

Über die Allgegenwart der chemischen Elemente.

Von Dr.-Ing. IDA NODDACK, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie
auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 10. Juli 1936.

(Eingeg. 31. August 1936.)

Wenn man eine Substanz chemisch analysiert, so wird man dies im allgemeinen aus zwei Gründen tun: Entweder will man die quantitative elementare Zusammensetzung der Substanz kennenlernen oder man möchte wissen, ob bestimmte Elemente in ihr enthalten sind. Im ersten Fall beschränkt man die Untersuchung gewöhnlich auf eine verhältnismäßig kleine Zahl von Elementen, deren Vorhandensein in der Substanz man aus irgendwelchen Gründen für wahrscheinlich hält. Von den qualitativ gefundenen Elementen interessieren dann am meisten diejenigen, die man z. B. bei Mineralien, von denen im folgenden hauptsächlich die Rede sein soll, zur Aufstellung der Formel braucht; die übrigen in geringerer Konzentration nachgewiesenen Elemente werden meist als Verunreinigungen bezeichnet. Dabei bleibt es dem Ermessen des Analytikers überlassen, auf wie viele solcher „Verunreinigungen“ er seine Analysensubstanz prüfen will und bis zu welcher unteren Grenze des Nachweises er geht.

Es ist allgemein bekannt, daß diese Verschwendigkeit, die den meisten chemischen Analysen in bezug auf Zahl und Grenze der nachgewiesenen Elemente anhaftet, zu vielen Trugschlüssen und Irrtümern geführt hat — und man kann erstaunt sein, daß in einer so sauberen Kunst, wie es die analytische Chemie ist, noch nie ernstlich der Versuch gemacht wurde, den Umfang der Analyse exakt zu definieren.

Sucht man, wie oben als zweiter Grund angegeben wurde, in der Substanz bestimmte Elemente, so geht man mit der Empfindlichkeit des Nachweises häufig sehr weit, aber man grenzt dann die Zahl der Elemente, die man nachweist, meist äußerst stark ein.

Nehmen wir ein praktisches Beispiel: Eine Zinkblende soll analysiert werden. Dann wird die Fragestellung im allgemeinen die sein: Wieviel Zink und wieviel Schwefel enthält die Blende? Im Gang der Analyse wird der Chemiker gewöhnlich noch kleine Mengen von Blei, Eisen und Kupfer und vielleicht noch Silber und Cadmium finden und auch diese Elemente nach Möglichkeit quantitativ bestimmen. Je nach der Umsicht des Analytikers und nach den Ansprüchen werden hier noch Gehalte von 0,5 bis 0,1 % erfaßt.

Ganz anders verläuft die Analyse, wenn man sich die Frage vorlegt, ob in einer bestimmten Zinkblende etwa Gallium in Spuren vorkommt. Dann wird man versuchen, aus dem Mineral nach einem bekannten Anreicherungsverfahren ein Konzentrat herzustellen, in dem sich das seltene Element chemisch direkt durch eine Reaktion nachweisen lässt. Bequemer wird man meist so verfahren, daß man von der Zinkblende ein optisches Spektrogramm aufnimmt und prüft, ob in diesem die Linien des Galliums vorhanden sind. Sowohl bei der Untersuchung des Konzentrates als auch bei der Durchsicht des Spektrogramms kann es vorkommen, daß man auch einige — in der Zinkblende seltene — Elemente auffindet, während zahlreiche andere unbeobachtet bleiben.

Beide Fragestellungen, die Formelsuche und die Spurensuche, ergeben also ein einseitiges Bild von der

chemischen Zusammensetzung einer Substanz; die eine liefert den groben Aufbau und vernachlässigt die geringen Beimengungen; die andere greift tief, aber einseitig, in die feinere Zusammensetzung hinein.

Wenn nun auch die meisten chemischen Analysen ausreichen, weil sie den an sie gestellten Voraussetzungen genügen, so geht doch aus den bisherigen Ausführungen hervor, daß eine ideale „voraussetzungslose“ Analyse sich auf alle bekannten Elemente erstrecken sollte. Sie sollte angeben, welche Elemente überhaupt in irgendwelchen Konzentrationen in der Substanz vorkommen und welche Elemente gänzlich fehlen.

Wir wollen einmal versuchen, uns an dem genannten Beispiel der Zinkblende ein Bild von der Möglichkeit einer solchen Idealanalyse zu machen.

Tabelle 1. Analyse einer Zinkblende.

I	II	III	IV
Zn = 63,55%	H = 0,09%	Co	$\Sigma Y, La - Cp = 0,00004\%$
S = 31,92%	Ca = 0,08%	Ni	$\Sigma \text{Platinmetalle} = 0,0007\%$
O = 1,15%	Cd = 0,08%	Cr	Re = 0,00001%
Fe = 1,57%	Al = 0,05%	Mo	
Si = 0,34%	Mg = 0,04%	Ge	
Mn = 0,27%	Se = 0,04%	Sn	
Pb = 0,15%	Cl = 0,03%	Ag	
As = 0,14%	Sb = 0,03%	Hg je 0,01—0,001%	
Cu = 0,13%	C = 0,02%	V	
	P = 0,02%	Te	
	Na = 0,01%	Ga	
	K = 0,01%	In	
	Ti = 0,01%	Zr	
	Bi = 0,01%	Sr	
		Sc	
		W	
		Au	
		Hf	
		Th je 0,001—0,0001%	
		U	
		Ba	
		Tl	
		Br	

In Tab. 1 ist die Zusammensetzung einer genau untersuchten Zinkblende aus Schlesien wiedergegeben. Die Reihe I zeigt die „grobe“ chemische Zusammensetzung, wie sie sich bei einer gewöhnlichen chemischen Analyse ergibt. Man erkennt, daß die Blende außer den Hauptbestandteilen Zink und Schwefel noch 7 Elemente in Konzentrationen größer als 0,1 % enthält.

In der Reihe II sind die Elemente aufgeführt, die sich auf chemischem Wege auffinden und bestimmen ließen, wenn man auf alle Beimengungen von 0,1 % bis herunter zu 0,01 % achtete. Es sind dies im ganzen 14 Elemente, deren Vorhandensein in der Blende meist nicht beachtet wird.

In der Spalte III stehen die Elemente, die zum Vorschein kommen, wenn man alle modernen physikalischen Nachweismittel, wie optische und Röntgenspektroskopie, bei der Analyse zu Hilfe nimmt. In dieser Spalte erscheinen 23 Elemente in fallenden Konzentrationen von 0,01 bis 0,0001 %. Viele von diesen Stoffen würde man in der Zinkblende von vornherein nicht erwarten.

Man könnte nun glauben, daß diese insgesamt 46 Elemente den vollständigen analytischen Bestand des Minerals ausmachen und daß von den 89 bekannten Grundstoffen die übrigen 43 fehlen. Aber dem ist nicht so. Aus verschiedenen Gründen wurde untersucht, ob die genannte Zinkblende außer Sc auch noch andere seltene Erden, ferner Platinmetalle und Rhenium enthält. Diese Elemente waren direkt auf keinem Wege nachweisbar. Es wurden deshalb spezielle chemische Anreicherungsverfahren ausgearbeitet, um erstens die Erden¹⁾, zweitens die Platinmetalle und drittens das Rhenium chemisch anzureichern und in Form von Konzentraten zu gewinnen. In allen drei Fällen gelang der Nachweis der gesuchten Elemente in den Konzentraten. In der Spalte IV sind die Gehalte der Blende an diesen insgesamt 22 Stoffen angegeben.

Von den 89 Elementen fehlen dennoch nur noch 21. Da aber Th und U bereits (Reihe III) nachgewiesen sind, müssen auch ihre radioaktiven Folgeprodukte Pa, Ac, Ra, Rd und Po in dem Mineral vorhanden sein.

Danach bleiben nur noch 16 Elemente übrig, die in der Zinkblende nicht nachgewiesen wurden. Es sind dies die Edelgase, die seltenen Alkalien und die Elemente Be, B, N, F, J, Ma, Nb und Ta. Ich glaube, es unterliegt keinem Zweifel, daß auch diese Elemente in der Blende vorkommen und daß man sie durch geeignete Anreicherungsverfahren soweit konzentrieren könnte, daß sie nachweisbar werden.

Tabelle 2. Kupferschiefer von Mansfeld.

I	O = 42 % Si = 26 %	Al = 9 % Ca = 6 % Mg = 4 %	Fe = 4 % Cu = 3 % S = 6 %	
II	Na = 1,8 % K = 0,4 % C = 0,9 %	Sr = 0,2 % Cl = 0,6 %	Ni = 0,3 % Zn = 0,5 % Mn = 0,2 %	Ti = 0,3 % N = 0,2 % V = 0,1 %
III	Mo = 0,08 % Cr = 0,04 % F = 0,02 %	Sr = 0,04 % Ba = 0,02 % Zr = 0,02 %	Co = 0,05 % As = 0,09 % Pb = 0,04 %	Se = 0,03 % Sn = 0,02 % Hf = 0,002 %
IV	Li = $8 \cdot 10^{-6}$ W = $2 \cdot 10^{-6}$ Ag = $3 \cdot 10^{-6}$	Ga = $9 \cdot 10^{-6}$ Cd = $8 \cdot 10^{-6}$ Th = $8 \cdot 10^{-6}$	Ge = $8 \cdot 10^{-6}$ Bi = $5 \cdot 10^{-6}$ Pd = $2 \cdot 10^{-6}$	Te = $2 \cdot 10^{-6}$ Sb = $5 \cdot 10^{-6}$ Pt = $5 \cdot 10^{-6}$
V	Ru = $3 \cdot 10^{-7}$ Au = $3 \cdot 10^{-7}$ U = $2 \cdot 10^{-7}$ Be = $5 \cdot 10^{-7}$	In = $3 \cdot 10^{-7}$ Tl = $2 \cdot 10^{-7}$ Nb = $8 \cdot 10^{-7}$ Ta = $6 \cdot 10^{-7}$	Re = $4 \cdot 10^{-7}$ Ir = $4 \cdot 10^{-8}$ J = $4 \cdot 10^{-8}$	Os = $3 \cdot 10^{-8}$ Rh = $2 \cdot 10^{-8}$ Hg = $2 \cdot 10^{-8}$
				Y = $3 \cdot 10^{-8}$ La = $2 \cdot 10^{-6}$ Sc = $4 \cdot 10^{-6}$

Nach diesem Beispiel der Zinkblende möchte ich als zweiten Fall eines sehr genau untersuchten Minerals den Mansfelder Kupferschiefer nennen, dessen bisher erforschte Zusammensetzung in Tab. 2 wiedergegeben ist.

Hier zeigt sich das gleiche Bild: die meisten der bekannten Elemente sind bereits in diesem Material nachgewiesen, und nach den noch fehlenden ist nicht genügend gesucht worden. Man hat durchaus den Eindruck, daß man auch diese Elemente finden würde, wenn man genug Arbeit und Zeit darauf verwenden würde.

Ähnliches ergeben die Analysen noch vieler vollständig oder doch nahezu vollständig untersuchter Mineralien, und man braucht nicht bei den Mineralien stehenzubleiben — auch Substanzen aus Organismen und Kunstprodukte zeigen dasselbe Bild: Je weiter man mit der Empfindlichkeit des Nachweises geht, um so größer wird die Zahl der nachweisbaren Elemente. Man hat durchaus den Eindruck, als wenn sich bei genügender analytischer Empfindlichkeit in allen Substanzen alle Elemente würden nachweisen lassen. Doch ist das bisher vorliegende Material an vollständigen Analysen noch viel zu gering, um diesen Eindruck beweisen zu können.

¹⁾ Vgl. I. Noddack, Die Häufigkeiten der Seltenen Erden in Meteoriten, Z. anorg. allg. Chem. 225, 337 [1935].

Erheblich weiter kommt man, wenn man die oben unterschiedene zweite Fragestellung bei der Analyse, die Spurensuche, möglichst ausgedehnt bearbeitet, wenn man sich also einzelne Elemente vornimmt und deren Nachweis in möglichst vielen Mineralien zu führen versucht.

Zu diesem Gegenstand haben wir ein verhältnismäßig großes Beobachtungsmaterial liefern können²⁾. Bei der Suche nach den Ekamanganen mußten aus zahlreichen Mineralien durch chemische Anreicherung Konzentrate hergestellt werden, in denen die Ekamangane nunmehr physikalisch oder chemisch nachgewiesen werden sollten. Bei diesen Anreicherungsverfahren konzentrierten sich nicht nur die Ekamangane, sondern auch alle Elemente, die ihnen chemisch recht ähnlich sind. Es waren dies vor allem die Elemente V, Mo, W, Ru, Os, Ge und As, meist auch Rh, Ir, Pd, Pt, Sb und Pb. Durch geringe Abänderungen des Anreicherungsganges konnten alle diese Metalle quantitativ erfaßt werden.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß man die genannten Elemente sämtlich in allen untersuchten Mineralien nachweisen und bestimmen kann, wenn man nur eine genügend große Menge von Ausgangsmaterial in Arbeit nimmt. Wir haben im Lauf der Zeit etwa 2000 Vorkommen von 600 verschiedenen Mineralienarten in dieser Weise untersucht.

Ehe ich nun weitere Schlüsse ziehe, wollen wir uns fragen, was diese Zahl von 2000 Proben gegenüber dem

Mineralienbestand der Erde bedeutet. Wenn man große mineralogische Sammlungen betrachtet oder Handbücher der Mineralogie durchblättert, so findet man dort viele Tausende von Mineralvorkommen, und man gewinnt den Eindruck, daß die wirkliche Zahl der irdischen Mineralien nahezu unendlich groß wäre. Aber dieser Eindruck ist nicht richtig. An wirklichen Mineralarten kennen wir etwa 1800, von denen einzelne natürlich ein Viertausendfaches Vorkommen zeigen³⁾. Diese verschiedenen Vorkommen einer bestimmten Mineralart gleichen sich in der Formel (d. h. in der groben Zusammensetzung) nicht immer vollständig, doch zeigen sie eine weitgehende Ähnlichkeit. In der feineren Zusammensetzung ergeben sich manchmal erhebliche Unterschiede, aber diese Unterschiede bestehen für jedes in kleiner Menge enthaltene Element nur in seiner Konzentration, nicht darin, daß es einmal vorhanden ist und ein andermal nicht — wir haben noch nie gefunden, daß sich bei einer Mineralart in einem Vorkommen ein Element nachweisen ließ, das in einem andern Vorkommen überhaupt nicht aufzufinden war.

Die soeben angeführte Zahl von 600 untersuchten Mineralarten stellt also einen erheblichen Bruchteil der überhaupt bekannten Mineralien dar, und wenn in einzelnen Fällen nur ein Vorkommen, in anderen aber zwei, drei oder zehn Vorkommen derselben Mineralart untersucht wurden, so konnten hierdurch die Befunde nur reproduziert werden.

In fast allen Fällen waren also die Elemente Re, V, Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, As, Sb, Ge und Pb nachweisbar, und ich glaube, daß das, was für die untersuchten 600 Mineralarten gilt, auch für die noch nicht untersuchten 1200 zutrifft, da die untersuchten sich ziemlich wahllos über das ganze Mineralreich verteilen. Es werden die genannten Elemente auch in den übrigen 1200 Mineralien in irgend einer Konzentration vorhanden sein, d. h. aber mit andern

²⁾ I. u. W. Noddack, Z. physik. Chem., Abt. A. 154, 207 [1931].

³⁾ 1800 Mineralarten bedeuten 1800 Mineralien mit verschiedener chemischer Formel; dabei wurden also Mineralien, die verschiedene Namen tragen, aber nahezu die gleiche Zusammensetzung haben, als ein Mineral gezählt.

Worten, daß die genannten Elemente in den Mineralien **allgegenwärtig** sind.

Wenn man nun die angeführten Elemente näher betrachtet, so erkennt man, daß es sich um seltene, zum Teil um sehr seltene Elemente handelt, und es liegt der Schluß nahe, daß das, was für diese seltenen Elemente gilt, auch für die häufigen zutreffen wird, d. h., daß auch diese Elemente in allen Mineralien vorkommen werden.

Wir haben uns nicht mit diesem Analogieschluß begnügt, sondern für eine Reihe von anderen Elementen Anreicherungs- und Nachweisverfahren ausgearbeitet und zahlreiche Mineralien diesen Verfahren unterworfen. Dabei ergab sich, daß die Elemente Si, Fe, P, Co, Ni, Cr, Mn, Cu, Ag, Zn und Sn ebenfalls in allen untersuchten Mineralien aufzufinden waren, wenn man eine genügende Empfindlichkeit des Nachweises erreichte. Man darf aus diesen Untersuchungen mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß auch diese Elemente in allen Mineralien vorhanden sind. Nun stellen zwar die insgesamt 25 Elemente, die in so zahlreichen Mineralien nachgewiesen werden konnten, noch lange nicht das Periodische System dar, aber ihre chemischen Charaktere sind so verschieden und die Auswahl erfolgte so zufällig, daß man, wie ich glaube, den Satz von der Allgegenwart auf alle Elemente ausdehnen kann und sagen darf: **Alle chemischen Elemente kommen in allen Mineralien vor.**

Man könnte hier einen Einwand machen und sagen, daß zwar die Elemente und die Mineralien willkürlich ausgewählt waren und daß die Anzahl der Untersuchungen genügen würde, um den Satz von der Allgegenwart der chemischen Elemente in den Mineralien aufzustellen, daß aber die untersuchten Mineralien möglicherweise nicht rein waren. Die vielen, in einzelnen Mineralien gefundenen Elemente, die oft scheinbar gar nicht zu der Mineralart passen, ließen sich vielleicht durch Beimengungen fremder Mineralarten erklären. Wirklich reine Mineralien würden vielleicht nur eine kleine Gruppe von Elementen enthalten.

Zu diesem Einwand läßt sich folgendes sagen: Die zu untersuchenden Mineralien wurden vor der Analyse nach Möglichkeit von allen Verunreinigungen befreit, und zwar durch Aussuchen der Stücke, durch mechanische Reinigung, durch Schlämmung, Flotation oder durch Magnetscheidung. Manchmal konnten auch leichter lösliche mineralische Verunreinigungen von dem schwerer angreifbaren Mineral durch chemische Behandlung getrennt werden. Eine weiter eingreifende Behandlung der Mineralien wäre unzulässig, da sie die chemische Zusammensetzung in völlig unkontrollierbarer Weise verändern könnte. Betrachtet man die so gereinigten Mineralien mit dem bloßen Auge oder mit dem Mikroskop, so entdeckt man in ihnen oft Einschlüsse, deren Größe von der direkten Sichtbarkeit bis herab zur Grenze der mikroskopischen Erkennbarkeit schwankt. Aber auch unterhalb dieser Grenze sind Beimengungen vorhanden, denn optisch klare Mineralien, wie Diamant, Bergkristall usw., zeigen bei der Analyse Beimengungen vieler Elemente, die entweder in submikroskopischer oder atomarer Form in den Mineralien enthalten sind. Es ist selbstverständlich, daß diese Beimengungen je nach ihrer Art und Masse den Analysenbefund beeinflussen müssen.

Da man bisher keine Vereinbarung darüber getroffen hat, bis zu welcher Größe und Masse man die nichtatomaren Beimengungen als zum Mineral gehörig betrachten will, enthalten die Mineralanalysen eine gewisse Unbestimmtheit. Man könnte zwar einen Idealtyp des einheitlichen Minerals festsetzen, indem man es nach einer bestimmten chemischen Formel aufbaut und vielleicht noch eine Vertretung der Hauptelemente durch gewisse isomorphe atomare Beimengungen zuläßt. Da aber der Begriff der Isomorphie bisher nicht exakt definiert ist, und da es in den einzelnen Fällen

nicht möglich sein wird, anzugeben, welche Beimengungen atomar vorhanden sind, wäre diese Festsetzung willkürlich, und in der Natur kommen derartige Mineralien nicht vor. Die natürlichen Mineralien enthalten stets eine große Anzahl nachweisbarer Elemente und, wie aus den oben angegebenen Befunden hervorgeht, enthalten sie sehr wahrscheinlich immer alle Elemente.

Um die eben genannte Unbestimmtheit bei der Auswertung der Mineralanalysen zu entfernen, möchte ich folgende Definition für das einheitliche Mineral annehmen: Ein Mineral ist dann einheitlich, wenn es Einkristalle bildet. Alle in diesen Einkristallen vorhandenen Beimengungen, gleichgültig, ob sie von sichtbarer, mikroskopischer, submikroskopischer oder atomarer Größe sind, müssen zum Bestande des Minerals gerechnet werden, da der Kristall ohne Störung durch sie gewachsen ist. Beobachtet man derartige Einsprengungen von bestimmter Größe in einem Einkristall, so kann man annehmen, daß auch noch kleinere, bis herab zu atomarer Größe, in ihm enthalten sind. Natürlich läßt sich diese Definition für die Einheitlichkeit der Mineralien in der Praxis nicht immer streng anwenden, da viele Mineralien undeutlich kristallisieren. Bei den hier ausgewerteten Untersuchungen wurde aber versucht, sie nach Möglichkeit innezuhalten.

In einzelnen Fällen wurde auch die Änderung verfolgt, die die Zusammensetzung der Mineralien erfährt, wenn man aus dem gepulverten Mineral die nichtatomaren Beimengungen durch physikalische Methoden sukzessive entfernt. Dabei ergab sich, daß man die „artfremden“ Elemente nur teilweise, d. h. einen Teil ihrer Masse, entfernen kann. Selbst in den sorgfältig gereinigten Mineralien bleibt die ganze Skala der Elemente erhalten, ihre Konzentrationsfolge erfährt natürlich durch die Reinigung eine weitgehende Veränderung.

Wenn man nun bedenkt, daß alle irdischen Produkte der belebten und der unbelebten Natur auf irgendeinem Wege aus den Mineralien hervorgegangen sind oder daraus hergestellt werden, und dazunimmt, daß in vielen dieser Produkte zahlreiche, auch sehr seltene, Elemente bereits nachgewiesen wurden, so wird man, wie ich glaube und schon erwähnte, den Satz von der Allgegenwart der chemischen Elemente noch verallgemeinern können. Es ist wahrscheinlich, daß alle chemischen Elemente in allen irdischen Substanzen vorkommen. Im folgenden wollen wir uns aber nur mit der Allgegenwart der Elemente in den Mineralien beschäftigen.

Selbstverständlich ist der Satz von der Allgegenwart der Elemente nur ein Wahrscheinlichkeitssatz, und er wird nicht einmal für die Mineralien durch die Analyse je direkt bewiesen werden können, da, wie ich eingangs erwähnte, nicht alle Mineralien mit allen ihren Vorkommen auf alle Elemente untersucht werden können. Seine hauptsächlichen Stützen sind das bereits vorliegende Analysenmaterial und der Befund, daß man jedes noch so seltene Element in jedem beliebigen Mineral auffinden kann, wenn man nur genug Mühe darauf verwendet. Als Beispiel hierfür sei das Rhenium genannt, das wir in 930 von 2000 untersuchten Mineralproben bereits nachgewiesen haben⁴⁾ (von den übrigen Mineralien konnten wir meist nicht genügend Substanz in Arbeit nehmen, um das Rhenium bis zum Nachweis anzureichern; wir sind fest überzeugt, daß auch sie Rhenium in irgendeiner geringen Konzentration enthalten).

Sicher ist auch, daß der Satz von der mineralischen Allgegenwart der Elemente nur für makroskopische Verhältnisse gilt. Man kann sich vorstellen, daß man ein Stück einer Substanz so weit zerkleinert, bis von irgendeinem seltenen Element nur noch 1 Atom in dem Stück enthalten

⁴⁾ Vgl. I. u. W. Noddack, Die Geochemie des Rheniums, Z. physik. Chem., Abt. A, 154, 207 [1931].

ist. Wenn man dann dieses Stück nochmals teilt, so entsteht natürlich mindestens ein Stück, das von dem seltenen Element kein Atom mehr enthält. Hier liegt also eine Grenze der Allgegenwart. Wie ich später noch zeigen will, liegt diese Grenze für die meisten Elemente aber sehr tief und kommt bei Substanzmengen, wie man sie für Analysen in Arbeit nimmt, nie in Frage. —

Wenn man die Literatur auf Beobachtungen über die „Allgegenwart“ einzelner Elemente hin durchsieht, so findet man einige derartige Angaben. Es war z. B. seit langem bekannt, daß alle Bodenarten und Gesteine der Erdoberfläche in geringem Maße radioaktiv sind⁵⁾.

J. Papish⁶⁾ wies nach, daß das Germanium, das man nach seiner Entdeckung im Jahre 1886 Jahrzehntelang für sehr selten hielt, weil man es nur in einem seltenen Erz (Argyrodit) in erheblicher Konzentration, daneben in der häufigen Zinkblende in geringer Konzentration gefunden hatte, zu den meist verbreiteten Elementen gehört. Er stellte seine Anwesenheit in allen untersuchten Silikaten spektroskopisch fest. Auch V. M. Goldschmidt⁷⁾ wies dann auf die starke Verbreitung des Germaniums hin und bestimmte seinen Gehalt in verschiedenen Steinkohlen. G. Eberhard⁸⁾ zeigte auf spektroskopischem Wege die Anwesenheit des Scandiums in den meisten von 825 untersuchten Mineralproben.

Die Empfindlichkeit der optischen Spektroskopie führte auch sonst in mehreren Fällen zum Nachweis der starken Verbreitung einzelner Elemente; systematische Untersuchungen für möglichst alle Gesteine der Erdkruste sind mir jedoch nicht bekannt.

In neuester Zeit ist eine derartige Untersuchung auf rein chemischem Wege ausgeführt worden. A. Stock⁹⁾ zeigte, daß das Quecksilber sehr weit verbreitet ist. Er wies es in vielen einzelnen Gesteinen und in Gesteinsdurchschnittsproben nach, in Wald- und Ackerböden, in Kohlen und verschiedenen Wassersorten, ferner in Algen, Gemüse, Obst, Mehl, Fleisch, Fetten, Milch, Fischen usw. Er sagt, daß Spuren Hg überall vorkommen. Allerdings meint er, daß die Verbreitung des Hg durch seine Flüchtigkeit begünstigt würde, durch die es sich vor allen anderen Metallen auszeichnet. —

Nachdem wir den Satz von der Allgegenwart der chemischen Elemente aufgestellt hatten, erhob sich die Frage: Wieviel ist denn mindestens von allen Elementen in allen Substanzen vorhanden? Es ist verständlich, daß eine Beantwortung dieser Frage auch nur für die Mineralien (etwa in tabellarischer Form) nicht möglich ist, denn es würde bedeuten, daß man die bekannten 1800 Mineralarten mit ihren ungezählten verschiedenen Vorkommen derart vollständigen Analysen unterzöge, wie ich sie eingangs geschildert habe, und dazu dürfte wohl die Arbeitskraft einer ganzen Generation von Chemikern nicht ausreichen. Außerdem würde uns ein derartiges Wissen aller analytischen Daten zwar in mancher praktischen Hinsicht nützen, es würde uns aber allein keinen Einblick in die Gesetze geben, nach denen die chemischen Elemente verteilt sind.

Wenn man zu derartigen Gesetzmäßigkeiten über die geochemische Verteilung bestimmter Elemente gelangen will, lassen sich zwei gänzlich verschiedene Wege einschlagen: Man kann einmal aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente Regeln ableiten, nach denen diese Elemente sich mit andern vergesellschaften müssen.

⁵⁾ Vgl. Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 549, Verlag Teubner, Leipzig-Berlin 1927.

⁶⁾ J. Papish, Econ. Geol. 24, 470 [1929].

⁷⁾ V. M. Goldschmidt, Gött. Nachr. 1930, 1, und 1933, 141 u. 371.

⁸⁾ G. Eberhard, S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1908, 851, und 1910, 404.

⁹⁾ A. Stock u. F. Cucuel, Naturwiss. 22, 390 [1934].

Dieser Weg ist für die grobe Zusammensetzung von Mineralien in vielen Fällen mit Erfolg in der Kristallchemie beschritten worden. Man hat dabei allerdings auf die kleinen Beimengungen zu wenig Rücksicht genommen, und es soll später an anderer Stelle gezeigt werden, daß die Regeln der Isomorphie einer ganz erheblichen Erweiterung bedürfen, wenn man sie allgemein anwenden will.

Der zweite Weg ist der statistische. Man kann sich die Frage vorlegen: In wie vielen Substanzen kommt ein bestimmtes Element in Konzentrationen von mehr als 1% oder 0,1% oder 0,01% usw. vor? Wenn es gelingt, diese Frage für ein Element zu beantworten, so kann man eine Kurve für die statistische Verteilung dieses Elementes in den Mineralien aufstellen. Mit dem Charakter derartiger Verteilungskurven wollen wir uns ein wenig näher beschäftigen.

Zunächst muß ich darauf eingehen, warum man die Kurve als „statistisch“ bezeichnen muß. Wenn man wirklich alle Mineralien mit ihren vielen verschiedenen Vorkommen auf das Element untersuchte, so wäre die danach aufgestellte Verteilungskurve natürlich nicht statistisch, sondern absolut sicher. Da aber eine derartige Untersuchung aus den oben angeführten Gründen unmöglich ist, wird man nicht alle Mineralarten, sondern nur sehr viele und von jeder Art nicht alle Vorkommen, sondern nur einige untersuchen und auf die übrigen nicht untersuchten Arten und Vorkommen Wahrscheinlichkeitsschlüsse ziehen. Damit erhalten alle Aussagen über das Vorkommen eines Elementes in der Gesamtheit der Mineralien den Charakter der Wahrscheinlichkeit, und die aus derartigen Daten gewonnene Kurve hat statistischen Charakter.

Als Beispiel einer derartigen Kurve möchte ich diejenige eines verhältnismäßig seltenen Elements wählen: des Molybdäns. Dieses Element erhielten wir bei allen Versuchen, bei denen wir das Rhenium aus Mineralien anreichern wollten, zusammen mit dem Rhenium. Da nun, wie ich bereits erwähnte, etwa 2000 Mineralproben auf ihren Re-Gehalt untersucht wurden, liegt über das Mo ein recht reichhaltiges Material vor.

Es gibt etwa 11 verschiedene Molybdänmineralien, d. h. Mineralien, in denen Mo am Aufbau der Mineralformel maßgebend beteiligt ist. In diesen Mineralien liegt der Mo-Gehalt je nach der Zusammensetzung zwischen 25 und 70%. Wenn man nun nach Mineralien sucht, die etwas weniger Mo, z. B. 5—10%, enthalten, so zeigt sich in der Natur eine auffallende Armut an derartigen Verbindungen. Erst für Mo-Gehalte von 1—3% können wir 6 Mineralien angeben. Geht man aber mit der Gehaltsgrenze weiter herunter, so steigt die Anzahl der Mineralien, die soviel Mo enthalten, sehr schnell an. Unter 600 verschiedenen auf Mo untersuchten Mineralarten fanden wir 10, die 0,1 bis 1,0% Mo enthielten. Hier setzt nun die Statistik ein: Da die untersuchten Mineralarten sich ziemlich wahllos über das ganze Mineralreich verteilen, kann man schließen, daß sich innerhalb der bekannten 1800 Mineralarten dreimal mehr, also 30 Mineralien, auffinden lassen, deren Mo-Gehalt zwischen 0,1 und 1,0% liegt. Bei der gleichen Schlußweise ergaben sich für Mo-Gehalte über 10^{-4} , aber unter 10^{-3} , 80 Mineralien, für Gehalte zwischen 10^{-4} und 10^{-5} 180 Mineralien und für Gehalte zwischen 10^{-5} und 10^{-6} 400 Mineralien.

Trägt man die Zahl der Mo-haltigen Mineralien in Abhängigkeit von der Mo-Konzentration in logarithmischer Darstellung in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein und nimmt dabei für die einzelnen Konzentrationspunkte alle Mineralien, die mehr als 10^{-x} Mo enthalten, so ergibt sich das Bild der Mo-Kurve in Abb. 1.

Die Abszisse wird durch die reziproken Konzentrationen (in logarithmischer Darstellung), die Ordinate durch die Logarithmen der Mineralzahlen dargestellt. Die Kurve ver-

läuft zunächst etwas flach, entsprechend der geringen Zunahme der Mineralienzahl bei fallender Konzentration. Der weitere Verlauf der Kurve hinter 10^{-2} ist steiler und bei der gewählten Darstellung fast geradlinig bis herunter zu Konzentrationen von 10^{-7} .

Wir haben versucht, auch für einige andere seltene Elemente den Verlauf der Verteilungskurve festzustellen. In Abb. 1 ist z. B. die des Pt angegeben. Bei diesem Element sind die numerischen Werte natürlich andere, aber der Charakter der Kurve ist derselbe wie derjenige der Mo-Kurve. Ähnliche Kurven fanden wir für Ni, Ge und Os. Von gewissem Interesse ist vielleicht noch die Kurve des sehr seltenen Re. Hier gibt es erst bei einem Gehalt von 10^{-4} ein Mineral, kurz hinter diesem Wert aber beginnt wiederum ein steiler Anstieg.

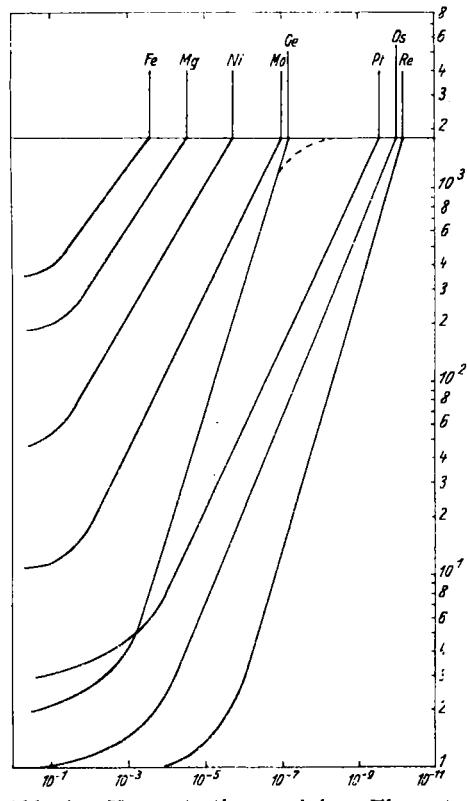


Abb. 1: Konzentrationen einiger Elemente in den Mineralien.

Auch für häufige Elemente lassen sich derartige statistische Verteilungskurven aufstellen. In Abb. 1 ist z. B. die Kurve des Eisens wiedergegeben. Die Zahl der Fe-reichen Mineralien beträgt schon 360, Gehalte bis herab zu 1% Fe zeigen 700 Mineralien und Gehalte bis zu 0,1% 1250 Mineralien. Ähnlich verläuft die Kurve des häufigen Magnesiums.

Die in der Abbildung wiedergegebenen Kurven zeigen einen gleichmäßig stetigen Verlauf. Die Kurven der meisten Elemente beginnen flach, durchlaufen ein Gebiet größter Krümmung und steigen dann steil und nahezu geradlinig bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate 1800 an. Dieser gleichmäßige Verlauf ist durch den statistischen Charakter der Kurven bedingt. Könnte man für ein Element die exakte Verteilungskurve aufstellen, würde man also wirklich in allen Vorkommen der 1800 Mineralien den Gehalt an diesem Element bestimmen, so würde der Verlauf der exakten Verteilungskurve durchaus nicht so gleichmäßig sein. Diese Kurve bestände vielmehr aus vielen einzelnen Stücken mit Knicken und Krümmungen, denn die Zunahme der Mineralienzahl mit abnehmender Elementkonzentration wird nicht gleichmäßig verlaufen. Auch würde eine derartige Kurve nicht geradlinig unter großem Winkel auf den Ordinatenwert 1800 zulaufen. Sie würde noch einmal nach rechts umbiegen und asymptotisch auf die genannte Ordinate zulaufen (wie dies

in Abb. 1 bei der Kurve des Ge durch die gestrichelte Linie angedeutet ist); denn man würde wohl immer noch vereinzelte Mineralien finden, die etwas weniger von einem Element enthalten, als den in Abb. 1 angegebenen Grenzwerten entspricht. Aber derartige exakte Kurven besäßen — selbst wenn man sie aufstellen könnte — für die Anwendung doch keinen größeren Wert als die statistischen Kurven.

An den statistischen Kurven über die Verteilung der Elemente innerhalb der Mineralien interessieren vor allem zwei Punkte: Der Punkt der größten Krümmung zwischen dem flachen und dem steilen Anstieg und der Schnittpunkt der verlängerten Kurve mit dem Ordinatenwert 1800. Der erstere Punkt, den ich den Dispersionspunkt nennen möchte, gibt ein Maß für die beginnende Dispersion des Elementes innerhalb der Gesamtheit der Mineralien; auf ihn möchte ich hier nicht näher eingehen, sondern nur erwähnen, daß er für die Geochemie Interesse hat. Dagegen möchte ich den Schnittpunkt der Kurve mit dem Ordinatenwert 1800 näher besprechen. Dieser Punkt gibt die Mindestkonzentration an, in der das betreffende Element in allen bekannten 1800 Mineralien der Erdoberfläche vorkommt. Man erhält diesen Konzentrationswert, indem man die Verteilungskurve nach oben geradlinig verlängert. Wir wollen diese Grenzkonzentration, die für jedes Element charakteristisch ist, seine **mineralische Allgegenwärtskonzentration** nennen. In der folgenden Tabelle habe ich versucht, die mineralischen Allgegenwärtskonzentrationen einiger Elemente abzuschätzen.

Tabelle 3.
Die mineralischen Allgegenwärtskonzentrationen einiger Elemente

Element	Allgegenwärts-konz.	Ird. Häufigkeit (Atomhäufigkeit, $\sum \text{Elemente} = 1$)	Allgegenwärts-konz.
	ird. Häufigkeit		ird. Häufigkeit
Fe	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	1 : 60
O	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,49 \cdot 10^{-1}$	1 : 2745
Mg	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	1 : 526
Si	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-1}$	1 : 2500
Al	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,96 \cdot 10^{-2}$	1 : 3300
Ni	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,47 \cdot 10^{-5}$	1 : 3,8
Mo	$1 \cdot 10^{-7}$	$5,77 \cdot 10^{-7}$	1 : 5,8
Ge	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$2,46 \cdot 10^{-7}$	1 : 3,7
Sn	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$9,01 \cdot 10^{-7}$	1 : 61
In	$8 \cdot 10^{-9}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$	1 : 2
Pt	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$2,66 \cdot 10^{-9}$	1 : 9,5
Os	$1 \cdot 10^{-10}$	$1,24 \cdot 10^{-9}$	1 : 12,4
Re	$7 \cdot 10^{-11}$	$9,34 \cdot 10^{-11}$	1 : 1,3

Die höchsten Allgegenwärtskonzentrationen weisen hier Sauerstoff und Eisen auf; diese beiden Elemente kommen schon in 1500 bzw. 1250 Mineralien zu mehr als 0,1% vor. Ihre Allgegenwärtskonzentrationen liegen bei $2 \cdot 10^{-4}$ und $2,5 \cdot 10^{-4}$, d. h. es gibt — statistisch gesehen — kein Mineral, in dem nicht mindestens 0,02% O und 0,025% Fe enthalten sind. Dann folgen Mg, Si und Al mit ebenfalls ziemlich hohen Werten der Allgegenwärtskonzentration. Für die meisten andern Elemente ergeben sich Werte zwischen 10^{-6} und 10^{-11} . Kleinere Allgegenwärtskonzentrationen als 10^{-11} scheint es nur für die radioaktiven Abbauprodukte zu geben (für Ra gibt Joly einen Wert von $2 \cdot 10^{-12}$ an).

In der dritten Spalte der Tabelle stehen die irdischen Häufigkeiten der betreffenden Elemente, und in Spalte 4 ist der Quotient aus Allgegenwärtskonzentration und irdischer Häufigkeit angegeben. Es ist verständlich, daß Elemente, die gern eigene Mineralien bilden, in den übrigen Mineralien verarmt sind. Bei diesen Elementen wird also der genannte Quotient klein sein. Dies ist vor allem bei häufigen Elementen wie Si, Al und Mg der Fall. Bildet aber ein Element wenig oder keine eigenen Mineralien, dispergiert es also innerhalb vieler Mineralien, so wird der Quotient größer. Dies muß vor allem bei seltenen Elementen eintreten. Beispiele sind Mo, Ge, In und Ni. Wäre ein seltes Element

völlig gleichmäßig in allen Mineralien verteilt, so wäre seine Allgegenwarkonzentration gleich seiner irdischen Häufigkeit, der Quotient aus beiden also gleich 1. Das sehr seltene Rhenium mit einem Quotienten von 1:1,3 kommt diesem Grenzfall am nächsten.

Ich erwähnte vorhin, daß die Menge eines beliebigen Minerals, in dem nicht mehr alle Elemente enthalten sind, sehr klein sein muß. Nunmehr bin ich in der Lage, Zahlenwerte hierfür zu bringen. Nehmen wir ein recht seltenes Element, wie das Re, also einen recht ungünstigen Fall: Dieses Element hat eine Allgegenwarkonzentration von $7 \cdot 10^{-11}$, d. h. unter $1,4 \cdot 10^{10}$ Atomen eines beliebigen Minerals wird mindestens 1 Re-Atom vorkommen. Nun sind aber $1,4 \cdot 10^{10}$ Atome nur etwa 10^{-12} g (= 1 Millionstel γ). Die Allgegenwarkonzentrationen fast aller andern Elemente sind erheblich größer, d. h. die Masse, die mindestens 1 Atom der betreffenden Elemente enthält, ist noch kleiner als 10^{-12} g. Es sind also in jeder zur Analyse benutzten Mineralmenge tatsächlich alle Elemente vorhanden (und zwar selbst von sehr seltenen Elementen mindestens 10^8 bis 10^{12} Atome).

Es ist daher sinnlos, zu sagen, ein Element komme in einem Mineral nicht vor; Sinn hat nur die Angabe, daß es sich bis herab zu einer bestimmten Grenze nicht nachweisen ließ. Ebenso wäre es z. B. sinnlos, anzugeben, ein Mineral enthalte 0,01 % Fe, und zu glauben, man habe damit eine spezifische Eigenschaft des Minerals angegeben; man muß sich vorher davon überzeugen, ob man mit der genannten Angabe merklich über der Allgegenwarkonzentration des Fe bleibt.

Man könnte vielleicht glauben, daß die Allgegenwart und die Allgegenwarkonzentration der Elemente etwas sind, was den analytischen Chemiker wenig angeht, weil diese Grenzkonzentrationen für die meisten Elemente so tief liegen, daß sie bei der gebräuchlichen Analyse nur sehr selten erfaßt werden. Das ist richtig, solange man bei der Allgegenwarkonzentration selbst bleibt. Nun besagt aber die Allgegenwarkonzentration — nach ihrer Definition auf statistischer Grundlage — doch nur, daß die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins eines Elementes in dieser Konzentration gleich 1 ist.

Damit ist aber nicht gesagt, daß das betrachtete Element nicht auch in einer größeren Konzentration in dem Mineral vorkommen kann. Diese Möglichkeit ist durchaus gegeben. Nur ist dann die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein des Elements in solcher Konzentration nicht gleich 1, sondern kleiner.

Nehmen wir als Beispiel das Eisen: Die Allgegenwarkonzentration des Fe ist $2,5 \cdot 10^{-4}$. Mindestens in dieser Konzentration soll es statistisch in allen 1800 Mineralien vorhanden sein. Legen wir uns nun die Frage vor: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Fe in einem beliebigen Mineral zu mindestens 0,1% vorkommt? Nach der Verteilungskurve für Fe in Abb. 1 ist dieses Element in 1250 von 1800 Mineralarten mit einer Konzentration von mindestens 0,1% enthalten. Für ein beliebiges Mineral ist daher die Wahrscheinlichkeit, daß Fe in ihm in einer Konzentration von mindestens 0,1% vorhanden ist, gleich $\frac{1250}{1800} = 0,7$. Für Ni wäre die entsprechende Wahrscheinlichkeit eines Vorhandenseins von mindestens 0,1% gleich 0,122, für Ge gleich 0,0072 usw. (vgl. dazu die entsprechenden Kurven in Abb. 1)¹⁰⁾. Für jedes Element besteht also in jedem Mineral eine gewisse **Vorkommenswahrscheinlichkeit** oberhalb einer Mindestgrenze.

¹⁰⁾ In der Abb. 1 sind die statistischen Verteilungskurven nur einiger Elemente angeführt. Weitere Kurven sollen demnächst veröffentlicht werden.

An die Stelle der Allgegenwart tritt bei der praktischen Analyse der Begriff der Vorkommenswahrscheinlichkeit. Setzt man für eine quantitative Analyse diese Mindestgrenze fest, sagt man also, daß man auf alle Elemente prüfen will, deren Gehalt z. B. oberhalb 10^{-4} (= 0,01 %) liegt, so muß man sich darüber klar sein, daß für alle Elemente eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, daß sie in einer Konzentration größer als 10^{-4} in dem untersuchten Material vorkommen. Nur wird die Wahrscheinlichkeit eines derartigen Vorkommens über 10^{-4} bei den verschiedenen Elementen sehr verschieden groß sein. Die in der Abb. 1 wiedergegebenen Kurven stellen einen Ausdruck für die Vorkommenswahrscheinlichkeit der betreffenden Elemente in beliebigen Mineralien dar. Mit Hilfe dieser Kurven kann man — wie es oben für Fe, Ni und Ge geschah — abschätzen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß eins der in Abb. 1 angeführten Elemente in einem beliebigen Mineral mit einer gewissen Mindestkonzentration vorhanden ist. Es bleibt dem Ermessen des Analytikers überlassen, welche Chance er noch wahrnehmen will, d. h. bis zu welcher kleinsten Wahrscheinlichkeit herab er seine Substanz noch auf ein bestimmtes Element prüfen will.

Die Zahl der Elemente, deren Vorkommenswahrscheinlichkeit oberhalb einer gewissen Größe liegt, wird natürlich mit den Ansprüchen an die Genauigkeit der Analyse wachsen.

Selbstverständlich gelten die hier besprochenen Vorkommenswahrscheinlichkeiten nur für „voraussetzunglose“ Analysen, d. h. für Analysen, bei denen man vor der Analyse keine Angaben über die Zusammensetzung der Substanz machen kann. In der Praxis wird es meist so sein, daß man entweder die grobe Zusammensetzung der Analysensubstanz schon vorher kennt oder sie durch eine Vorprobe ermittelt. Für die so bekanntgewordenen Hauptbestandteile hat dann der Begriff der Vorkommenswahrscheinlichkeit keinen Sinn mehr. Weiterhin wird man, wenn man ein Mineral bekannter grober Zusammensetzung vor sich hat, aus der Erfahrung meist wissen, daß in ihm immer bestimmte Nebenbestandteile vorkommen. Auch für diese aus der Erfahrung bekannten Nebenbestandteile ist die Vorkommenswahrscheinlichkeit oberhalb einer gewissen Grenze meist viel größer, als die aus Abb. 1 abgeleitete Wahrscheinlichkeit. Es bleiben aber noch zahlreiche Nebenbestandteile übrig; an deren Vorhandensein man gewöhnlich nicht denkt, und für die rationelle Berücksichtigung dieser meist vergessenen Nebenbestandteile soll der Begriff der Vorkommenswahrscheinlichkeit dienen.

Man hat bisher Mineralanalysen in der Weise durchgeführt, daß man zunächst die Hauptsubstanzen des Minerals bestimmte und dann auf diejenigen Beimengungen untersuchte, deren Vorhandensein man aus irgendwelchen Gründen für wahrscheinlich hielt. Diese Wahrscheinlichkeitsgründe waren aber durchaus subjektiv und bei verschiedenen Beobachtern ganz verschieden. Der eine Analytiker nahm besonders die Schwefelwasserstoffgruppe vor, bestimmte in ihr noch Beimengungen von 0,01 % und vergaß dabei Elemente anderer analytischer Gruppen, deren Anteil vielleicht bis in die Prozente gehen konnte. Ein anderer Beobachter legte besonderen Wert auf die isomorphen Beimengungen und suchte und fand diese Beimengungen bis herab in die tausendstel Prozente. Dabei entgingen ihm Nebenbestandteile, die nicht mit den Hauptbestandteilen des Minerals isomorph sind, aber doch in ihm vorkommen, und deren Betrag hundertmal größer sein konnte.

So bieten die Daten der Mineralanalysen ein recht heterogenes Bild, und es ist nur selten möglich, die Daten verschiedener Analytiker nebeneinander zur Aufstellung von Regeln und Gesetzen zu benutzen. Damit möchte

ich keineswegs sagen, daß es den einzelnen Analytikern an Geschick oder Erfahrung gefehlt hätte. Sie pflegten nur einzelne Elemente oder Elementgruppen zu bevorzugen und andere zu vernachlässigen. So hat es viele nachträgliche Überraschungen gegeben, man hat z. B. des öfteren Jahrzehnte nach den ersten Analysen Elemente — z. T. in erheblicher Konzentration — in Mineralien gefunden, in denen man sie nicht vermutete. Da nun, sowohl in der Forschung wie in der Technik, gerade die kleinen Beimengungen immer größere Bedeutung erlangen¹¹⁾, müssen sie auch in der Mineralanalyse eine größere und vor allem gleichmäßige Berücksichtigung erfahren. Man wird die Mineralanalyse in Zukunft aus der subjektiven und zufälligen Bewertung des Einzelminerals herausnehmen und sie einer Normierung unterziehen müssen.

Für diese Normierung erscheint mir der oben definierte Begriff der Vorkommenswahrscheinlichkeit der Elemente brauchbar. Dieser Begriff wurde aus der Allgegenwart und aus den Allgegenwortsverhältnissen der Elemente abgeleitet. Er fordert, daß bei der Ausarbeitung der Analyse des Einzelminerals die Zusammensetzung aller Mineralien berücksichtigt wird. Da nun das einzelne Mineral mit

¹¹⁾ Vgl. I. Noddack u. W. Noddack, „Die Verteilung der nutzbaren Metalle in der Erdkruste“, diese Ztschr. **49**, 1 [1936].

seinen Haupt- und Nebenbestandteilen sich, so wie es ist, nur in der gegebenen Gesamtheit der Mineralien bilden konnte, ist diese Forderung eine Notwendigkeit.

Man wird nicht bei jeder Mineralanalyse auf alle Elemente prüfen können, aber man wird wenigstens nach den Elementen suchen müssen, deren Vorkommenswahrscheinlichkeit eine gewisse Größe übersteigt.

Es läßt sich schon jetzt voraussehen, daß eine ähnliche Normierung der chemischen Analyse, wie ich sie hier für den Fall der Mineralanalyse geschildert habe, auch einmal für alle anderen chemischen Analysen kommen muß. Bisher fehlt uns allerdings noch die Basis, auf der man eine Vorkommenswahrscheinlichkeit für beliebige Elemente in beliebigen Substanzen aufbauen könnte.

Bei der Ableitung des Begriffes der Allgegenwart der Elemente in den Mineralien taucht noch eine ganze Reihe von Fragen auf, die sich vor allem auf die Ursache für die Allgegenwart der Elemente in den Mineralien beziehen und auf die Folgerungen, die man hieraus für die Herstellung und Untersuchung sogenannter „reiner“ Substanzen ziehen muß. Auf diese Fragen kann im Rahmen des vorliegenden Vortrages nicht eingegangen werden. Sie sollen später an anderer Stelle besprochen werden. [A. 121.]

Problematisches bei den hochpolymeren organischen Naturstoffen.

Von Prof. Dr. KURT HESS.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Organische Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V.D.Ch. in München
am 10. Juli 1936.

(Eingeg. 10. Juli 1936.)

Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe erscheint in bezug auf die Verknüpfung der charakteristischen Gruppen sichergestellt. Polypeptidbindung in den Eiweißstoffen, Methyl-Buten-Gruppen im Kautschuk, Glucosid-Verknüpfung bei den Polysacchariden stehen als unumstößliche Tatsachen vor uns. Es gilt, diese in großen Zügen festliegenden Konstitutionen in Einzelheiten zu vertiefen. Zu diesen Einzelheiten gehören die Fragen über die Zahl der in den Molekülen vereinigten Gruppen und über die Endgruppen der Moleküle, die vorhanden sein müssen, wenn die Gruppen — wie man annimmt — in Form von Ketten vorliegen.

Im Laufe der neuzeitlichen Bearbeitung des Gebietes sind für die Behandlung dieser Fragen drei Wege beschritten worden: 1. Molekulargewichtsbestimmungen in den Lösungen, 2. Analyse der besonderen mechanischen Eigenschaften der Lösungen, 3. die direkte Endgruppenbestimmung. Wenn auch jeder dieser drei Wege in der Beurteilung für das Problem im Laufe der verschiedenen Entwicklungsstadien Schwankungen ausgesetzt war, so kann heute kein Zweifel darüber bestehen, daß endgültige Entscheidungen nur bei gleichmäßiger Berücksichtigung aller drei Wege zu erwarten sind, da jeder Weg der Ergänzung durch den anderen bedarf und andere Möglichkeiten für eine weiter gehende Erkenntnis entfallen — es sei denn, durch übersichtliche Synthesen.

Hinzu kommt, daß die meisten natürlichen Hochpolymeren die Produkte natürlicher Wachstumsorgänge darstellen, die infolge der Periodizität des Wachstums physikalisch und chemisch inhomogen sind, so daß bei der Beurteilung irgendwelcher Eigenschaften und ihrer Änderungen durch künstliche Einwirkung auf diesen Charakter der Stoffe besondere Rücksicht zu nehmen ist. Dies gilt namentlich dann, wenn auf dem Wege der Lösung einer Substanz aus dem Verbande der natürlichen Verwebung zwecks Überführung in eine dem präparativen Chemiker gefällige Form mit eingreifendem Bindungswechsel ge-

rechnet werden muß. Demzufolge reiht sich als ergänzende Aufgabe die Untersuchung der grob- und feinmorphologischen Verhältnisse der untersuchten Gebilde an, die allein vor weitgehenden Irrtümern bei chemischen Schlussfolgerungen schützen kann.

Nur mit sehr verschiedenartigen Methoden ist es möglich, in diesen schwierigen Fragen Klarheit zu bekommen. M. Ullmann bearbeitet in unserer Dahlemer Arbeitsgemeinschaft das Problem der Molekulargewichtsbestimmung der Hochpolymeren in Lösungen; aus seinen osmotometrischen Untersuchungen an hochpolymeren Stoffen im Vergleich zu einfachen Stoffen geht hervor, daß man mit geeigneten Methoden heute in der Lage ist, Molekülgröße und Wandelbarkeit der Hochpolymeren in Lösungen auf direktem Wege zu ermitteln¹⁾. W. Philippoff wird über den Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel auf die mechanischen Eigenschaften von Lösungen der Hochpolymeren berichten, die bezwecken, den Mechanismus der auffallenden Zähigkeitserhöhung durch diese Stoffe zu erfassen²⁾. Eine Untersuchung mit W. Wergin bezieht sich auf die Zellwandbildung in jungen Baumwollhaaren, durch die neben neuen Beobachtungen über die stoffliche Veränderung der Zellwand im Laufe ihrer Ontogenese neue Gesichtspunkte für die in Frage stehende stoffliche und physikalische Differenzierung der pflanzlichen Zellhaut bekannt geworden sind³⁾. Im folgenden sei kurz über eine Untersuchung mit F. Neumann berichtet, die sich auf die **Frage der Endgruppe bei Cellulosepräparaten** bezieht.

W. N. Haworth hat 1931 einen beachtenswerten Weg angegeben, um die Molekülgröße von Polysacchariden durch Endgruppenbestimmung festzulegen⁴⁾. Nimmt man das

¹⁾ Der Vortrag erscheint später.

²⁾ S. diese Ztschr. **49**, 855 [1936].

³⁾ S. den folgenden Aufsatz auf S. 843.

⁴⁾ W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc., London 1932, 2270; W. N. Haworth, Zusammenfassender Vortrag vor der Deutschen chem. Ges., Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, A 60 [1932].