

Die vorliegende Arbeit beinhaltet eine zusammenfassende Darstellung der am Meteorstein von Lanzenkirchen (kleineres Stück) durchgeführten chemischen Untersuchungsergebnisse¹⁾.

Über den Analysengang bei Meteoriten liegt eine ziemlich umfangreiche, meist englische Literatur vor, die in zahlreichen Spezialarbeiten zersplittert für den vorliegenden Zweck gesichtet und verarbeitet wurde. Wo es notwendig schien, erfuhr die Methodik Verbesserungen. Bei Meteoritenanalysen ist es noch mehr als bei der Gesteinsanalyse erforderlich, überlegend nur jene Methoden auszuwählen, die für den jeweiligen Spezialfall als die geeignetsten sich erweisen; weniger als bei einem Gestein ist es hier statthaft, schematisch einem bestimmten Analysengange zu folgen, wenn die mineralogisch-optische Untersuchung des Steines Minerale erkennen läßt, die irdischen Gesteinen fehlen. Sehr zweckmäßig ist es ferner, sich nach dem Beispiele G. T. Priors²⁾ durch eine abgekürzte Analyse von der

¹⁾ Ein kurzes Vortragsreferat des Verf. befindet sich in den Mitt. d. Wiener Min. Ges. Nr. 88, 1926. Über die Fallerscheinungen berichteten H. Michel, Ann. Nat. Mus., Wien 39, 1925 und K. Chudoba, Zbl. Min. Geol. u. Pal. 373, 1925. Die Berechnung der Bahn und die physikalischen Begleitumstände beschrieb E. Weinmeister, Ann. Nat. Mus. 46, 1931.

²⁾ G. T. Prior, Min. Mag. 18, 349, 1919. Weitere Literatur: H. Michel, Fortschritte in der Meteoritenkunde seit 1900. Fortschr. d. Min. usw. VII, 245, 1922, sowie die früheren Bände I, II, III u. V (1911—1916). — G. P. Merrill, Proc. of the N. S. National Mus. 48, 503, 1915. — G. P. Merrill, Proc. of the Nat. Acad. of Sc. 1, 429, 1915. — G. P. Merrill, Nature 95, 638, 1915. — St. Mennier, Nature 95, 354, 1915. — G. P. Merrill, Bull. geol. Soc. Am. 27, 50, 1916 und National Academy of Sc. XIV, 7, 1926. — G. P. Prior, Min. Mag. XVIII, 83, 26, 1916. — G. P. Merrill, Am. Journ. (4), 43, 322, 1917 und Smithsonian, Inst. Ann. Rep. 175, 1927. — P. Tschirwinsky, Bull. de l'Academie des Sciences Petrograd 387, 1917. — G. P. Merrill, Proc. Nat. Acad. of Sci. 4, 176, 1918. — T. T. Quirke, Econ. geol. 14, 618, 1919. — G. P. Prior, Min. Mag. XIX, 90, 51, 1920. — E. Dittler, Zbl. f. Min. usw. 714, 1921. Nicht mit ein-

ungefähren Menge und Zusammensetzung des Nickeleisens zu überzeugen.

Die bisherige mineralogische Prüfung des Steines durch H. Michel ergab ein inniges Gemenge von Nickeleisen mit folgenden Mineralien: Chondren von Enstatit und Olivin, Troilit, Merrillit und vermutlich viel Feldspatglas als glasige Restausscheidung.

Die chemische Untersuchung wurde gesondert an zwei verschiedenen Fragmenten des Steines¹⁾ ausgeführt, deren eines ca. 9,99 g schwer den dunklen, glasreicheren Partien des Materiales, deren anderes dem hellen und glasärmeren Anteil des Meteoriten angehörte; dieses zweite Stück hatte ein Gewicht von ca. 9,55 g. Beide Proben waren nahezu frei von Kruste und enthielten, schon mit freiem Auge sichtbar, neben chondritischen Ausscheidungen kleine Körnchen und Adern von Nickeleisen und bräunlichgelbem Troilit.

Das spezifische Gewicht der beiden Fragmente wurde von Herrn Assistenten Dr. F. Raaz mittels der hydrostatischen Waage zu 3,52 für den dunklen und 3,46 für den hellen Anteil ermittelt. Das Durchschnittsgewicht des ganzen Steines aus den obigen Zahlen ermittelt, war 3,49.

Die beiden Proben wurden gepulvert, soweit es die in ihnen vorhandenen Metallteile zuließen und hierauf mittels eines Elektromagneten in je einen magnetischen und einen unmagnetischen Anteil zerlegt²⁾.

bezogen in die Arbeit sind die spektralanalytischen Untersuchungen des Steines von Lanzenkirchen auf spurenweise Beimengungen seltener Elemente, welche noch der Bearbeitung harren. Siehe hierzu die Arbeiten von V. M. Goldschmidt, Nachr. d. Ges. d. Wissensch., Göttingen, math.-nat. Kl. 1930ff. und J. u. W. Noddak, Naturw. 18, 1930ff.

¹⁾ Die Entnahme einer richtigen „Durchschnittsprobe“ ist bei Meteoriten, deren größter Teil unversehrt als Museumsstück erhalten werden soll, recht schwierig, besonders dann, wenn beträchtliche Mengen „Metalle“ vorhanden sind. Jede Probenahme umfaßt zwei Arbeitsgänge: 1. Die Entnahme der Rohprobe; 2. das richtige Zubereiten der Rohprobe durch Zerkleinern und Teilen, um ein möglichst homogenes Untersuchungsmaterial zu gewinnen. Es ist zweckmäßiger, eine kleine Menge der Probe an möglichst vielen Stellen des Meteoriten zu entnehmen, als eine größere Probe von einer einzigen Stelle; am besten eignet sich ein Bohrkern; ferner ist darauf zu achten, daß die entnommene Menge gewichtsmäßig in einem entsprechenden, nicht zu kleinen Verhältnis zur Gesamtmenge steht.

²⁾ Als Elektromagnet wurde ein hufeisenförmiges Modell nach H. Rosenbusch (E. A. Wülfing, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien, Stuttgart 1921/24, 722) benützt; man beginnt zweckmäßig mit einem Stabeisenmagneten und führt die weitere Trennung mit einem Elektromagneten aus, den man auf verschiedene und zwar abnehmende Feldstärke einstellt. Nach der ersten oberflächlichen Trennung der gröberen Körner und Blättchen aus Nickeleisen wird das Unmagnetische weiter zerkleinert und die

Jede der beiden Fraktionen wurde für sich untersucht und außerdem eine Teilanalyse der salzsäurelöslichen Silikate (Olivin) zur Bestimmung des Verhältnisses MgO:FeO in diesen ausgeführt; dieses Verhältnis diente später als Grundlage der Berechnung für die Bauschanalyse der dunklen Silikate.

Das Gesamtergebnis der Analyse, sowohl des dunklen als auch des hellen Anteiles, wurde durch Addition der Resultate beider Analysen im Verhältnis der Gewichte des metallischen und silikatischen Anteiles erhalten.

Aus den Bauschanalysen des dunklen und hellen Teiles des Steines ließ sich mit Benützung der Analysengewichte derselben schließlich die Bruttozusammensetzung des ganzen Steines berechnen.

I. Analyse der magnetischen Probe.

Das Material bestand aus Metallkörnern verschiedener Größe mit etwas anhaftendem, nicht magnetischen Silikatresten und wurde bei der Analyse als Ganzes behandelt. Durch Digerieren am Wasserbade mit Salzsäure der Dichte 1,06 unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Salpetersäure wird das Metall, der Olivin, die Sulfide und, wenn etwa eisenreiches Glas vorhanden, auch dieses z. T. mit aufgeschlossen und in Lösung gebracht. Durch fraktioniertes, halbstündiges Erhitzen am Wasserbade und Dekantieren vom Rückstande gelingt es schließlich eine fast eisenfreie Lösung zu erhalten. Bei einigermaßen größerem Schwefelgehalt geht man sicherer, den am Elektromagneten schließlich haftengebliebenen Anteil wie bei der Pyritanalyse mit Salpetersäure (3 Volumina rauchende Salpetersäure d 1,42, 1 Volumen rauchende Salzsäure d 1,20) am Wasserbade, so wie oben beschrieben, zu behandeln und die einzelnen Fraktionen durch ein Schwarzbandfilter Nr. 589 zu dekantieren; ein Verlust durch Entweichen von Schwefelwasserstoff wird hierbei vollständig vermieden. Die Zersetzung ist unter diesen Umständen wohl eine etwas tiefergreifende, was aber für den beabsichtigten Endzweck vollständig nebensächlich ist, da die Zusammensetzung der HCl-löslichen Silikate ohnehin in einer Sonderprobe ermittelt wird. Der in der Schale zurück-

Trennung mit dem Magneten mehrere Male so lange wiederholt, bis alle Metallteile daraus entfernt sind; man kann sich hiervon mit Hilfe des Binokularmikroskopes überzeugen. Es ist unvermeidlich, daß an dem magnetischen Anteil beträchtliche Mengen des unmagnetischen Teiles, insbesondere der eisenreicheren Silikate bzw. des stark eisenhaltigen Glases mithaftend bleiben, aber wie G. T. Prior (The Mineralogical Magazine Vol. XVII, Nr. 78, 22—23, 1913) ausführt, ist dies weniger nachteilig, als wenn größere Mengen Metallteile in das unmagnetische Pulver gelangen, weil dieses nicht wie der metallische Anteil als Ganzes analysiert wird, woraus leicht inhomogene Analysenproben resultieren.

gebliebene Rückstand wird mit wenig 5%iger Natriumkarbonatlösung zur Trennung der Kieselsäure der löslichen Silikate 15 Minuten lang bei ca. 100° digeriert, nach peinlichster Entfernung des gebildeten Alkalisilikates mittels HCl der Dichte 1,06 getrocknet und mit dem unmagnetischen Teile desselben Fragmentes innigst gemischt, verrieben und auf 4 Dezimalen genau ausgewogen¹⁾.

Auf diese Weise wird die Trennung des HCl-löslichen von dem HCl-unlöslichen Anteil so vollständig als nur möglich. Die Kieselsäure aus den vereinigten Filtraten wird nun mit der in der Hauptlösung befindlichen Kieselsäure vereinigt und nach Entfernung der Salpetersäure durch Salzsäure unlöslich gemacht und bestimmt. Die vereinigten Filtrate werden auf 500 cm³ aufgefüllt und aliquote Mengen (300 cm³, 200 cm³ und 100 cm³) für die Bestimmung der Basen, Phosphorsäure und des Schwefels beiseite gestellt. Die Bestimmung der Basen hat die Trennung der Elemente Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Calcium- und Magnesiumoxyd zu berücksichtigen. Die Trennung des Nickels und Kobalts vom Eisen erfolgt am zweckmäßigsten durch die Azetatmethode²⁾, die mindest zweimal durchzuführen ist, und nachfolgende Elektrolyse der Summe Ni + Co nach Entfernung von den alkalischen Erden mittels Schwefelammonium.

Die Trennung des Nickels und Kobalts von den alkalischen Erden mit Schwefelammonium, das man sich kohlenstofffrei am besten selbst herstellt, muß wegen der meist großen Mengen Magnesia zweimal ausgeführt werden, da sonst bestimmt ein kleiner Teil davon in den Sulfidniederschlag gelangt. Die Trennung mit Schwefelammonium ist ferner auch schon deswegen erforderlich, weil für die Elektrolyse des Nickels und Kobalts ansonsten viel zu viel Salze in der Lösung sich befinden, die die Abscheidung dieser Metalle wegen der zu hohen

¹⁾ Bei nicht sorgfältiger Entfernung des Alkalisilikates aus dem Rückstande läuft man Gefahr Alkalien in den unmagnetischen Anteil zu bekommen, wodurch natürlich bedeutende Fehler in der Alkalienbestimmung entstehen.

²⁾ E. Dittler, Cbl. f. Min. Pal. u. Geol. 741, 1921. Die Azetattrennung kann in Anbetracht der kleinen Mengen Tonerde, die sich in den Meteoriten befinden, unbedenklich benutzt werden: man hat nur dafür zu sorgen, daß alles Mangan in II-wertiger Form vorliegt, indem man die saure Lösung mit 2—3 ccm 3proz. Wasserstoffsperoxyd reduziert; geringe Reste Aluminiumoxyd gewinnt man in den eingedampften Filtraten allenfalls durch Fällung mit Ammoniak wieder. An Stelle der Azetattrennung leistet auch die meines Wissens noch nicht in die Meteoritenanalyse eingeführte Roth'sche Methode ausgezeichnete Dienste; doch verlangt diese Methode einige Übung! Das Prinzip dieser empfehlenswerten Methode ist folgendes: Ferrichlorid ist in Äthersalzsäure löslich, die Chloride von Nickel und Kobalt nicht. Schüttelt man nun eine konzentrierte Lösung obiger Chloride mit Äther aus, so geht das Ferrichlorid in den Äther über, während die übrigen Chloride in der wässrigen, salzsauren Lösung verbleiben. Durch ein fraktioniertes Verfahren in einer besonderen Apparatur gelingt es, eine quantitative Trennung der beiden Metalle Nickel und Kobalt vom Eisen zu erzielen.

Stromdichte nachteilig beeinflussen. Das Mangan kann hingegen sehr gut auch nach Fällung des Nickels und Kobalts in der Elektrolysenflüssigkeit kolorimetrisch bestimmt werden, wobei man darauf zu achten hat, daß sich stets geringe Reste davon auf der Anode befinden; dieselben löst man einfach mit einigen Tropfen schwefliger Säure und vereinigt sie mit der Lösung.

Die Elektrolyse wird so eingerichtet, daß der Elektrolyt auf 150 cm³ Gesamtvolumen 5–10 g Ammoniumsulfat als Leitsalz und einen Überschuß von 25–30 cm³ Ammoniak (d 0,91) enthält; ein guthaftender Niederschlag wird mittels einer Platinnetzkatode nach A. Winkler und zwar zweckmäßig bei ruhendem Elektrolyten und 4–6stündiger Elektrolysendauer erhalten. Unter den hier beschriebenen Umständen enthielt der Elektrolyt nur Spuren Mangan, die kolorimetrisch bestimmt wurden. Das Ammoniak muß frei von empyreumatischen Stoffen (Pyridin) sein, da sonst kleine Mengen Platin an der Anode gelöst und in feinsten Verteilung mit Kohlenstoff an der Kathode mit dem Nickel bzw. Kobalt niedergeschlagen werden. Man erkennt diese, eine exakte Bestimmung des Nickels und Kobaltschädlich beeinflussende Beimengung des Platins sehr leicht als feine Trübung, wenn man die Metalle mit verdünnter chlorfreier Salpetersäure löst. Auch vermeide man sorgfältigst die Gegenwart von Chloriden in der Elektrolysenflüssigkeit, weil sie die anodische Löslichkeit des Platins erheblich begünstigen; nur wenn man die hier geschilderten Vorsichtsmaßregeln genauest berücksichtigt, kann die für die Meteoritenanalyse so überaus wichtige Bestimmung des Ni und Co als richtig angesehen werden.

Die Ermittlung des Nickelgehaltes erfolgt nach der Abscheidung der beiden Metalle Ni und Co mittels der bekannten O. Brunckschen Dimethylglyoxim-methode.

Die Bestimmung des Nickelgehaltes in den Meteoriten läßt sich, wenn genügend Material zur Verfügung steht, auch sehr gut in einer Sonderprobe kontrollieren, indem man im Filtrat der Kieselsäure nach Ausfällung des Eisens und Aluminiums und nach Überführung der Chloride in die Sulfate sämtliches Metall mit Dimethylglyoxim fällt und bestimmt; die auf diese Weise gewonnenen Werte zeigten in unserem Falle sehr gute Übereinstimmung mit den aus der Elektrolyse erhaltenen Zahlen.

Die vereinigten Filtrate von Mangan-, Nickel- und Kobaltsulfid werden durch Eindampfen in einer großen Platinschale zur Trockne gebracht, durch schwaches Glühen von den Ammonsalzen befreit und die Trennung des Calcium- und Magnesiumoxyds in bekannter Weise durch doppelte Fällung vorgenommen. Bei der hier angegebenen Methode hat man nicht zu befürchten, daß etwa kleine Mengen Manganoxydul in die Oxyde der alkalischen Erden gelangen.

Von großer Wichtigkeit ist eine möglichst genaue Ermittlung der Magnesia, die man am besten nach B. Schmitz ausführt.

Der Schwefel wird nach Entfernung des Eisenoxyds mittels Ammoniak in einer Sonderprobe bestimmt, wobei man wie bei der Pyritanalyse für eine vollständige Oxydation des Schwefels Sorge zu tragen hat.

Die Phosphorsäure ermittelt man in einer größeren Sondereinwaage nach dem Ammoniummolybdatverfahren und Überführen des Niederschlages in die Form $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.

Das in diesem Teil der Analyse bestimmte Gesamteisen ist z. T. auf den metallischen Anteil, z. T. auf Troilit und auf das Ferroeisen der löslichen Silikate zu verrechnen; alle drei Bestandteile sind nämlich in Salzsäure der oben angegebenen Konzentration löslich. Der Eisengehalt des Troilit errechnet sich einfach aus der Schwefelzahl, falls Oldhamit und Daubréelith abwesend sind,

der Ferrogehalt der löslichen Silikate im Metallanteil kann aus der Analyse des in „Salzsäure löslichen Anteiles“ ermittelt (siehe S. 134) werden. Der so ermittelte Ferroeisengehalt läßt sich dadurch kontrollieren, daß er mit den ermittelten Zahlen für Kieselsäure und Magnesia das Orthosilikat ergeben muß.

II. Analyse des unmagnetischen Anteiles.

Der unlösliche Rückstand, der bei der Behandlung des magnetischen Anteiles verblieben war, wird nach dem Veraschen zunächst sorgfältig mit dem nicht magnetischen Anteil vereinigt. Das feingepulverte Material kann nach den Methoden der Gesteinsanalyse mit entsprechenden Abänderungen zur Bestimmung der meist vorhandenen kleinen Mengen Nickel und Kobalt untersucht werden.

Die Kieselsäure wird durch zweimaliges Eindampfen der Filtrate gewonnen, die sog. „dritte“ Kieselsäure im Soda-Boraxaufschluß der Sesquioxyde gesammelt, das Titan, Mangan und Chrom kolorimetrisch bestimmt, das Gesamteisen nach Reduktion mit H_2S titriert¹⁾ und Calcium und Magnesium je zweimal gefällt; die Alkalien bestimmt man nach der Methode von L. Smith als Platindoppelsalze, das Wasser nach der Methode von Brush-Penfield.

In besonderen Portionen wird der Phosphor, der Schwefel, das Chromoxyd und das Ferroeisen usw. bestimmt. Eine größere Menge des unmagnetischen Teiles wird für die Ermittlung der Zusammensetzung der löslichen Silikate bzw. für die Bestimmung des Verhältnisses der Magnesia zu Eisen in den löslichen Silikaten bereitgestellt. Die kleine Menge Nickel, welche bei der Analyse des unmagnetischen Teiles erhalten wird, gehört offenbar einem metallischen Reste von Nickeleisen an²⁾, das bei der Trennung mit dem Magneten niemals vollkommen entfernt wird.

Eine dieser Nickelmenge äquivalente Menge Eisen (das Verhältnis ergibt sich aus der Zahl Fe: Ni im magnetischen Anteil) muß daher als Metall in die Teilanalyse der nicht magnetischen Probe eingesetzt werden.

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung der löslichen Silikate müssen analog dem, bei dem magnetischen Anteil besprochenen Vorgänge die dem Schwefeleisen und fallweise vorhandenen Mengen Eisenoxyd (Limonit der Kruste) entsprechenden Fe-Zahlen vom ermittelten Gesamteisengehalt abgezogen werden. Für diese Berechnung ist es daher notwendig, schon vorher die prozentischen Mengen des in HCl löslichen und unlöslichen Anteiles festzustellen. Für alle in dieser Arbeit ausgeführten Eisenbestimmungen wurde eine mittels Natriumoxalat nach Sörensen³⁾ eingestellte $\frac{1}{10}$ n $KMnO_4$ -Lösung (1 cm³ = 0,005611 g Fe) benützt. Für die kolorimetrischen Methoden zwecks Ermittlung des Ti, Mn und Cr dienten Vergleichslösungen mit einem Gehalt von 0,1 mg TiO_2 ,

¹⁾ Besser mit H_2S anstatt SO_2 . In Gegenwart von viel freier Säure ist die Reduktion unvollständig; man verdünnt die Lösung daher zweckmäßig auf 200 cm³, neutralisiert vorsichtig mit Ammoniak und reduziert; auf vollständige Reduktion des Fe wird in einem Tropfen der Flüssigkeit mittels Rhodanammonium geprüft. Siehe hierzu E. T. Allen und J. Johnston, Zeitschrift f. Anorg. Chemie 69, 115, 1910.

²⁾ Siehe hierzu die Ausführungen von W. A. Wahl, Beiträge zur Chemie der Meteoriten, Zeitschrift f. Anorg. Chemie 69, 70, 1910.

³⁾ J. P. Treadwell, Analytische Chemie II, 519, 1917.

0,01 mg MnO und 0,01 mg Cr₂O₃ in je 100 cm³. Als Kolorimeter wurde der Schmidt-Haenschsche Apparat mit Lummer-Brodhunschem Prisma benützt.

Die Menge des Chroms in dem dunklen Anteil des Steines war übrigens so groß, daß sie auch jodometrisch mit einer auf Kaliumjodat eingestellten 1/100 n Na₂S₂O₃-Lösung (1 cm³ = 0,00017 Cr) kontrolliert werden konnte.

Die Titansäurebestimmung darf in Meteoriten wegen der großen Menge vorhandenen Eisens nicht in der üblichen Form ausgeführt werden: Die mit 15 cm³ H₂SO₄ (d 1,4) versetzte Lösung wird vielmehr nach J. H. Walton (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 481, 1907) mit 6 cm³ 50% Phosphorsäure versetzt, nach Zugabe von genügend Wasserstoffperoxyd auf 200 cm³ aufgefüllt und mit einer eingestellten und der gleichen Menge Phosphorsäure versetzten Kontrolllösung verglichen. Die Phosphorsäure bringt die gelbe Färbung der Ferrisalze zum Verschwinden; da aber Phosphorsäure andererseits wieder die Färbung der Titanlösung schwächt, so muß die Vergleichslösung die gleiche Menge Phosphorsäure enthalten.

Auf Ba, Sr, Zr und seltene Erden wird im unmagnetischen Teile in einer größeren Sonderprobe nach den Methoden W. F. Hillebrands¹⁾ gesucht. Auf nassem Wege wenigstens konnte keines dieser Elemente aufgefunden werden. In einer größeren Einwaage beider Anteile wurde weiter auf Sb, As, Pb, Sn, W, U und Zn, Elemente, die zuweilen, namentlich in älteren Meteoritenanalysen angegeben werden²⁾, geprüft, doch war das Resultat negativ. Lediglich etwas Cu und Spuren von C (Graphit) im dunklen Anteil konnten nachgewiesen werden.

I. Resultate der chemischen Analyse des dunklen Anteiles.

Das Gewicht der magnetischen Probe war 2,3655 g, das der unmagnetischen Probe 8,2584 g³⁾. Das spezifische Gewicht des dunklen Anteiles wurde zu 3,52 gefunden.

A. Analyse des magnetischen Teiles.

Fe	26,63%	FeO	8,72% ⁴⁾
Ni	3,26	MnO	—
Co	0,23	MgO	11,68
Fe	4,23	CaO	0,69
S	2,43	P ₂ O ₅	0,22 ⁵⁾
SiO ₂	14,71	Unl.	26,78
Al ₂ O ₃	0,47		100,05%

¹⁾ W. F. Hillebrand, Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine (engl.), Dep. of the Interior. Bull. 700, Washington 1919.

²⁾ Siehe hierzu die Ausführungen von G. P. Merrill, Nat. Acad. of Sci., Vol. XIV, 1, Washington 1916.

³⁾ Einschließlich 0,6335 g Unlös. aus dem magnetischen Anteile.

⁴⁾ Bestimmt gelegentlich der Analyse der löslichen Silikate im unmagnetischen Anteile.

⁵⁾ P₂O₅ wurde bei der Berechnung der Bauschanalyse als Merrillit und nicht als Schreibersit verrechnet, weil sich beträchtliche Mengen davon auch im nichtmagnetischen Teile des hellen Anteiles vorfanden.

Belegzahlen: Einwaage 2,3655 g.

Auswaagen: SiO₂: 0,3480, Al₂O₃: 0,0112, 0,8900 Fe titrimetrisch mittels 1/10 KMnO₄ (1 cm³ = 0,005611 g Fe) = 26,63%. Fe nach Abzug von 6,77% Fe (= 8,72% FeO) für 11,68% MgO, bestimmt in der Analyse der löslichen Silikate im unmagnetischen Anteil und 4,23% Fe für Troilit; 0,7635 Mg₂P₂O₇ = 0,2765 MgO, 0,0163 CaO, 0,4187 BaSO₄ = 0,0575 S, 0,0826 Ni + Co (elektrolytisch), 0,0771 Ni, 0,1317 P₂O₅ · 24 MoO₃ = 0,0053 P₂O₅.

0,6335 Unlösliches mit dem Unmagnetischen vereinigt und bei der Berechnung der Bauschanalyse vom magnetischen Anteil abgezogen.

B. Analyse des unmagnetischen Teiles.

{ Fe	2,36%	MnO	0,11%
{ Ni	0,31	MgO	25,04
{ Co		CaO	1,30
{ Fe	3,19	K ₂ O	0,61
{ S	1,83	Na ₂ O	3,03
SiO ₂	44,66	P ₂ O ₅	Spur
TiO ₂	0,05	Cl	0,06 ¹⁾
Al ₂ O ₃	3,26	H ₂ O ⁻	0,10 ²⁾
Cr ₂ O ₃	0,99	H ₂ O ⁺	0,00 ³⁾
Fe ₂ O ₃	0,19		100,21%
FeO	13,12		

Belegzahlen:

1. Einwaage 1,0085 g; 0,4504 SiO₂, 0,2772 Sesquioxyde = 27,4%, davon abgezogen 23,19% Gesamteisen, 0,05% TiO₂ und 0,99% Cr₂O₃; Rest 3,26% Al₂O₃; 0,0031 Ni + Co (elektrolytisch), 0,0131 CaO, 0,6975 Mg₂P₂O₇ = 0,2525 MgO; titrimetrisch mittels 1/10 n KMnO₄ 0,1622% Gesamteisen im Pyrosulfataufschluß der Sesquioxyde = 23,19% Fe₂O₃.

2. Einwaage 2 g. 0,2673 BaSO₄ = 0,0367 S. 0,0136 Cr = 0,01997 Cr₂O₃ jodometrisch mittels 1/100 n Na₂S₂O₃ (1 cm³ = 0,00017 g Cr); BaO in Spuren, SrO fehlt.

3. Einwaage 0,5116 g. Titrimetrisch 0,0814 Fe = 0,1047 FeO = 20,26% FeO (= 22,53% Fe₂O₃); davon abgezogen 3,04% FeO für metallisches Eisen und 4,10% FeO für Troilit; Rest 13,12% FeO.

4. Vom Gesamteisen 23,19% Fe₂O₃ abgezogen 22,53% Fe₂O₃ für 20,26% FeO und 0,47% Fe₂O₃ = 0,42% FeO äquivalent 0,99% Cr₂O₃; Rest 0,19% Fe₂O₃.

5. Einwaage 0,5006 g. Summe der Alkalichloride 0,0408, K₂PtCl₆ 0,0175, KCl 0,0054, NaCl 0,0354; K₂O 0,0031, Na₂O 0,0152 nach Abzug von 0,00032 K₂O und 0,0035 Na₂O Verunreinigung aus 4 g CaCO₃.

6. Auf P₂O₅ wurde in einer besonderen Einwaage geprüft und nur „Spuren“ festgestellt. Im salpetersauren Auszug des nicht magnetischen Anteiles konnte ferner eine sehr geringe Menge Cl nachgewiesen werden.

Die Ferroisenbestimmung wurde doppelt ausgeführt und der Mittelwert berechnet; bei der Untersuchung des unlöslichen Rückstandes im Flußsäure-Schwefelsäureaufschluß zeigte sich dieser aus Chromit bestehend; das für die Berechnung dieses Mineralen notwendige FeO wurde daher bei der Berechnung der

¹⁾ Vermutlich an Spuren Apatit gebunden, da nicht wasserlöslich.

²⁾ Bez. auf lufttrockene Substanz.

³⁾ Nach Brush-Penfield.

Bauschanalyse vom Gesamteisengehalt und nicht vom erhaltenen FeO-werte in Abrechnung gebracht.

Die reichliche Gegenwart von Troilit beeinflusste die „FeO“-Bestimmung nicht, da nur Spuren Fe₂O₃ vorhanden waren; auch eine Erhöhung des FeO-wertes durch mitreduziertes V₂O₅ war nicht zu befürchten, da Vanadin fehlte.

C. Analyse der HCl-löslichen Silikate im dunklen Anteil.

Probe I: Eine besondere Analyse wurde durchgeführt, um die Zusammensetzung der HCl-löslichen Silikate zu ermitteln; 1,0320 g des unmagnetischen Materials wurden mit Salzsäure der Dichte 1,06 (12%) je eine halbe Stunde am Wasserbade behandelt und durch ein Filter mehrere Male vorsichtig dekantiert, bis die überstehende Lösung keine Eisenfarbe mehr aufwies. Hernach wurde der Rückstand wie bei der Analyse des metallischen Anteils mit 5% Sodalösung durch ¼ständiges Digerieren am Wasserbade von der löslichen Kieselsäure befreit¹⁾ und im Filtrat die Kieselsäure und das Verhältnis MgO : FeO bestimmt.

Nach Abzug von 8,82% FeO für FeS und 0,37% FeO für Fe₂O₃, bestimmt bei der Analyse des unmagnetischen Materials²⁾ erhielt man folgende Zahlen:

I.		2. Sauerstoffverhältnis.	
SiO ₂	33,55%		17,80
FeO ³⁾	23,55		5,25
MgO	31,55		12,52
CaO	0,19		0,05
			17,82

Sauerstoffverhältnis: 0,9987.

3. Molekularverhältnis:

55,54	} 111,37	RO	= 2	
32,78				
78,25				SiO ₂
0,34				

Probe II: 1,5615 g Substanz mit Salzsäure derselben Konzentration wie oben behandelt, ergab folgende Zahlen:

I.		2. Sauerstoffverhältnis		3. Molekularverhältnis	
SiO ₂	34,17%	18,08		56,67	
FeO ³⁾	23,96	5,35		33,35	
MgO	31,92	12,65	18,08	79,17	112,72
CaO	0,11	0,08		0,20	

Sauerstoffverhältnis: $1 \frac{RO}{SiO_2} = 2$.

¹⁾ Nach der Vorschrift von F. P. Treadwell, loc. cit. II, 434, 1927.

²⁾ 3,19 Fe = 4,10 FeO in 46,47% HCl-löslichem Silikat, bezg. auf 100 = 8,82% FeO, 0,19 Fe₂O₃ = 0,17 FeO in 46,47% HCl-löslichem Silikat bezg. auf 100 = 0,37% FeO.

³⁾ Nach Abzug der äquivalenten Menge FeO für Troilit und Limonit.

Aus dem Verhältnis MgO : FeO in Probe I = 78,25 : 32,78 würde im dunklen Anteil ein Olivin der Zusammensetzung 2,4 Mg₂SiO₄ · Fe₂SiO₄ resultieren oder in Molprozenten: 71 Mg₂SiO₄ · 29 Fe₂SiO₄.

Dasselbe Verhältnis ergab sich beim Kontrollversuch in Probe II. Offenbar ist aber in beiden Proben der Olivin etwas zu eisenreich bestimmt, weil bei der Digestion mit Salzsäure Eisen aus dem Glasanteil mit herausgelöst wird. Für die Berechnung der Mineralzusammensetzung in der Bauschanalyse muß daher eine Olivinzusammensetzung in Anrechnung gebracht werden, wie sie sich auf Grund der mikroskopischen Untersuchung aus der Dünnschliffuntersuchung ergibt.

D. Bauschanalyse aus den Teilanalysen A und B.

	Atom- und Molekular-Verhältnisse		Atom- und Molekular-Verhältnisse
	%		%
{ Fe	8,25	MnO	0,09
{ Ni	1,03	MgO	23,47
{ Co	0,05	CaO	1,24
{ Fe	3,64	K ₂ O	0,51
{ S	2,08	Na ₂ O	2,50
SiO ₂	40,70	P ₂ O ₅	0,05
TiO ₂	0,04	Cl	0,049 ¹⁾
Al ₂ O ₃	2,81	H ₂ O ⁻	0,08
Cr ₂ O ₃	0,82	H ₂ O ⁺	0,00
Fe ₂ O ₃	0,16		100,46
FeO	12,89		

II. Resultate der chemischen Analyse des hellen Anteiles.

Das Gewicht der magnetischen Probe war 1,1050 g, das der unmagnetischen Probe 8,5375 g²⁾.

Das spezifische Gewicht der Gesamtprobe, wie bei dem dunklen Anteil mittels der hydrostatischen Waage bestimmt, war 3,46.

A. Analyse des magnetischen Teiles.

A. Analyse des magnetischen Teiles.

{ Fe	59,61%	FeO ³⁾	3,05 %
{ Ni	8,57	MnO	—
{ Co	0,61	MgO	6,55
{ Fe	2,12	CaO	0,23
{ S	1,22	P ₂ O ₅	0,19
SiO ₂	6,56	Unl.	11,35
Al ₂ O ₃	0,27		100,33 %

¹⁾ An Apatit gebunden.

²⁾ Einschließlich 0,1254 Unlösl. aus dem magnetischen Anteile.

³⁾ Bestimmt bei der Analyse des löslichen Teiles des unmagnetischen Materiales.

Belegzahlen:

Einwaage: 1,1050 g. SiO₂ 0,0725, Al₂O₃ 0,0029. 0,7084 Fe titrimetrisch mit 1/10 KMnO₄ (1 cm³ = 0,005611 g Fe) = 59,61% Fe nach Abzug von 2,37% Fe (= 3,05% FeO) für 6,55% MgO, bestimmt bei der Analyse der löslichen Silikate im unmagnetischen Anteil und 2,12% Fe für Troilit; 0,2000 Mg₂P₂O₇ = 0,0724 MgO; 0,0025 CaO; 0,0980 BaSO₄ = 0,0135 S; 0,1015 Ni + Co elektrolitisch, 0,0938 Ni; 0,0570 P₂O₅ · 24 MoO₃ = 0,0022 P₂O₅.
0,1254 Unlösliches mit dem Unmagnetischen vereinigt und bei der Berechnung der Bauschanalyse vom magnetischen Anteil abgezogen.

B. Analyse des unmagnetischen Teiles.

Fe	1,30%	FeO	13,17%
Ni	} 0,20	MnO	0,05
Co		MgO	26,27
Fe	3,08	CaO	2,32
S	1,77	K ₂ O	0,17
SiO ₂	42,62	Na ₂ O	2,34
TiO ₂	0,12	P ₂ O ₅	0,18
Al ₂ O ₃	6,47	Cl	0,02 ¹⁾
Cr ₂ O ₃	0,04	H ₂ O ⁻	0,03
Fe ₂ O ₃	0,02	H ₂ O ⁺	0,00
			100,17%

Belegzahlen:

- Einwaage: 1,0260 g. 0,4373 SiO₂, 0,2829 Sesquioxyde = 27,57%, davon abgezogen 20,94% Gesamteisen, 0,12% TiO₂ und 0,04% Cr₂O₃; Rest 6,47 Al₂O₃. 0,0021 Ni + Co, 0,0238 CaO, 0,7445 Mg₂P₂O₇ = 0,2696 MgO. Titrimetrisch mittels 1/10 KMnO₄ 0,1670 Gesamteisen im Pyrosulfataufschluß der Sesquioxyde = 20,94% Fe₂O₃.
- Einwaage 2 g. 0,2520 BaSO₄ = 0,0354 S. 0,04% Cr₂O₃ kolorimetrisch mit K₂CrO₄ 1 cm³ = 0,0001 Cr₂O₃. BaO und SrO wurde ebenso wie ZrO₂ nicht angetroffen.
- Einwaage 0,5185 g. Titrimetrisch 0,0758 Fe = 0,0975 FeO = 18,81% FeO (20,90% Fe₂O₃); davon abgezogen 1,67% FeO = 1,30% Fe für metallisches Eisen und 3,97% FeO = 3,08% Fe für Troilit; Rest 13,17% FeO.
- Vom Gesamteisen 20,94% Fe₂O₃ abgezogen 20,90% Fe₂O₃ für 18,81% FeO und 0,02% FeO = 0,021% Fe₂O₃ äquivalent 0,04% Cr₂O₃; Rest 0,02% Fe₂O₃.
- Einwaage 0,5060 g. Summe der Alkalichloride 0,0305 g, K₂PtCl₆ 0,0058, KClO₄ 0,0018, NaClO₄ 0,0287, K₂O 0,0008, Na₂O 0,0117 nach Abzug von 0,00032 K₂O und 0,0035 Na₂O Verunreinigung aus 4 g CaCO₃.
- Einwaage 1 g. 0,0477 P₂O₅ · 24 MoO₃ = 0,0018 P₂O₅.

C. Analyse der HCl-löslichen Silikate.

Die Analyse wurde ebenso wie in dem dunklen Anteil des Steines an 1,0852 g Probe durchgeführt. Nach Abzug von 7,54% FeO für FeS und 0,03 FeO für Fe₂O₃, bestimmt bei der Analyse des unmagne-

¹⁾ An Apatit gebunden.

tischen Materiales und auf 100 Teile des HCl-löslichen Anteiles umgerechnet¹⁾, erhielt man folgende Zahlen:

	I.	2. Sauerstoff- verhältnis
SiO ₂	33,29%	17,67
FeO	17,96	4,00
MgO	34,42	13,66
		} 17,66
	Sauerstoffverhältnis: 1,0005.	

	3. Molekularverhältnis
SiO ₂	55,21
FeO	25,00
MgO	85,37
	} 110,37

Aus dem Verhältnis MgO : FeO = 85,37 : 25,00 ergäbe sich ein Olivin der Zusammensetzung 3,41 Mg₂SiO₄ · Fe₂SiO₄ oder in Molprozenten: 77 Mg₂SiO₄ · 23 Fe₂SiO₄.

D. Bauschanalyse aus den Teilanalysen A und B.

Gew.-%	Atom- und Molekular- verhältnisse	Gew.-%	Atom- und Molekular- verhältnisse		
Fe	8,06	0,1443	FeO	12,16	0,1692
Ni	1,18	0,0201	MnO	0,05	0,0007
Co	0,07	0,0011	MgO	24,26	0,6017
Fe	3,00	0,0537	CaO	2,10	0,0374
S	1,72	0,0537	K ₂ O	0,15	0,0016
SiO ₂	38,99	0,6466	Na ₂ O	2,09	0,0337
TiO ₂	0,11	0,0014	P ₂ O ₅	0,18	0,0013
Al ₂ O ₃	5,79	0,0566	Cl ²⁾	0,02	0,0005
Cr ₂ O ₃	0,04	0,0003	H ₂ O ⁻	0,03	0,0017
Fe ₂ O ₃	0,02	0,0001	H ₂ O ⁺	0,00	
				100,02	

III. Bauschanalyse des Meteorsteines von Lanzenkirchen.

Aus den Bauschanalysen des dunklen und hellen Anteiles läßt sich unter Zuhilfenahme der Gesamtgewichte 9,9904 g für den dunklen und 9,5171 g für den hellen Anteil die Bruttozusammensetzung des ganzen Steines wie folgt (s. S. 138) berechnen.

Aus den Bauschanalysen des hellen und des dunklen Anteiles erkennt man die sehr ähnliche chemische Zusammensetzung der beiden Fraktionen unseres Steines; der dunkle Anteil (d 3,52) enthält aber etwas mehr Kieselsäure und Eisen und etwas weniger Magnesia gegenüber dem hellen Anteil des Steines (d 3,46).

¹⁾ 3,08 Fe = 3,97 FeO in 52,57 HCl löslichem bzg. auf 100 = 7,54 FeO. 0,02 Fe₂O₃ = 0,018 FeO in 52,57 HCl-löslichem bzg. auf 100 = 0,03 FeO.

²⁾ An Apatit gebunden.

	Gew.-%	Atom- u. Molekularverhältn.	Molekular-%		Gew.-%	Atom- u. Molekularverhältn.	Molekular-%
Fe	8,16	0,1462	8,01	FeO	12,53	0,1744	9,55
Ni	1,10	0,0187	1,02	MnO	0,07	0,0010	0,05
Co	0,06	0,0010	0,05	CaO	1,66	0,0296	1,62
Fe	3,32	0,0595	3,26	MgO	23,58	0,5848	32,06
S	1,90	0,0595	3,26	K ₂ O	0,27	0,0029	0,16
SiO ₂	39,86	0,6610	36,19	Na ₂ O	2,29	0,0369	2,02
TiO ₂	0,07	0,0009	0,05	P ₂ O ₅	0,11	0,0008	0,04
Al ₂ O ₃	4,26	0,0417	2,28	Cl	0,03	0,0008	0,04
Cr ₂ O ₃	0,44	0,0029	0,16	H ₂ O	0,05	0,0028	0,15
Fe ₂ O ₃	0,09	0,0006	0,03	Summe	99,85	1,8260	100,00

Der dunkle Anteil enthält ferner etwas mehr Glas als der helle; man könnte den hellen Anteil als ein basisches Differentiationsprodukt auffassen, das bei der Auskristallisation in der dunklen Masse gewissermaßen steckengeblieben ist. Sowohl der dunkle als auch der helle Anteil des Meteorsteines von Lanzenkirchen gehören dem von G. T. Prior aufgestellten „Baroti“-Typus an.

Im folgenden seien die charakteristischen Zahlen zusammengestellt:

1. Dunkler Anteil: 9,33% Nickeleisen von der Zusammensetzung: Fe 8,25%, Ni 1,03%, Co 0,05% (auf 100 bzw. 88,42% Fe, 11,04% Ni, 0,54% Co); das Verhältnis Fe: Ni (+Co) ist 7,6; das Material enthält 5,72 Troilit, 1,21 Chromit, das Verhältnis MgO: FeO in dem silikatischen Anteil ist etwa 3,2.

2. Heller Anteil: 9,31% Nickeleisen von der Zusammensetzung: Fe 8,06%, Ni 1,18%, Co 0,07% (auf 100 bzw. 86,58% Fe, 12,67% Ni, 0,75% Co); das Verhältnis Fe: Ni (+Co) ist 6,5; das Material enthält 4,72 Troilit, 0,06 Chromit, das Verhältnis MgO: FeO in dem silikatischen Anteil ist 3,5.

3. Zusammensetzung des ganzen Steines: 9,32% Nickeleisen von der Zusammensetzung Fe 8,16%, Ni 1,10%, Co 0,06% (auf 100, bzw. 87,56% Fe, 11,80% Ni, 0,64% Co); das Verhältnis Fe: Ni (+Co) ist 7; der Stein enthält 5,22 Troilit, 0,64 Chromit, das Verhältnis MgO: FeO im Olivin ist etwa 3,4—3,5. Das Verhältnis MgO: FeO im Bronzit ist nahezu 4.

Mineralogisches Institut der Universität Wien.

Die Minerale des böhmischen Mittelgebirges

Von
Prof. Dr. J. E. Hibschi
Wien

Mit 31 Abbildungen im Text

X, 196 S. gr. 8° 1934 Rmk 9.—

Während der letzten Jahrzehnte waren die Minerale des böhmischen Mittelgebirges Gegenstand eingehender und erfolgreicher Studien seitens einer Reihe von Mineralogen. Mit der neuen geologischen Aufnahme des Mittelgebirges ging parallel eine mineralogische Durchforschung dieses Gebietes. Diese führte zur Entdeckung mehrerer neuer Minerale und zur Feststellung neuer Fundorte von bereits bekannten Mineralgattungen im Mittelgebirge. Auch die Bildung der Minerale, ihre paragenetischen Verhältnisse und die Bildungsfolgen der genetisch verbundenen Mineralgesellschaften sowie die Art ihres Auftretens im Gebiete fanden ihre Klärung. So wurde die Kenntnis der Mittelgebirgsminerale nach allen Richtungen verbreitert und vertieft.

Es schien nun an der Zeit, die zerstreuten, an verschiedenen Orten veröffentlichten Ergebnisse der Studien an den Mineralen dieses Gebietes zusammenzufassen. Das ist in dem vorliegenden Buche versucht worden.

Das Buch besteht aus einem allgemeinen Teil, der die Mineralagerstätten, die Mineralbildung, deren Bedingungen im allgemeinen behandelt, die paragenetischen Verhältnisse, die Bildungsfolgen der Minerale, endlich die wichtigsten Mineral-Fundorte im Mittelgebirge anführt und aus einem besonderen Teil, der die bis jetzt im Gebiete beobachteten Mineralgattungen in systematischer Folge mit Angabe ihrer Fundorte behandelt. Ausführlich sind die Eigenschaften nur bei den Mineral-Formen beschrieben worden, die dem Gebiete eigen sind, namentlich bei den 14 Zeolithen, die man aus dem Mittelgebirge kennt.

Viele Minerale des Mittelgebirges haben seit je in der mineralogischen Wissenschaft eine besondere Würdigung erfahren. Deshalb wird diese Zusammenfassung allen Mineralogen willkommen sein.

Die mitteleuropäischen Silices

nach Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung in der Prähistorie

Von
Dr. Wilhelm Deecke

Prof. der Geologie u. Paläontologie a. d. Universität Freiburg i. Br.

VII, 112 S. gr. 8° 1933 Rmk 6.—

Inhalt: Einleitung. / I. **Mineralien**: Quarz. Opal. Gruppe des Chalcedon. Achat. Alpiner Radiolarit. Jaspis. Hornstein. Flint. / II. **Gesteine**: Quarzit. Quarzitischer Sandstein. Kieselschiefer. Limnoquarzite. Harte Kreide und Toter Kalk. Plasma und Verkieserter Tuff. Holzstein. / III. **Patina**. / IV. **Größe und Auswahl der bearbeiteten Silices**. / Literatur. Bestimmungstabelle. Orts- und Sachverzeichnis.

Wenn man Herkunft, Vorkommen und Eigenschaften der Silex-Mineralien und -Gesteine behandeln will, ist eine Beschränkung auf ein bestimmtes Gebiet von vornherein angezeigt. Entsprechend den Kenntnissen, welche der Verfasser in zahlreichen Museen, Sammlungen, bei Grabungen und Besuchen gewonnen hatte, bot sich das zentrale Europa als Raum der Bearbeitung von selbst dar. In diesem herrscht schon eine große Mannigfaltigkeit der benutzten Stoffe, wie der urgeschichtlichen Kulturen, welche eine solche Monographie erlauben.

Als besonders wertvoll in Deeckes Monographie ist eine Bestimmungstabelle anzusehen, die nach Art der Schlüssel für Tier- und Pflanzengattungen ausgearbeitet worden ist. Das ganze Werk kann als eine Ergänzung der Werke von Ludwig Pfeiffer (Verlag Gustav Fischer, Jena) gelten, in denen ausführlich die Technik der Urgeschichte und der Naturvölker behandelt ist, dieses Silexmaterial aber zu kurz kam.