfen. Auch dies konnte V. M. Goldschmidt bestätigen. Seine Ergebnisse griffen indessen noch weit über das bisher Bekannte in der Kristallochemie hinaus. Eine ausgesprochene Isomorphie zwischen zwei kristallisierten Substanzen ist ja nicht so häufig, als daß er nur durch Isomorphiestudien das geochemische Verhalten der Elemente hätte deuten können.

Die Isomorphieverhältnisse sind abhängig vom Radius der einzelnen Bausteine und ihrem Ionentyp. Goldschmidt untersucht nun, ob dieser Bausteinradius wirklich eine letzte Invariante ist oder ob nicht auch er Funktion anderer Größen ist. V. M. Goldschmidt hat nun aus seinen Röntgenstrukturen den Schluß ziehen müssen, daß die Atomradien selbst

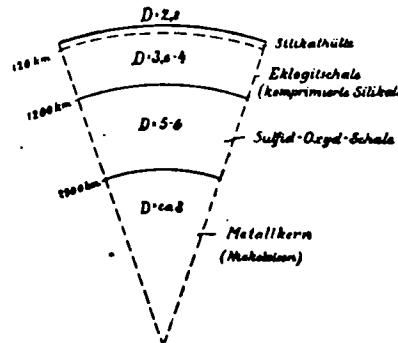


Abb. 1.
Querschnittsdiagramm der Erde nach V. M. Goldschmidt.

wieder funktional abhängig sind vom Gittertyp (l. c.). Er hat dies den Valenzeigenschaften der einzelnen Gittertypen zugeschrieben. Er nimmt an, daß ein Gittertyp, etwa der Zinkblendetyp, von homöoparen Verbindungen bevorzugt wird, während ein anderer, wie der Kochsalz- oder Caesiumchloridtyp, charakteristisch sein soll für heteropolare Verbindungen. Hierüber wird wohl noch nicht das letzte Wort gesprochen sein. Aber auf jeden Fall lassen sich die Radien des gleichen Elementes in Zinkblende- und in Kochsalzstrukturen nicht vergleichen. Sie sind wesentlich verschieden voneinander. Die Gittertypen sind nach Goldschmidt „inkommensurabel“ zueinander. Dagegen sind die Radien in Kochsalz- und Caesiumchloridstrukturen vergleichbar, die Gitter also kommensurabel.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen bemüht sich Goldschmidt, die Zusammengehörigkeitsverhältnisse der Gittertypen aufzuklären. Je nach deren Verwandtschaft zu Strukturen der Leitstoffe der Zonen ist anzunehmen, daß die einzelnen selteneren Grundstoffe im kristallisierten Zustand in die betreffenden Schichten sich anzureichern vermögen. Diese Anreicherung kann nun in der Weise vor sich gehen, daß geringe Mengen — höchstens einige Prozente — eines Grundstoffes in das Gitter einer der häufiger vertretenen Kristallgebilde, im Notfall unter Deformation des gesamten Gebildes, aufgenommen werden können. Man muß also bei eingehenderen Betrachtungen einerseits die möglichen Deformationen der einzelnen Gitter und andererseits auch die Deformationseigenschaften der einzelnen Bausteine, sowohl die passiven — also nach M. Born¹¹⁾ die Polarisierbarkeit — als auch die aktiven — somit die Polari-

⁸⁾ V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze I-VIII, Oslo, Schriften der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Akademie, in Kommission bei Jakob Dybwad — Text deutsch!

⁹⁾ Siehe Handbuch der Physik XXII (Springer).

¹⁰⁾ Siehe V. Goldschmidt-Festschrift 1928, Aufsatz C. Gottfried u. E. Herlinger.

sierungswirkung —, in Betracht ziehen. Polarisierbarkeit und Polarisierungswirkung haben bereits K. Fajans⁸⁾ mit seinen Schülern, Wasastjerna⁹⁾ u. a. studiert. Goldschmidt verwendet dies, um aus den Polymorphieverhältnissen und dem Vergleich der Strukturen bei Substitution durch chemisch nahe verwandte Elemente Rückschlüsse zu ziehen auf die morphotropischen Beziehungen zwischen den Elementen und den Gittertypen. Mit anderen Worten, er studiert, bis zu welchem Grad ein bestimmtes Gitter aufnahmefähig ist für Fremdsubstanzen, ohne sich zu deformieren, bis zu welchem Grade es deformierbar ist und in welche Gittertypen es dann übergehen kann.

Damit kann aber V. M. Goldschmidt an die Untersuchung herangehen, bis zu welchem Umfang seltenere Grundstoffe direkt in die Gitter der Substanzen der Leitstoffe eingebaut werden können. Dies wird naturgemäß, da ja die Gitter nicht deformiert sein sollen, dazu führen, daß manche Vorkommen seltener Elemente übersehen werden, weil ihr Gehalt neben der Anhäufung der eigentlichen gitterbildenden Stoffe gering ist. (Diese Verdeckung eines Vorkommens durch isomorphe Vertretung bzw. Einbau in ein Gitter ohne äußere Kennzeichen nennt V. M. Goldschmidt „Tarnung“.) Weiterhin kann jetzt V. M. Goldschmidt sich mit dem Problem der elementaren Verteilung in den einzelnen Zonen überhaupt beschäftigen, da die einzelnen Kristallstrukturen einer Zone in engerer morphotropischer Verwandtschaft stehen müssen, weil sie alle irgendwie als deformierte oder verwandte Strukturen der Leitmineralien deutbar sein sollen. Diese morphotropischen Beziehungen untersucht Goldschmidt, indem er die Röntgenstrukturen vergleicht.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß durch die Arbeiten von V. M. Goldschmidt und seinen Mitarbeitern¹⁰⁾ in den letzten Jahren in weitem Umfang ein Einblick in die theoretischen Grundlagen der Verteilung der einzelnen Elemente über die verschiedenen Zonen der Erde gewonnen worden ist. Als Stichwort kann man vielleicht diese Abhängigkeitsbeziehungen am besten dadurch charakterisieren, wenn man sagt, daß immer dann ein Element in einer bestimmten Erdzone auftritt, wenn es selbst oder seine Verbindungen in morphotropisch nahe verwandten Gittern zu den Leitmineralien zu kristallisieren vermögen.

Tabelle 4b.

Mengen der Elemente in Atomprozenten nach A. v. Antropoff. (Das Vorkommen der Elemente usw. Sitzungsber. naturhist. Ver. d. preuß. Rheinlande u. Westfalens, Bonn 1926).

Element	Sternatmosphäre	Erdkruste	Ganze Erde	Silicatmeteorite
Si	5,7	16,2	9,58	11,2
Na	5,7	2,02	0,97	0,6
Mg	4,2	0,42	3,38	2,8
Al	3,6	4,95	2,66	1,1
C	3,6	0,21		
Ca	2,9	1,50	1,08	0,56
Fe	2,5	1,48	46,37	5,92
Zn	0,57	0,0011		
Ti	0,43	0,241	0,12	
Mn	0,38	0,035	0,06	
Cr	0,29	0,021	0,05	0,29
K	0,11	1,088	0,38	0,10
V	0,05	0,0133		
Sr	0,002	0,0065		
Ba	0,005	0,0098		
Li	0,0000	0,0829		

Aus den Verteilungskoeffizienten, wie sie aus den Vergleichen mit dem Hochofenprozeß und Mineralanalysen der den verschiedenen Zonen eigenen Mineralien folgen, kann man Anhaltspunkte gewinnen für eine Schätzung der absoluten Häufigkeit der Elemente auf der Erde. Eine solche Schätzung ist in Tab. 4 mitgeteilt. Interessant ist, daß eine nähere Untersuchung zeigt, daß die Elemente mit ungerader Ordnungszahl wesentlich seltener sind als ihre geradzahligen Vorf- und Nachläufer¹¹⁾. Nun sind diese Schätzungen schon deswegen oft nicht recht vergleichbar, weil die Lagerstätten dieser Elemente zumeist ganz verschiedenen Erdzonen zugehören. Aber bei den seltenen Erden ist dies sicher nicht der Fall. Diese kommen, geradzahlig und ungeradzahlig, stets zusammen vor. Bei diesen läßt sich also der hier vermutete Zusammenhang studieren. Dies ist wiederum von V. M. Goldschmidt ausgeführt worden. In Abb. 2 ist das Ergebnis seiner auf quantitativ

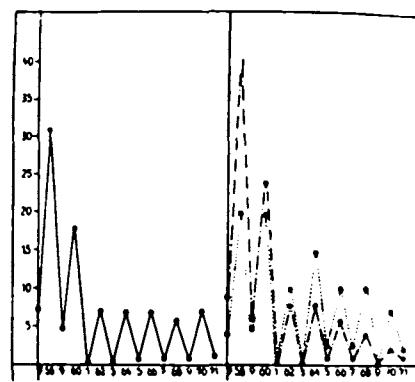


Abb. 2.

Tabelle zu Abb. 2.
Die Mengenverhältnisse der seltenen Erden nach V. M. Goldschmidt (Geochemische Verteilungsgesetze III).

1. Mengenverhältnis eines Cerotypemineralbestandes.
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Cp 9 40 6 21 0,0 8 0 8 1 6 12 4 0 22 12
2. Mengenverhältnis eines Yttertypemineralbestandes.
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Cp 4 20 5 20 0,0 10 0 15 2 10 22 10 0 12 7 22
3. Durchschnittliches Mengenverhältnis der seltenen Erden (Y = 100).
Name La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Cp Ordnungszahl 67 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 75 Atommenge 7 31 5 18 0,0-0,12 7 0,1-0,32 7 1 7 12 6 1 7 1,1

röntgenspektroskopischem Wege vorgenommenen Analysen wiedergegeben. Man sieht, daß zum mindesten bei den seltenen Erden die Regel genau erfüllt wird. Gedeutet wird diese Erscheinung als Folge der verschiedenen Stabilität der Atomkerne von gerader und ungerader Ordnungszahl¹²⁾. V. M. Goldschmidt hat diese Zusammenhänge ungefähr folgendermaßen zusammenfassend formuliert: Der Bau der Atomkerne ist maßgebend für die absolute Häufigkeit eines Elements, der Bau der Elektronenhülle für das Vorkommen in einer bestimmten Erdschicht.

Für die Erhaltung des Verteilungsgleichgewichtes ist naturgemäß in erster Linie die Energieverteilung der Erde verantwortlich. Dies läuft für die Geochemie auf die Frage nach den Ursachen der Wärmeproduktion der Erde hinaus. Hier haben die Anschauungen sich in den letzten Jahren ebenfalls wesentlich geändert.

F. Henrich ist seinerzeit bereits auf die interessanten Überlegungen von Jeffrey näher eingegangen. Bei der Wichtigkeit dieses Themas seien die wesentlichsten Ergebnisse unter Berücksichtigung der neuesten Forschungen nochmals wiedergegeben.

In der Zwischenzeit seit jenem Bericht steht jetzt als gesichert fest, daß die uns bekannten radioaktiven Substanzen nur in der obersten Erdschicht angesammelt sein können¹¹⁾). Ebenso erscheint es als sicher, daß der gegenwärtige Temperaturzustand der Erde nur auf Grund des Vorhandenseins der radioaktiven Elemente zu deuten ist.

Aus der kristallochemischen Verwandtschaft zwischen den Mineralien der radioaktiven Elementen mit den verschiedenen Leitmineralien kann man schließen, daß der größte Teil aller radioaktiven Elemente in den obersten 200 km der Erdrinde aufgespeichert ist. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, sind die

Tabelle 5.
Uran-, Radium- und Thoriumgehalt einiger Gesteinsarten
nach O. Hahn.

	Auf 1 g Substanz		
	Gehalt an Ra in g	Gehalt an U in g	Gehalt an Th in g
Eruptivgesteine			
Saure Gesteine (Granit u. a.)	2,9 · 10 ⁻¹²	8,7 · 10 ⁻¹²	29 · 10 ⁻¹²
Zwischenformen (Syenit, Porphy, Trachyt)	2,0 · 10 ⁻¹²	6 · 10 ⁻¹²	17 · 10 ⁻¹²
Basische Gesteine (Basalt, Diabas, Gabbro)	1,0 · 10 ⁻¹²	3 · 10 ⁻¹²	5 · 10 ⁻¹²
Sedimentärgesteine			
Tone	1,5 · 10 ⁻¹²	4,5 · 10 ⁻¹²	11 · 10 ⁻¹²
Sandsteine	1,4 · 10 ⁻¹²	4,2 · 10 ⁻¹²	5 · 10 ⁻¹²
Kalk (und Dolomit)	0,9 · 10 ⁻¹²	2,7 · 10 ⁻¹²	< 1 · 10 ⁻¹²

granitischen Gesteine, also in der Hauptsache die Kontinente, reicher an radioaktiver Substanz als die basischen Basalte der Grundschiefer. Infolgedessen ist so ziemlich die gesamte radioaktive Substanz in unmittelbarer Nachbarschaft der Erdrinde angesammelt. Untersucht man nun deren Wärmeproduktion und berücksichtigt man die Wärmeverteilung unseres Gestirns durch Ausstrahlung bzw. Wärmedurchlässigkeit der obersten Schichten, so findet man, daß ungefähr drei Viertel der Gesamtwärme der Erde auf Rechnung der radioaktiven Wärmeprozesse zu setzen ist. Dem Gehalt unseres Planeten an radio-

aktiven Stoffen ist es zuzuschreiben, daß er überhaupt sein bisheriges Alter erreicht hat, das sich aus geologisch-paläontologischen Daten auf ungefähr 1500 bis 2000 Millionen Jahre bezeichnen läßt¹¹⁾). Durch eine Erwärmung infolge allmählicher Kontraktion des Gestirns und allmähliche Auskühlung des ursprünglichen glutflüssigen primären Magmas könnte die gegenwärtige Wärmeproduktion nur bei einem ungefähreren Gesamtaalter von 20 Millionen Jahren gedeutet werden.

J. Joly¹²⁾ hat aus den physikalischen Eigenschaften der Erdkruste und ihrem Gehalt an radioaktiven Elementen in außerordentlich geistreicher Weise den allgemeinen Charakter der geologischen Perioden abgeleitet. Seine Darstellung wird indessen noch vielfach angegriffen und angezweifelt, so daß an dieser Stelle von einem näheren Bericht abgesehen sei.

Ebenso muß auf eine Berichterstattung über das zweite große Problem der Geochemie, nämlich über die Fragen des Stoffwechsels innerhalb und auf der Erde in geologischen Zeiten, verzichtet werden, da dies zu weit führen würde und außerdem eine ganz vorzügliche Darstellung in populärer Form von dem Altmeister auf diesem Gebiet, W. Vernadsky, vorliegt¹³⁾). Diese Darstellung erscheint in Kürze erweitert auch in deutscher Sprache. Es sei nur soviel bemerkt, daß sich die Anschauungen auf diesem Gebiet seit längerem nicht sehr gewandelt haben. Lediglich auf dem interessanten Gebiet des Zusammenhangs der Lebensprozesse mit der Verbreitung und Wanderung der Elemente verdanken wir W. Vernadsky in neuester Zeit wertvolle neue Gedankengänge, die leider nicht in kurzen Worten auseinandergesetzt werden können. Die Menge lebendiger Substanz ist danach gesetzmäßig abhängig von geochemischen Faktoren, wie Verbreitung der Elemente, deren Wanderungsgeschichte und Wanderungsgeschwindigkeit¹³⁾. [A. 18.]

¹¹⁾ Siehe auch: O. Hahn, Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde? Springer, Berlin, 1926.

¹²⁾ W. Vernadsky, La Geochemie, F. Allard, Paris 1924.

¹³⁾ W. Vernadsky, Etudes Biogéochimiques I. u. II.; Bull. Acad. Sciences Leningrad [franz.] 1926 p. 727—744; 1927 p. 241—254.

Fortschritte auf dem Gebiete der Gerberei-Chemie und -Technik.

Von Prof. Dr. O. GERNGROSS.

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Charlottenburg.

(Eingeg. 3. Februar 1928.)

Inhalt:

Einleitung. — I. Chemie der Proteine. — II. Kollagen und Glutin. — III. Physikalische Chemie der Proteine und der Haut. — IV. Struktur der Haut. Arbeiten in der Wasserwerkstatt, insbesondere Äschern und Beizen. a) Äschern. b) Beizen. — V. Vegetabilische Gerbstoffe und Gerbung. Künstliche Gerbstoffe. a) Neue pflanzliche Gerbstoffmaterialien. b) Konstitution der pflanzlichen Gerbstoffe. c) Künstliche und synthetische Gerbstoffe. d) Gerbstoff-Analyse. e) Gerbverfahren. f) Theorie der vegetabilischen Gerbung. — VI. Mineralische Gerbungen. a) Allgemeines über Mineralgerbung, Eisengerbung. b) Chromgerbung. c) Theorie der Chromgerbung. d) Entgerbung von Chromleder. — VII. Trocknung und Zurichtung. (Fortsetzung aus Heft 9, Seite 226.)

75% auf!), bleibt die Einfuhr an Gerbextrakten nur um etwa 5% hinter der des Vorjahres zurück.

Tabelle 2. Deutsche Einfuhr- und Ausfuhrstatistik für Gerbstoffmaterialien und Gerbextrakte¹³⁶⁾.

Jahr	Gerbrinden usw.		Gerbextrakte	
	Einfuhr in Doppel-zentner	Ausfuhr in Doppel-zentner	Einfuhr in Doppel-zentner	Ausfuhr in Doppel-zentner
1926	740 639	13 100	390 774	90 372
1925	1 398 798	5 558	412 402	91 944
1913	2 634 328	123 497	550 747	202 997

¹³⁶⁾ Centralverein der Deutschen Lederindustrie e. V., Außenhandelsstatistik der Deutschen Lederindustrie im Jahre 1926.

V. Vegetabilische Gerbstoffe und Gerbung. Künstliche Gerbstoffe.

Die pflanzliche Gerbung macht mengenmäßig¹³⁵⁾ noch immer fast 80% aller Gerbarten aus. Interessant ist die Einfuhr- und Ausfuhrstatistik in bezug auf Gerbstoffmaterialien und Gerbextrakte, die ein scharfes Schlaglicht über die rückläufige Entwicklung der Gerbextrakt-Industrie in Deutschland wirft. Während die Einfuhr ausländischer Gerbstoffmaterialien im Jahre 1926 gegenüber 1925 um etwa 47% abgenommen hat (die Einfuhr von Quebrachoholz weist sogar einen Rückgang um fast

¹³⁵⁾ Vgl. genauere Angaben bei Chromgerbung S. 23 dieses Fortschrittsberichtes.