

Analyse des Knyahinyaer Meteorites*
[A knyahinyai meteorit vegyelemzése]

Loránd EÖTVÖS**

Zusammenfassung der Kommentare des Veröffentlichers – Das hier veröffentlichte Manuskript enthält die erste quantitative chemische Teilanalyse des Meteoriten von Knyahinya. Dieses Manuskript ist nach unserem besten Wissen das einzige bekannte chemische Werk von Loránd Eötvös (1848–1919). Die Analyse wurde zweifellos von Eötvös während seines Aufenthalts in Heidelberg (zwischen 1867–1870) im Laboratorium von Robert Wilhelm Bunsen durchgeführt. Der Knyahinya „Meteorschauer“, aufgrund der großen Menge an Meteorsteinen (ca. 1200 Stücke mit einem Gesamtgewicht von 500 kg) gehört zu den berühmtesten Meteoritenfällen der Ära. Die quantitative chemische Analyse der metallischen Bestandteile des Meteoriten wurde nach der damals vorherrschenden gravimetrischen Methode durchgeführt, während der qualitativen Bestimmung der Niederschläge gelegentlich mit Flammenversuchen (verbesserten von Bunsen) oder mit Boraxperle durchgeführt wurde. Aus den Ergebnissen der Analyse von Eötvös kann der Eisengehalt mit späteren analytischen Daten verglichen werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass Meteoriten inhomogene Körper sind. Der von Eötvös ermittelte Eisengehalt von 4,44% stimmt mit den nachfolgenden analytischen Daten zufrieden.

ANALYSE DES KNYAHINYAER METEORITES***

Abgewogen = 5,3738 Gramm. Mit 6 Gramm Jod und 10 Gramm Jodkalium und etwas Wasser in eine Glasröhre gebracht – diese zugeschmolzen – und etwa 50 Stunden in einem Wasserbade gekocht. – Nach Verlauf dieser Zeit auf ein gewogenes Filter gebracht ergab sich
Aufgelöst 0,5230 Gramm
Unaufgelöst 4,8508
Gelöst 9,74% des Meteorsteines. –

* Nach einem unvollendeten Manuskript (Ms5097/16, Manuskriptsammlung und Sammlung alter Bücher, Bibliothek und Informationszentrum der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest).

** Veröffentlicht von G. PAPP, Abteilung für Mineralogie und Petrologie, Ungarisches Naturwissenschaftliches Museum, Ludovika tér 2–6., H-1083 Budapest, Hungary
E-mail: papp.gabor.min@nhmus.hu

*** Der veröffentlichte Text berücksichtigt die Einfügungen und Durchstreichungen im Originalmanuskript.

Man kann annehmen dass dieses aufgelöste Theil die metallischen Bestandtheile des Meteorites enthält. –

Analyse des in Jod gelösten Theiles

Um Jod zu vertreiben eingedampft, dann mit HCl aufgefuechtet – in Wasser gelöst – und die Spuren der Kieselerde filtrirt.

$$\underline{\text{SiO}_2 = 0,0087}$$

Die Fällung der durch Lösung des Schwefels gebildeten SO_3 geschah durch BaCl – Es war so:

$$\underline{\text{BaO,SO}_3 = 0,00562}$$

hiernach

$$\underline{\text{S} = 0,0077}$$

Hiernach wurde um das überschüssige ClBa zu entfernen dasselbe mit SO_3 gefällt und filtrirt. –

Dann wurde die Lösung in einem Kolben mit SO_2 gekocht. –

Hiebei schied sich ein eigentümlicher Niederschlag ab – welcher mit BaOSO_3 vielleicht auch An[timon] Se Te enthält. – Der abgesonderte Niederschlag löste sich in Königswasser – wurde dann filtrirt wobei BaOSO_3 vom dem Filtrate gesondert wurde – dann eingedampft. – Die von Bunsen vorgenommene Untersuchung in Bezug auf Beiträge deutete – ungefähr auf Tellur hin. – Nach dem Kochen mit SO_2 wurde die Lösung mit HS gesättigt – Es entstand ein eigelber Niederschlag. –

Untersuchung des HS Niederschlages

Der Niederschlag auf den Filter gebracht behandelte ich mit Schwefelkalium – es wurden dadurch die Basischen Metalle am Filter, vom Filtrate enthaltend As An[timon] Zinn gesondert. – Das Filter wurde verbrannt geglüht gewogen dann durch Flammenreaktionen untersucht. Es zeigten diese auf Kupfer so war

$$\text{CuO} = 0,0064$$

$$\underline{\text{Cu} = 0,0058}$$

Das As Ant[imon] Sn enthaltende Filtrat behandelte ich mit SO_2 hierdurch wurde Sn und Ant[imon] gefällt während As in Lösung blieb. –

Der Niederschlag wurde zuerst durch Schwefelkohlenstoff von Schwefel befreit wurden – dann würden die weiteren Bestandtheile mit Flammenreaktionen geprüft. Wahrscheinlich Zinn und Ant[imon] da.

Durch das Filtrat leitete ich HS – es bildete sich ein eigelber Niederschlag – Das Gefäß wurde aber umgeworfen und jede nähere Untersuchung auf gewiss vorhandenem Arsen wurde unmöglich gemacht.

Weitere Behandlung der Lösung

Der neutralisierten Lösung geschah die Fällung des Eisens (etwa auch Phosphors) – wurde in HCl gelöst und mit NaOCO_2 dann mit NH_3 Te Bi [?] gefällt – der filtrirte, geglühte Niederschlag wurde gewogen

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,6349$$

$$\underline{\text{Fe} = 4,4444}$$

Mit MoO_3 , AmO^* wurde dieser Niederschlag behandelt – aber ohne Erfolg – es zeigten sich keine Spuren von Phosphor.

Das Filtrat enthaltend etwa Co Ni Mn – fällte ich neutral mit NH_3S . – Hierdurch werden diese Bestandtheile von dem möglicherweise auftretenden Kalk und Mag[nesium] getrennt. – Der Niederschlag wurde in HCl gelöst dann mit KO gefällt filtriert gegläht, gewogen

Niedersch. = 0,0370

Neuerdings in Essigsäure gelöst, sättigte ich die Flüssigkeit mit HS, es schied sich hiebei ein brauner Niederschlag ab – welcher am Platindraht verbrannt metallische Klumpen bildete – Die Flammenreaktionen deuteten etwa auf Cu hin also:

$\text{Cu} = 0,0019 ?$

Es gab diese Masse in der Boraxperle die Farben – Oxyd: violettbraun – Reduct: undurchsichtig bräunlich rot.

Das Filtrat wurde mit NaOCO_2 gefällt. Der Niederschlag aufs Filter gebracht wurde mit Flammenreaktionen untersucht.

[Das Manuskript ist hier unterbrochen]

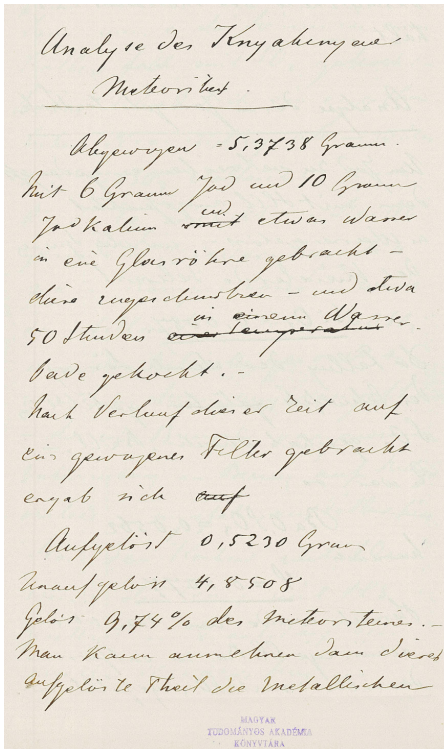
A KÖZREADÓ MEGJEGYZÉSEI

A fentebb közölt kézirat (1. ábra) Eötvös Loránd (1848–1919) németországi egyetemi jegyzetei között található az MTA Könyvtár és Információs Központ Kézirattárában (Ms5097/16), és az 1866. június 9-én hullott knyahinyai meteorit első részleges (a meteorit fémes alkotóira vonatkozó) mennyiségi vegyelemzését tartalmazza. A kézirat jelen tudásunk szerint Eötvös egyedüli ismert kémiai munkája. Az elemzést Eötvös kétségkívül heidelbergi tartózkodása során, Robert Wilhelm Bunsen laboratóriumában végezte. Eötvös az 1867/68-as téli, az 1868-as nyári és az 1869/70-es téli szemeszter során iratkozott be Bunsen laboratóriumi gyakorlataira (PAPP 2019).

A knyahinyai „meteoritzápor” a földet ért nagy mennyiségű (kb. 1200 db, kb. 500 kg össztömegű) meteorit miatt a korban nagy nevezetességre tett szert. Eötvösnek a téma iránti érdeklődését a fenti elemzés mellett az is mutatja, hogy az egyik noteszében (EÖTVÖS 1868) az 1868. áprilisi feljegyzések között több mint két oldalt foglal el Than Károly gyakornokának, az 1867-ben vegyészdoktori oklevelet szerzett Alföldy Dénesnek „A Knyahinyán, Ungmegyében 1866. Jun. 9-én hullott meteorkő minőleges vegyelemzéséről” című, publikálatlan dolgozatának másolata.

A knyahinyai meteorit mennyiségi vegyelemzését Eötvös a kor uralkodó módszerével, a gravimetriás eljárással végezte, míg a csapadék minőségi meghatározására időnként a Bunsen által tökéletesített lángfestési módszert,

* Molybdänsaures Ammon, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$



illetve a bóraxgyöngyös vizsgálatot alkalmazta. Eötvös elemzési eredményei közül a vastartalomra közölt számot lehet a későbbi elemzési adatokkal összevetni, szem előtt tartva azt, hogy a meteoritok inhomogén testek. Az Eötvös által meghatározott 4,44% fémvastartalom kielégítően egyezik a későbbi elemzési adatokkal: 5,0% nikkelas (BAUMHAUER 1872), illetve 3,36% Fe (+ 1,04% Ni és 0,05% Co; MASON & WIJK 1963). A fiatal Eötvös és a kémia kapcsolatáról részletesebben ír PAPP (2019).

1. ábra. Az eredeti kézirat első oldala (az MTA Könyvtár és Információs Központ Kézirattára és Régi Könyvek Gyűjteménye szívésségéből)

Fig. 1. First page of the original manuscript (image courtesy of the Department of Manuscripts and Rare Books, Library and Information Centre of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

*

Köszönetnyilvánítás – A kedvező kutatási feltételek biztosításáért és a kézitról készített kép felhasználásának engedélyezéséért köszönet illeti dr. Babus Antalt, az MTA Könyvtár és Információs Központ Kézirattára és Régi Könyvek Gyűjteménye vezetőjét. Külön köszönet dr. Viczián Istvánnak a kézirat átírásának ellenőrzéséért.

1EÖTVÖS

Analysis of the Knyahinya meteorite*

Loránd EÖTVÖS**

Weighed = 5.3738 grams. With 6 grams of iodine and 10 grams of potassium iodide and some water it was brought into a glass tube, and then the latter was flame-sealed and boiled for about 50 hours in a water bath. – After this time brought upon a weighed filter resulted

dissolved 0.5230 grams

not dissolved 4.8508 [grams]

9.74% of the meteorite was dissolved. –

It can be assumed that this dissolved part contains the metallic constituents of the meteorite.

Analysis of the part dissolved in iodine

[It was] evaporated to expel iodine, then moistened with HCl – dissolved in water – and the traces of silica were filtered.

$$\underline{\text{SiO}_2 = 0.0087}$$

The SO_3 formed by the dissolution of sulfur was precipitated by $\text{BaCl}_{[2]}$ – It was then:

$$\underline{\text{BaO,SO}_3 = 0.00562}$$

hereafter

$$\underline{\text{S} = 0.0077}$$

Afterwards, in order to remove the excess ClBa [BaCl_2], it was precipitated with SO_3 and filtered. –

Then the solution was boiled in a flask with SO_2 . –

Here, a peculiar precipitate separated – which may also contain antimony, Se, Te with BaOSO_3 . – The separated precipitate was dissolved in aqua regia – then it was filtered while BaOSO_3 was separated from the filtrate – then it was evaporated. Bunsen's investigation of the issue vaguely indicated tellurium. – After boiling with SO_2 , the solution was saturated with HS – A yellow precipitate formed. –

* Translation of an unfinished manuscript in German.

** Translated and published by G. PAPP, Department of Mineralogy and Petrology, Hungarian Natural History Museum, Ludovika tér 2–6., H-1083 Budapest, Hungary, E-mail: papp.gabor.min@nhmus.hu

Investigation of the HS precipitate

I treated the precipitate brought upon the filter with potassium sulfide – thus the basic metals separated on the filter from the filtrate containing As, Sb, Sn. – The filter was burnt, calcined, weighed, then examined by flame reactions. It showed those [*i.e.* the flame reactions] of copper, so it was

$$\text{CuO} = 0.0064$$

$$\text{Cu} = 0.0058$$

I treated the filtrate containing As, Sb, Sn with SO_2 , thereby Sn and Sb precipitated while As remained in solution. –

The precipitate was first freed of sulfur by carbon disulphide – then the other constituents were tested with flame reactions. Probably tin and antimony were there.

I passed HS through the filtrate – a yellow precipitate formed – but the vessel was overturned, and any further investigation of the certainly present arsenic was rendered impossible.

Further treatment of the solution

Iron (perhaps also phosphorus) was precipitated from the neutralized solution, it was dissolved in HCl and with NaOCO_2 then with NH_3 Te Bi [?] precipitated – the filtered, calcined precipitate was weighed

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.6349$$

$$\text{Fe} = 4.4444$$

This precipitate was treated with MoO_3 , AmO^* – but without success – no traces of phosphorus appeared.

I made the filtrate containing some Co, Ni, Mn neutral with NH_3S . By this these constituents were separated from the possibly occurring lime [here: Ca] and Mg. – The precipitate was dissolved in HCl then precipitated with KO, filtered, calcined, weighed

$$\text{Precipitate} = 0.0370$$

Having again dissolved it in acetic acid, I saturated the liquid with HS, a brown precipitate separated here – which burnt on a platinum wire formed metallic lumps – The flame reactions vaguely indicated Cu, so:

$$\text{Cu} = 0.0019?$$

This mass gave the colours in the borax pearl as follows – oxid.: violet-brown – reduc.: opaque brownish red.

The filtrate was precipitated with NaOCO_2 . The precipitate placed upon a filter was examined by flame reactions.

[The manuscript is interrupted here]

* Ammonium molybdate, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

COMMENTS FROM THE PUBLISHER

The manuscript (Fig. 1) published here is found among the university lecture notes taken by Loránd Eötvös (1848–1919) in Germany (Ms5097/16, Department of Manuscripts and Rare Books, Library and Information Centre of the Hungarian Academy of Sciences) and contains the first partial quantitative chemical analysis of the Knyahinya meteorite. To the best of our knowledge, this manuscript is the only known study of Eötvös in the field of chemistry. The analysis was undoubtedly carried out by Eötvös in the laboratory of Robert Wilhelm Bunsen during his stay in Heidelberg. Eötvös enrolled at Bunsen's laboratory practices during the winter semester of 1867/68, summer semester of 1868, and winter semester of 1869/70 (PAPP 2019).

Due to the large amount of stones (about 1200 pieces weighing 500 kg in total) that was found, the Knyahinya "meteorite shower" has become one of the most famous meteorite falls of the era. In addition to this analysis, scientific interest of Eötvös in the Knyahinya meteorite is also shown by the fact that in one of his notebooks (EÖTVÖS 1868) one can find two pages among the notes for April 1868, which contain the transcript of an unpublished report entitled "On the qualitative analysis of the meteorite that fell on 9 June, 1866 at Knyahinya, Ung County" by Dénes Alföldy, who took his doctorate in chemistry under the guidance of Károly Than at the Royal University of Pest in 1867.

Quantitative chemical analysis of the metallic parts of the Knyahinya meteorite was carried out by Eötvös with the gravimetric method, dominant analytical process of the age, while the qualitative determination of the precipitates was occasionally done using the flame reaction method improved by Bunsen and by borax bead testing. Out of the results of Eötvös's analysis, the iron content can be checked against later analytical data, bearing in mind that meteorites are inhomogeneous bodies. The metallic iron content of 4.44% as determined by Eötvös is in satisfactory agreement with the subsequent analytical data: 5.0% nickel iron (BAUMHAUER 1872) and 3.36% Fe (+ 1.04% Ni and 0.05% Co; MASON & WIIK 1963). For further information on the chemical studies and activities of Eötvös see PAPP (2019).

*

Acknowledgements – Thanks are due to Dr Antal Babus, head of Department of Manuscripts and Rare Books of the Library and Information Centre of the Hungarian Academy of Sciences for providing favourable research conditions and for the permission of use of the image taken from the manuscript. Special thanks to Dr István Viczián for checking the transcription of the manuscript.

IRODALOM – LITERATUR – REFERENCES

- BAUMHAUER, E. H. VON 1872: Sur la météorite de Knyahinya dans le comitat d'Unghvär. – *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* 7: 146–153.
- EÖTVÖS L. 1868: *Notizen vom Jahre 1868 April–October*. – Manuscript, Ms 5097/46, Department of Manuscripts and Rare Books, Library and Information Centre of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest.
- MASON, B. & WIJK, H. B. 1963: The composition of the Richardton, Estacado, and Knyahinya meteorites. – *American Museum Novitates* 2154, 18 pp.
- PAPP G. 2019: A fiatal Eötvös Loránd tanulmányai és tevékenysége a kémia területén. [*Studies and activities of young Loránd Eötvös in the field of chemistry*.]– *Annales Musei historico-naturales hungarici* 111: 79–93.