

ÜBER DIE BLAUE FARBE EINIGER MINERALIEN

Von A. VENDL und T. MÁNDY

Technische Universität für Bau- und Verkehrswesen
Mineralogisch-Geologisches Institut, Budapest

Die Autoren haben den Grund der Farbe von allochromatisch-blauen Calcit, Disthen, Anhydrit und Coelestin untersucht. In der Natur hängt meistens die blaue (und grüne) Farbe mit der Anwesenheit von 2- und 3-wertigem Eisen zusammen, wenn das Verhältnis von $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ zwischen 0,3—9,0 schwankt. Der in diesem Fall zwischen den Fe^{2+} und Fe^{3+} Ionen mögliche Elektronenaustausch verursacht in dem Gebiet des sichtbaren gelben Lichtes eine Absorption. Der Elektronenaustausch erfolgt auch dann, wenn je zwei Eisenionen durch mehrere Sauerstoffionen getrennt sind.

Die nach der genauen Bestimmung des FeO - und Fe_2O_3 Gehaltes der in Frage kommenden Mineralien ergebenden Verhältnisse von $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ fallen, mit Ausnahme des Steinsalzes, in den die blaue Farbe hervorruhenden Abschnitt. Obwohl die gesamte Eisenmenge klein ist, den Überlegungen und Berechnungen nach kann der Elektronenaustausch doch zustande kommen. So bietet die Anwesenheit von Fe^{2+} und Fe^{3+} eine gute Erklärung für die Farbe des blauen Calcits, Disthens, Anhydrits und Coelestins. Bei der Entstehung der Farbe des blauen Steinsalzes spielt Eisen keine Rolle.

Es gibt verhältnismässig wenige blaue Mineralien. Diese können in zwei grosse Gruppen geteilt werden. Bei der ersten Gruppe — diese sind die idiochromatischen Mineralien — gibt es kein Problem bezüglich des Ursprungs der Farbe. Im allgemeinen handelt es sich um Kupfer enthaltende Mineralien und die Farbe wird durch das hydrierte Cu^{2+} Ion hervorgerufen. Lazurit gehört auch in diese Gruppe, dessen blaue Farbe durch die gemeinsame Wirkung der in der Struktur in einer definierten Weise anwesenden S^{2-} - und Na^+ -Ionen hervorgerufen wird, wie dies bei dem Ultramarin-Typ angehörenden Verbindungen gewöhnlich der Fall ist. In der zweiten Gruppe, welche allochromatisch blau ist, spielen die blauen Ionen bei dem Aufbau der Struktur keine Rolle. Auch in diesem Fall kann manchmal nachgewiesen werden, dass stark färbende Wirkung ausübende Ione auf die Gitterpunkte durch izomorphe Substitution oder auf die Fehlstelle in Kleinen Mengen sich einlagern, daher ist der Grund der Farbe nicht zweifelhaft. Z. B. Sapphir wird durch die in den Korundgitter eingebauten Ti- und Fe-Ionen blau gefärbt. Bei den blauen Mineralien ist eine Färbung von einschliessartigen Charakter unbekannt, da es kein solches Mineral gibt, welches in ungewöhnlich feiner Verteilung und in sehr kleiner Menge auch eine leb-

haft blau färbende Wirkung ausübt, und ausserdem als Einschluss in anderen Mineralien vorkommt. Nur das blaue Steinsalzvorkommen ähnelt diesem Phenomen; damit werden wir uns später noch ausführlich beschäftigen. Oft kann man jedoch das Auftreten der blauen Farbe mit den oben angeführten Wirkungen nicht erklären.

In der Natur ist das Eisen das weitverbreitetste färbige Ion und zugleich das weitverbreitetste Ion mit veränderlicher Wertigkeit. Seit lange kennt man Eisenverbindungen, in denen Fe^{2+} und Fe^{3+} zugleich auftreten und daher eine ungewöhnlich starke blaue Farbe auftritt. Solche Verbindungen sind z. B. die komplex Cyaniden (Berlinerblau). Das Fe^{2+} Ion selbst ist farblos und das Fe^{3+} ist blass gelb. Aber wenn eine Ferroverbindung, z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sich allmählich oxydiert, verwandelt sich das anfangs farblose Präzipitat durch die folgende Farbenreihe: lichtblau—blaulichgrün—grün—grünbraun—rostbraun in $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Wie bekannt, ist Grün keine selbständige Farbe, sondern eine Mischung von braun und gelb. In der Natur enthalten die primären Mineralien fast immer Ferroeisen, das infolge der Verwitterungsprozessen bei der Entstehung von sekundären Mineralien sich immer zu Fe^3 oxydiert. Die Frage wurde aufgeworfen, ob die blaue, grüne und blaugrüne Farbe vieler Mineralien und Gesteinen auch durch die gleichzeitige Anwesenheit von zwei- und dreiwertigen Formen von Eisen verursacht wird. Von diesem Standpunkt untersuchte *G. McCarthy* [1] viele Substanzen. Er hat die untersuchten Muster — Tone, Tonschiefer, Sandsteine, Kalksteine und Silikatmineralien. — in der Reihenfolge ihres wachsenden $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Verhältnisses aufgestellt und ihre Farbe festgestellt. Er fand einen fortlaufenden Farbenübergang von der braunen, rotbraunen Ferrimineralien bis zu den blauen, grünen und farblosen oder schwarzen Ferromineralien, wobei keine auffallende Veränderung der Werte vorkam. Die eisenenthaltenden künstlichen Farbstoffe (Berliner Blau usw.) können in diese Farbserie gut eingereiht werden. Die grüne und blaue Farbe tritt auf, wenn der Wert des $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ zwischen 0,3—9 schwänkt. Zwischen 0,3—1,0 treten nicht ausschliesslich nur diese Farben auf. Das vorteilhafteste Verhältnissgebiet ist zwischen 1,0—9,0. In die Farbenskala von *McCarthy* fügen sich manche ungarische Sedimente auch ein. Laut der Feststellung von *A. Vendl* [2] ist die blaugraue Farbe des Tones von Kiscell in Übereinstimmung mit dem Ferro-Ferrioxid Verhältniss das zwischen 0,258 und 1,033 schwankt.

McCarthy bewies auch experimentell die Richtigkeit seines Gedankenganges. Die Farbe von vielen Eisenverbindungen, deren Oxydationsgrad künstlich eingestellt wurde, entwickelte sich laut seiner Folgerung. Er bemerkt gleichzeitig, dass für die Erscheinung der blauen Farbe das Vorhandensein von Wasser unbedingt nötig ist, obwohl die Menge des Wassers manchmal nur recht unbedeutend, und in der Formel nicht ausgedrückt ist. Die vollkommen wasserfreien Mineralien sind, auch wenn das $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis günstig ist, nicht blau, sondern schwarz (Magnetit, Augit).

Alle diese Untersuchungen wurden bei Substanzen ausgeführt, deren Eisengehalt einige Prozente ausmacht. Die blaue Farbe tritt jedoch auch bei prinzipiell eisenfreien Mineralien auf. Es kann die Frage aufge-

worfen werden, ob, die obigen Feststellungen für solche Mineralien giltig sind.

Vom physikalischen Standpunkt kann eine Substanz als färbig betrachtet werden, wenn sie in dem sichtbaren Licht eine Absorption hat. Dazu ist es nötig, dass gewisse Elektronenbahnen mit einer so geringen Energieunterschied im Atom vorhanden seien, dass der Photon des sichtbaren Lichtes den Energiebedarf des Elektronenüberganges decken kann. Dies besteht bei den Atomen von vielen Elementen, deren Wertigkeit sich verändert, und so werden diese farbig. Der Elektronenübergang ist noch leichter, wenn die Ionen eines Elementes, dessen Wertigkeit veränderlich ist, in verschiedenen Oxydationsgraden nebeneinander in einer Verbindung vorkommen. Dann kann zwischen den zwei Ionen ein Elektronenaustausch stattfinden, und auch dazu ist im allgemeinen die Energie des Photons des sichtbaren Lichtes genügend. So können auch die Verbindungen der sonst farblosen Ionen eine lebhafte Farbe haben. Für diese Erscheinung haben *Hofmann*, *Rosencheck* und *Hoeschele* [3] aus dem Kreis der anorganischen Verbindungen zahlreiche Beispiele aufgezählt (z. B. ist TlBr und TlBr_3 farblos, Tl_3^+ [$\text{Tl}^{\text{III}}\text{Br}_3$] dagegen, rot usw.).

Das Fe^{2+} -Ion absorbiert nur in dem Infrarot und das Fe^{3+} in dem nahen ultraviolett derart, dass die Absorption ein wenig auch in das sichtbare Violett übergeht (gelbe Farbe!). In der gemeinsamen Gegenwart von Fe^{2+} und Fe^{3+} kann eine intensive Absorption in dem Gelb auftreten, dessen Folge eine intensive blaue Farbe ist.

Die Umstände der Erscheinung der Farbe wurden durch die präzisen Untersuchungen von *Weyl* [4] geklärt. Er stellte künstliche Gläser mit verschiedenen Eisengehalt dar. Namentlich kann die chemische Zusammensetzung im Glas frei variiert und auch die entsprechende homogene Verteilung des Eisens gesichert werden. Er hat festgestellt, dass die Farbe grösstenteils von der Zusammensetzung des komplexen Anions abhängt. Der Elektronenübergang zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} wird durch die O^{2-} -Ionen vermittelt. Der Übergang ist um so leichter, je weniger die O^{2-} -Ionen polarisiert sind. Ihre Polarisierung wird aber durch das zentrale Kation bestimmt: je grösser die Ladung des Kations, desto stärker werden die Anionen polarisiert. Die Polarisierung und die Bindigkeit des O^{2-} -Ions wächst in der Reihenfolge: $(\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4)^{5-} \rightarrow (\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_4)^{4-} \rightarrow (\text{P}^{\text{V}}\text{O}_4)^{3-} \rightarrow (\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4)^{2-}$. Bei Boratglas ist die Polarisierung sehr gering, die Absorption gross und verbreitet sich über das ganze Sichtbare: das eisenhaltige Boratglas ist grau. Das Silikatglas ist blau, das Phosphatglas ist kaum gefärbt und das Sulfatglas ist farblos. Andern teils, wenn um dasselbe zentrale Kation das Anion variiert wird, wächst die Möglichkeit des Elektronenaustausches und damit der Auftritt der Farbe in gleichem Sinne mit der Polarisierbarkeit des Anions. ($\text{F}^- \rightarrow \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$).

Den Versuchen gemäss, macht sich die Elektron vermittelnde Wirkung des Anions auch bei grösserer Entfernung geltend. Ein Eisengehalt von 0,1% färbt bereits das Glas. Dies bedeutet, dass jedes Fe-Ion in jeder Richtung durch durchschnittlich 10 O^{2-} Ionen voneinander getrennt wird. In kristallisierten Substanzen ist die Bindigkeit der O^{2-} Ionen anisotrop. Daher kann das Sauerstoff in gewissen Richtungen Elektronen-

vermittler sein, während in anderen Richtungen dies überhaupt nicht, oder kaum der Fall sein kann. Im Gegensatz zu den Feststellungen von *McCarthy*, tritt die blaue Farbe auch in Abwesenheit von Wasser auf.

Um zu entscheiden, wie weit der Elektronenvermittlungseffekt seine Wirkung ausübt, haben *Shively* und *Weyl* [5] Experimente durchgeführt. Sie haben in streng oxygenfreiem Medium $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ zusammen niedergeschlagen. Der Niederschlag wurde dann einer allmählichen Oxydationswirkung ausgesetzt und die Farbeveränderung beobachtet. Es bedurfte wenigstens 10 Mol % von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ damit eine Farbe sich entwickelte. Bei dieser Konzentration trennen durchschnittlich 2 OH^- -Ionen je zwei Eisenionen ab. Die geringe Elektronenvermittlungskapazität der OH^- -Ionen kann dem Umstand zugeschrieben werden, dass das Al^{3+} mit hoher Ladung und kleinem Radius, stark polarisiert. Wenn als Verdünnungsmittel die Hydroxyde der ständig weniger polarisierenden Kationen ($\text{Al}-\text{Be}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Cd}$) verwendet werden, vermindert sich die Grenzkonzentration und bei $\text{Cd}(\text{OH})_2$ verursacht bereits 0,5% von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ eine Farbe; hier befinden sich bereits durchschnittlich 6 OH^- -Ionen unter den Eisenionen. Im Glas — wie oben beschrieben — ist für die Färbung schon 0,1 % Eisen genügend.

Wir waren bestrebt festzustellen, ob die Farbe von einigen allochromatisch blauen Mineralien im Zusammenhang mit der Anwesenheit vom Ferro- und Ferrieisen steht. Auf diese Frage wurde unsere Aufmerksamkeit durch das blaue Calcit, — das mit Grossular zusammen auf dem Kontakt bei Ciclova (Rumänien) vorkommt, — gelenkt. Aber es gibt noch zahlreiche, diesem Typ angehörenden Alkalierdmetallsulphate: Coelestin, Anhydrit, selten einige Baryte, ferner Disthen und das Stassfurter blaue Steinsalz. So wurden die Untersuchungen auch auf diese Typen am gedehnt.

Hauptsächlich in der älteren Literatur wurden viele vollständige Analysen der genannten Minerale mitgeteilt [6]. Die Analysen enthielten aber selten Angaben über den Eisengehalt. Wo dies der Fall war, wurde auch nur die gesamte Eisenmenge bestimmt und als FeO , oder Fe_2O_3 angegeben.

Die blaue Farbe wird verschiedentlich erklärt. So nehmen *Doelter* [6] und *Przibram* [7] bei den Alkalierdmetallsulphaten, da viele Exemplare dieser Mineralien auf Einwirkung radioaktiver Bestrahlung eine blaue Farbe annehmen, eine radioaktive Wirkung an. Eine Erklärung für die Veränderung, die inzwischen in den Kristallen stattfindet und die eine direkte Ursache der Entstehung der Farbe wäre, gibt es noch nicht, es liegen nur Annahmen vor. Einige Autoren erklären diese Erscheinung durch die Freisetzung von etwas elementarem Schwefel. *Friend* und *Allchin* [8] vertreten die Ansicht, dass die blaue Farbe durch kolloidales Gold hervorgerufen wird.

Eine weit verzweigte Literatur [9] befasst sich mit dem blauen Steinsalz. Es besteht die Tatsache, dass auf Einwirkung von radioaktiver Bestrahlung, hauptsächlich wenn gleichzeitig auch ein stärkerer Druck ausgeübt wird, das Steinsalz eine blaue Farbe annimmt. Nach *Przibram* [7, 10] bewirkt der Druck Gitterstörungen, an diesen Stellen neutralisiert die Bestrahlung die Cl^- Ionen und die freiwerdenden Na-Atomen

gruppieren sich zu Körner von kolloidaler Grössenordnung und färben das Mineral blau. Es ist bekannt, dass die kolloidale Lösung von Natrium-Metall in organischen Lösungsmitteln eine blaue Farbe besitzt und dass Kochsalz, wenn es in Natriumdampf erhitzt wird, eine blaue Farbe annimmt. In den Stassfurter Salzbergwerken wird das blaue Steinsalz auf den am stärksten gefalteten Stellen gefunden, und an diesen Stellen wurde auch eine radioaktive Strahlung nachgewiesen. Andererseits besteht die Tatsache, dass in dem blauen Steinsalz metallisches Natrium mit keiner chemischen Reaktion nachgewiesen werden konnte, seine Lösung ist neutral.

Was den Grund der blauen Farbe des Calcits und Disthens betrifft, haben wir im Schrifttum keine Theorie gefunden. Ein einziger Autor — *Heddle* [11] — gibt den FeO- und Fe₂O₃- Gehalt eines Disthens an, aber fügt kein Kommentar über die Farbe bei.

Der Eisengehalt aller in Frage kommenden Mineralien wurde sehr genau bestimmt, die Menge von Ferro- und Ferrieisen getrennt. Da dieselbe in den meisten Fällen eine tausendstel % Grössenordnung hatte, wurden kolorimetrische Methoden angewendet. Die Bestimmung des Ferrieisens erfolgte mit einer Kaliumrhodanidmesslösung, der Farbenvergleich wurde mit einem Pulfrich Photometer durchgeführt. Das empfindlichste und auch zur qualitativen Analyse anwendbare Reagenz des Ferroisens ist: α - α' -Dipyridyl [12]. Für die Bestimmung wurde auch in diesem Fall ein Pulfrich Photometer verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse waren auch bei dem kleinsten Konzentrationen bis zu ± 5 relativ % reproduzierbar. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I.

Name und Fundort des Minerals	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	$\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Fe Vol% „V“	Zahl der intermediären Ionen „X“
Vivianit, Leadville	24,16	15,57	1,55	9,75	1,2
Disthen, Finnland	0,14	0,10	4,1	0,18	8,2
Disthen, Forfarshire (11)	1,123	1,609	0,70	0,72	5,2
Anhydrit, Sulz	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	3,5	$3,0 \cdot 10^{-3}$	32
Coelestin, Hustington	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,95	$2,0 \cdot 10^{-3}$	37
Calcit, Ciclova	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,63 \cdot 10^{-3}$	1,72	$0,43 \cdot 10^{-3}$	60
Steinsalz, Stassfurt	Total Fe	$5 \cdot 10^{-5}$	—	$1,35 \cdot 10^{-5}$	194

Zwecks Vergleiches wurde auch ein Vivianitexemplar (hier ist der Grund der blauen Farbe bereits bekannt) analysiert.

Es steht fest, dass das Eisen in allen Mineralien vorkommt und zwar — mit Ausnahme des Steinsalzes — überall in zwei und dreiwertiger Form. Die Ferroeisenmenge des Steinsalzes bleibt unter der Nachweisbarkeitsgrenze. In der 3. Säule unserer Tabelle sind die FeO/Fe₂O₃ Ver-

hältnisse angegeben. Diese schwanken zwischen 0,95 und 4,1, sie liegen daher in diesem Gebiet der *McCarty*schen Serie, in dem das Erscheinen der blau-grünen Farbe am meisten charakteristisch, so zu sagen ausschliesslich ist. Daher ist die blaue Farbe mit der gemeinsamen Anwesenheit des Ferro- und Ferrieisens gut erklärbar.

Die Frage besteht noch wie gross die Verdünnung der Fe-Ionen in den angeführten Mineralien ist. Daher wurde berechnet — und in der fünften Säule der Tabelle angegeben — wie viele O^{2-} Ionen im Durchschnitt je zwei Ferriionen voneinander trennen. Die Berechnung wurde laut den folgenden Gedankengang durchgeführt. Es wurde angenommen, dass die Verteilung der Fe-Ionen gleichmässig ist und dass dieselben sich auf den Gitterstellen eines kubischen Raumgitters befinden. Aus der Menge des FeO und Fe_2O_3 , im Kenntniss der Dichte des Minerals, berechneten wir wie viele Vol % Fe-Ionen in der Substanz enthalten sind (mit dem gewogenen Mittel der Ionenradien von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen berechnet). Die Volumen % (v) sind in der vierten Säule dargestellt. Aus diesen wurde die Entfernung (x) der Gitterpunkte des idealisierten Ferroverteilungsgitters mit dem folgenden Zusammenhang

berechnet: $x = \sqrt[3]{\frac{1}{v}}$ Da die Fe-Volumenperzentwerte sehr klein sind, wird kein Fehler begangen, wenn in der ersten Annäherung die ganze Substanz als aus gleich grossen O^{2-} -Kugeln aufgebaut angenommen wird und als Längeneinheit der Diameter des O^{2-} Ions betrachtet wird. Dann wird x direkt mit der Zahl der je zwei Fe-Ionen trennenden O^{2-} -Ionen gleich sein.

Bezüglich der untersuchten Mineralien ist der Eisengehalt des Disthens so gross, dass die Zahl der Atome der Sauerstoffbrücke unter 10 bleibt: 8,2 bzw. 5,2. Hier ist der Elektronenaustausch ohne weiteres möglich. Im Fall der Alkalierdmetallsulphaten ergibt sich ein wesentlich grösserer Wert (32—37). In noch grösserem Mass bezieht sich dies auf Calcit (60). In der erwähnten Arbeit [4] berichtet *Weyl*, dass im Glas bereits 0,1 % Fe eine färbende Wirkung ausübt (10 trennende O-Atome). Er hat die Grenzverdünnung nicht bestimmt, so kann angenommen werden, dass die angegebene Konzentration noch nicht die möglichs kleinste sei. Bei den durch *Shively* und *Weyl* [5] durchgeführten Versuchen spielten Metallhydroxyde die Rolle des Verdünnungsmediums. Es scheint ein Widerspruch zu sein, dass die Grenzkonzentration in dem den grössten Ionenradius besitzenden und das kleinste Kraftfeld hervorrufenden Kadmiumhydroxyd auch wesentlich grösser ist (0,5%), als in dem Silikatglas, obwohl die Polarisation der O^{2-} -Ionen in dem Kraftfeld der Si^{4+} -Ionen wesentlich grösser ist und dies den Elektronenübergang erschwert. Von diesem Standpunkt sind auch das Sulphat- und Karbonation nicht günstig, wie diese Tatsache auch *Weyl* durch den Vergleich der entsprechenden Gläser klargestellt hat.

Man darf aber nicht vergessen, dass bei unseren bisherigen Überlegungen der ungünstigste Fall angenommen wurde, die Verteilung der Fe-Ionen wurde als gleichmässig angenommen; zu je einem Ion 6 Nachbarionen am nächsten liegen und zwar in gleichen Abständen. In der

Wirklichkeit ist die Verteilung viel ungeordneter, wodurch ein-zwei der benachbarten Eisenionen wesentlich näher zueinander geraten können, als der berechnete maximale Wert beträgt. Zwischen diesen entsteht dann der Elektronenaustausch. So kann die blaue Farbe auch bei kleineren Werten, als die für die ideale homogene Verteilung berechnete Grenzkonzentration, auftreten. In kristallisierten Substanzen können gewisse Richtungen für den Elektronenübergang noch besonders günstig sein. Im Gegensatz zu den Gläsern, stösst bei den letzteren die Bestimmung der Grenzkonzentration auch theoretisch auf grosse experimentelle Schwierigkeiten.

Auf Grund der Untersuchungen bietet die gemeinsame Anwesenheit von Ferro und Ferrieisen für die blaue Farbe des Calcits, Anhydrits und Coelestins eine annehmbare Erklärung.

Der Eisengehalt des blauen Steinsalzes ist ungewöhnlich klein, der durchschnittliche Abstand zwischen Fe und Fe beträgt 194 Ionen (Cl^- und Na^+). Bei einer solchen Entfernung kann auch dann kein Elektronenübergang angenommen werden, wenn man in Betracht zieht, dass von diesem Standpunkt das Cl^- Ion mehr geeignet ist, als das O^{2-} Ion. Daher stammt die blaue Farbe des Steinsalzes nicht von seinem Eisengehalt. Was den Ursprung der Farbe anbelangt, ist die auch experimentel nachgewiesene, auf Radiokativität beruhende Erklärung vollständig zufriedenstellend.

Es soll noch bemerkt werden, dass die blaue Farbe des Coelestins, Anhydrits, aber besonders des Calcits eher ins Blau-Grau übergeht. Dies bedeutet, dass die Absorption nicht nur im Gelb stattfindet, sondern mehr oder weniger auf das ganze sichtbare Gebiet sich verbreitet.

SCHRIFTTUM

1. McCarthy: Am. Journ. of Sci., 5. Ser. **12**, 17, (1926).
2. Vendl A.: Der Kisceller (Kleinzeller) Ton. Ann. Instituti Regii Hungarici Geologici. **29**, 93. 1931.
3. Hofmann—Resencheck—Hoeschele: Ber. **48**, 20. (1915).
4. Weyl: J. phys. coll. chem. **55**, 507. (1951).
5. Shively—Weyl: J. phys. coll. chem. **55**, 512. (1951).
6. Doelter: Handbuch der Mineralchemie, I/1 (1912), II/2, (1917), Coelestin: IV/2 (1929).
7. Przi Bram: Kali, **30**, 61. (1936).
8. Friend—Allchin: Nature **144**, 633. (1939).
9. Gmelin's Handbuch der Chemie, Natrium, (1928), 329.
10. Przi Bram: Kali **21**. 253. (1927).
11. Hedde: Z. Krist. **32**, 291. (1900).
12. Schulek—Floderer: Ber. ung. pharm. Ges. **15**. 210. (1939).