

XIV. Vom Malachit. Nebst allgemeinen Bemerkungen über Pseudomorphosenbildung.

Von

R. Ed. Liesegang.

(Mit 1 Textfigur.)

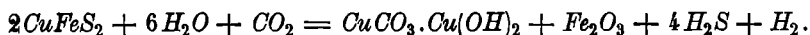
Wie kommt es, daß der Malachit das eine Mal in Form vollkommener Pseudomorphosen nach den Krystallen seiner Vorstufen auftritt, während sich das andere Mal die nieriige Gestalt zeigt, welche genetisch scheinbar gar nichts mit den Pseudomorphosen zu tun hat?

Es soll gezeigt werden, daß die letztere Ansicht falsch ist. Bei physikalisch-chemischer Betrachtung ist eine Verwandtschaft zwischen den Pseudomorphosen und den Nierenformen vorhanden.

Beim Übergang eines Krystalls von Rotkupfererz unter dem Einfluß der Atmosphärrilien in Malachit ist die landläufige Annahme möglich, daß »Molekül für Molekül umgewandelt wird«, und daß die Kupferatome hierbei fast unverändert an ihrem alten Platz bleiben. Denn bei diesem chemischen Vorgang braucht sich keine lösliche Kupferverbindung zwischen die beiden unlöslichen Formen zu schieben. Auch bei der Bildung der echten Patina auf Bronzen ist auf diese Weise eine Pseudomorphose möglich. Ein besonderes Problem bildet natürlich das Platzfinden der neu hinzukommenden Atomgruppen. Zeigt sich keine Anschwellung, so muß man wohl mit einer teilweisen Wegführung des Malachits durch einen Kohlensäureüberschuß rechnen.

Aber auch nach Kupferglanz sind vollkommene Pseudomorphosen vorhanden. Bei dieser Umwandlung rechnet man gewöhnlich damit, daß sich zuerst das Sulfid zu Sulfat oxydiert, daß dieses in basisches Sulfat, und dieses — ev. über Azurit — in Malachit übergeht. Hier lagert sich mit dem Sulfat ein lösliches Salz zwischen die unlöslichen Verbindungen. Die Ortbeständigkeit der Kupferatome braucht also nicht unbedingt gewahrt zu sein.

Zwar hat H. F. Collins¹⁾ (für Kupferkies) einen anderen Weg angenommen, bei welchem die intermediäre lösliche Phase fehlt: Heißes kohlen-säurehaltiges Wasser soll nach folgender Gleichung wirken:



Jedoch soll die folgende Versuchsanordnung verständlich machen, daß das Auftreten einer löslichen intermediären Zwischenform selbst dann nicht unbedingt zu einer wesentlichen Ortsveränderung der Kupfer-atome Anlaß geben muß, wenn reichlich Wasser zum Lösen vorhanden ist.

Da es hierbei nur auf das Physikalische ankommt, und nicht auf das Chemische, seien zu dem Versuch Salze gewählt, welche bei der Erzielung dieser Wirkung nicht so außerordentlich langsam aufeinander reagieren, wie der Cuprit und die Atmosphäriten.

Ein Steinsalzwürfel wird in eine verdünnte Silbernitratlösung gelegt, und diese wiederholt umgeschüttelt. Es bildet sich in der Flüssigkeit eine Trübung und dann ein Niederschlag von pulverförmigem Chlorsilber. Nimmt man dagegen eine konzentrierte Silbernitratlösung, d. h. eine solche, welche mehr als 100 g des letzteren auf 100 g Wasser enthält, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Die Chlorsilberbildung findet in diesem Fall dort statt, wo vorher Chlornatrium war. Die Oberfläche des Würfels wird nach einigen Minuten umgewandelt. Dann folgen langsam die tieferen Stellen. Da sich allmählich der Silbergehalt der Flüssigkeit verbraucht, ist es notwendig, ein Stück festes Silbernitrat als Reserve der Flüssigkeit zuzugeben. Sonst kann es nachträglich doch noch zur Chlorsilberbildung in der Flüssigkeit kommen. Die entstehende Chlorsilbermasse behält vollkommen die Form des Steinsalzwürfels.

Es sind also nur quantitative, nicht qualitative Unterschiede, welche zur Pseudomorphose oder zu einer anders gelagerten Fällung führen. In einer schwachen Silbernitratlösung löst sich Chlornatrium auf und reagiert als Lösung. Zur Pseudomorphosenbildung ist eine Übrumpelung notwendig. D. h. es müssen zu jeder Zeit mehr Moleküle Silbernitrat an der Grenze des Chlornatriums vorhanden sein, als wie in der gleichen Zeit Moleküle des letzteren in Lösung gehen können²⁾.

Diese Vorstellungen lassen sich natürlich leicht auch auf andere chemische Reaktionen übertragen. Je weniger löslich der Ausgangsstoff ist,

1) H. F. Collins, Min. Mag. 1892, 10, 17. Ausz. diese Zeitschr. 24, 203.

2) Man kommt mit außerordentlich viel geringeren Konzentrationen von Silbernitrat aus, wenn man als Lösungsmittel dafür eine Flüssigkeit benutzt, in welcher Chlornatrium unlöslich ist. Als solche wurde Alkohol versucht. Natürlich muß auch hierbei etwas festes Silbernitrat als Reserve zugegeben werden. Die Umwandlung ist jedoch eine sehr viel langsamere als mit der wässrigen Lösung.

desto weniger konzentriert braucht die umwandelnde Lösung zu sein. (Selbst eine Übertragung vom einzelnen Krystall auf die sekundären Umwandlungen ganzer Erzlagerstätten ist möglich.)

Zwischen den beiden extremen Fällen, welche bisher von der Chlorsilberbildung geschildert wurden, liegt noch ein mittlerer, der für das Verständnis der Nierenform des Malachits von Bedeutung ist. Bei Verwendung der verdünnten Silberlösung war die Chlornatriumlösung vom Krystall aus so weit vorgedrungen, daß die Reaktion gar nicht mehr in Berührung mit letzterem stattfand. Deshalb trat ein nicht zusammenhängendes Pulver auf. Bei mittleren Konzentrationen bildet sich dagegen eine zusammenhängende Chlorsilberkruste auf dem Krystall. Dadurch kann es zu einer ziemlich scharfen Umhüllungspseudomorphose kommen. Bei längerer Dauer der Reaktion werden aber die Umrisse unschärfer. Das Chlornatrium löst sich auf, wandert durch die Chlorsilberhaut dem Silbernitrat entgegen, und das Innere des Gebildes wird hohl.

Geht man noch etwas weiter mit der Konzentration der Silbernitratlösung hinunter, so bleibt es noch bei der Membranbildung oberhalb des Krystalls, aber die Formen sind so abgerundet, daß man von einer Pseudomorphose nicht mehr reden kann.

Die Chlorsilberschichten sind im allgemeinen ziemlich durchlässig für Silbernitrat, Chlornatrium und das bei der Reaktion entstehende Natriumnitrat. Deshalb kommt es in dem von ihnen abgeschlossenen Raum gewöhnlich nicht zu jenem Turgor durch Wasseranhäufung, wie bei den osmotischen Versuchen von M. Traube mit Ferrozyankupfer. Entstehen semipermeable Membranen, d. h. solche, welche das Wasser viel leichter durchlassen als das eine oder andere der Salze, so bilden sich ganz andere Formen. Hier interessieren besonders diejenigen der sogenannten Silikatgewächse, d. h. der schlauchförmigen Auswüchse über Kupfernitrat-, Eisenvitriol- und anderen Krystallen, welche in eine Wasserglaslösung (Natriumsilikat) hineingeworfen wurden. Die Membran wird irgendwo gesprengt, die Kupfernitratlösung schießt dort ein Stückchen vor, umhüllt sich sofort wieder mit Kieselsäure und bildet so einen kleinen Schlauch. An der Spitze desselben findet immer wieder, nachdem sich der Turgor etwas gesteigert hat, ein neuer Durchbruch statt, und der Schlauch verlängert sich. Durch solche Vorgänge versuchte ich vor einiger Zeit die Entstehung einiger stalaktiten-ähnlichen Chalzedone verständlich zu machen.

Bei manchen Malachiten muß der gleiche Mechanismus angenommen werden. So sind besonders die Malachite des Urals (Gumeschewsk, Syssersk usw.) röhrenförmig aufgebaut. Die Röhrenform weist darauf hin, daß die lösliche Phase stärker zur Wirksamkeit kam. In Gumeschewsk ist Kupfer-

kies das Ursprungsmaterial für die oft sehr großen Malachitnieren, welche sich in dem darüber liegenden Ton gebildet haben¹⁾.

Für den konzentrisch schaligen Aufbau der glaskopfartigen und der röhrenförmigen Malachite braucht man keinen wiederholten Wechsel der Zufuhr anzunehmen. Denn gerade beim Zusammentritt eines löslichen Kupfersalzes und eines Alkalikarbonats durch Diffusion tritt besonders leicht eine rhythmische Fällung ein. Sehr schön zeigt sich die Bänderung, wenn man Stücke einer Kieselsäuregallerte, welche etwas Alkali enthält, in die Lösung eines Kupfersalzes legt. Oft ist dabei ein Teil homogen mit dem grünen Niederschlag imprägniert, während an anderen Stellen unvermutet jene nicht ganz regelmäßige konzentrische Schaligkeit auftritt, welche ganz auffallend an die Struktur von Malachiten erinnert. Ein gallertiges Bindemittel ist für das Zustandekommen der Erscheinung nicht durchaus notwendig. Die Gegenwart von kolloiden Verunreinigungen genügt. Gerade die glaskopfähnlichen Malachite erweisen sich aber bei der Analyse niemals als ganz rein. Daß sich auch die Röhren später mit immer weiteren jahresringähnlichen Schalen umgeben und so zusammenwachsen können, hat sich aus den Versuchen mit Wasserglas ergeben.

Selbst bei den letztgenannten Formen ist also die Malachitschicht nicht ganz undurchlässig für die Reagenzien. Bei den eigentlichen Pseudomorphosen kommt man natürlich ohne die Annahme eines Diffusionsvermögens innerhalb der umgewandelten Schicht gar nicht aus. Es ist lehrreich, einen Rückblick zu tun, um zu sehen, welche Vorgeschichte diese Anschauung hat:

Im ersten Band seines großen Pseudomorphosenwerks (S. 372) erörterte Blum »eine höchst merkwürdige Tatsache«. Es ist diejenige, daß durch die zuerst gebildete feste Haut das Material von innen wegzog und von außen eindrang: »Kann hier eine Bewegung der Teilchen durch die feste Rinde geläugnet werden?« Er setzt hinzu: »Diese Vorgänge sind es eben, welche ich früher mit der Endosmose und Exosmose bei organischen Prozessen verglichen habe.« Die Erörterungen über diesen letzten Satz im vierten Nachtrag zu den »Pseudomorphosen« (S. 2) sind ein interessantes geschichtliches Dokument, in welcher Weise man damals (1879) vielfach von den osmotischen Vorgängen überhaupt dachte. F. E. Geinitz hatte nämlich inzwischen in seinen »Studien über Mineral-Pseudomorphosen²⁾« darauf mit den Worten Bezug genommen: »Suchte man früher den Akt

1) Die Gegenwart des dort auch als Eisenkies vorhandenen Eisens ist vielleicht nicht ohne Bedeutung für die Entstehung der Röhrenform. Bei den Wasserglasversuchen erwiesen sich die Kupfersalze zuweilen als sehr träge. Nach geringfügigem Wachstum können die Gebilde zur Ruhe kommen. Wirft man dann aber ein kleines Stückchen Eisenchlorid darauf, so wird das Kupfer außerordentlich aktiviert. Die Weiterentwicklung geht dann zuweilen fast explosionsartig weiter.

2) E. Geinitz, N. Jahrb. f. Min. 1876.

der Ausfüllung oder Verdrängung einer Pseudomorphose oft ‚durch eine Art von Endomose und Exomose‘ zu erklären, so zeigen uns jetzt die feinen mikroskopischen Spalten und Risse im Mineral und in der umhüllenden Kruste den Weg zu einer naturgemäßerer Erklärung.« Blum bemerkt dazu, daß es ihm »wenigstens nicht eingefallen ist, jenen organischen Prozeß zur Erklärung des unorganischen bei Entstehung von Pseudomorphosen in Anwendung zu bringen«. Er habe ihn nur damit »verglichen«. An einem Beispiel einer Malachit-Pseudomorphose nach Rotkupfererz zeigt er, daß »sich zuerst eine Rinde von Malachit bildete, durch die es möglich wurde, die Form des Rotkupfers zu erhalten, durch die dann aber auch die Flüssigkeit drang, welche den Kern auflöste und durch dieselbe herausführte«. »Darin liegt die Vergleichung mit der Endomose und Exomose, zu welcher man bei Betrachtung dieser Pseudomorphose doch unwillkürlich geführt wird. Daß aber die Zu- und Abfuhr, welche hier durch die Malachitrinde stattfand, durch feine Risse und Sprünge vermittelt wurde, versteht sich wohl von selbst; kein Mineralaggregat ist undurchdringbar für Flüssigkeit«.

Diese Risse und Sprünge in der Malachitschicht, mit denen man auch später gewöhnlich operierte, hätte Blum durchaus nicht anzunehmen brauchen. Er hätte ruhig bei seiner ursprünglichen osmotischen Theorie bleiben können. Zweifellos ist allerdings, daß das Gefüge der Pseudomorphose nicht so dicht ist, wie dasjenige der echten Krystalle. Damit soll jedoch nicht bestritten werden, daß in anderen Fällen schon ein äußerst dünnes Häutchen des Reaktionsprodukts den weiteren Fortschritt der Umsetzung praktisch fast vollkommen hindern kann. Das bekannteste derartige Beispiel dürfte der Schutz des metallischen Aluminiums vor weiterer Oxydation durch die dünne Aluminiumoxydschicht sein.

Die Durchlässigkeit der Hülle genügt aber nicht allein. Die umsetzende Substanz muß auch diffusibel sein. Das habe ich selber einmal nicht genügend beachtet, und eine Richtigstellung der Ansicht ist deshalb angebracht.

Bekanntlich kommen besonders häufig Pseudomorphosen von Quarz nach kohlensaurem Kalk vor. Ist man in einem Kontaktgebiet, so kann man an eine Wirkung von Fluorsilizium denken, obgleich auch hierbei die Erklärung eine unvollkommene ist. Dort, wo man sich auf hydatogene Vorstellungen beschränken muß, versagte bisher die chemische Deutung. Denn bei einer Reaktion zwischen Alkalisilikat und Calciumkarbonat gelangt man nach den Feststellungen von Lemberg¹⁾ und Jordis²⁾ zwar zu einem wasserhaltigen Calciumsilikat, jedoch ist diese Zwischenstufe in der Natur

1) Lemberg, Zeitschr. d. D. Geol. Ges. 1876, 28, 562.

2) E. Jordis u. Kanter, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, 35, 86.

nicht gefunden worden¹⁾. Solange man nicht gerade an eine Pseudomorphosenbildung dachte, war es deshalb eine nicht allzu gewagte Arbeitshypothese, daß in der Natur eine Fällung von Kieselsäure durch Calciumkarbonat ähnlich wie bei der folgenden Beobachtung²⁾ vor sich gehen könne: Ein durch Mischen von Wasserglas und etwas überschüssiger Salzsäure erzeugtes Kieselsäuresol wurde auf ein Stück Aragonit oder Molluskenschalen gegossen. Aus der nächsten Umgebung diffundierte die überschüssige Salzsäure zum Kalk und wurde dort neutralisiert. Dadurch wurde hier das Sol unbeständiger und schied sich als Gel aus. Die Kieselsäure wurde also indirekt durch den kohlensauen Kalk gefällt. Letzterer löste sich dabei auf. Zu einer Umhüllungspseudomorphose kann man dadurch wohl kommen. Auch kann man sich auf diese Weise erklären, weshalb so oft in Melaphyreoden Chalzedonzapfen ein weggelöstes Calcitskalenoöder umhüllen. Bezüglich der metasomatischen Pseudomorphosen hat man jedoch die Schwierigkeit, daß die oben verwandte Kieselsäure wegen ihres Solzustandes nicht diffusibel sein sollte. Trotzdem macht ein Zusatz zu der Hypothese dieselbe doch annehmbar. Man braucht dabei nicht einmal zu der Tatsache zurückzugreifen, daß bei sehr langsamer Reaktion das Kieselsäuregel altert und dabei poröser wird. Vielmehr ist die von Zsigmondy und Heyer³⁾ gemachte Feststellung ausschlaggebend, daß von einer frisch bereiteten Kieselsäurelösung, die eigentlich kolloid sein müßte, größere Mengen durch einen Dialysator gehen, der sonst für Kolloide undurchlässig ist. Welches der Zustand dieser Kieselsäurelösung ist, das ist allerdings noch nicht festgestellt. Sicher ist nur, daß sich diese Fähigkeit beim Stehen der Lösung verliert. Erst dann erweist sich dieselbe auch im Ultramikroskop als kolloid. Man müßte also annehmen, daß bei der Pseudomorphosenbildung in der Natur die Kieselsäurelösung in der Nähe der umzuwandelnden Krystalle oder Organismenreste aus Calciumkarbonat frisch entstanden sei, oder daß der status nascendi aus irgendwelchen Gründen länger angehalten habe.

Der Annahme einer gallertigen Vorstufe des Quarzes oder Chalzedons steht in diesen Fällen kaum etwas im Wege.

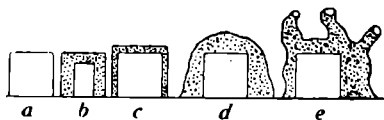
Zusammenfassung.

Eine schematische Zeichnung veranschauliche, wie sich Pseudomorphosen trotz einer intermediären Zwischenstufe bilden können, und wie sich einige andere Formen von den Pseudomorphosen ableiten lassen.

1) W. Clemm, Über die Verkieselung von Kalksteinen. Dissert. Freiburg 1909.

2) R. E. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. 1912, 10, 273.

3) R. Zsigmondy u. R. Heyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1910, 68, 169.



a Größe des zu den Versuchen benutzten Steinsalzwürfels.

b Dieser Würfel wird in eine konzentrierte wässrige Silbernitratlösung gelegt. Es entsteht eine vollkommene Pseudomorphose von Chlorsilber. (Punktiert gezeichnet.) Bei weiterem Verlauf der Reaktion würde sich auch das Innerste noch umwandeln. Diese Pseudomorphosenbildung ist möglich, weil infolge der hohen Konzentration des Silbernitrats stets mehr Silberionen an der Umwandlungsstelle vorhanden sind, als wie die Chlorionen in der gleichen Zeit in Lösung gehen können.

c Bei einer etwas geringen Konzentration der Silbernitratlösung bildet sich zuerst das Chlorsilber als umhüllende Membran außerhalb des Würfels. Denn hier überwiegen die Chlorionen in der Reaktionszone.

d Beim weiteren Fortschritt des vorigen Versuchs rundet die Chlorsilbermasse sich immer mehr ab. — Bei einer entsprechenden Neubildung von Malachit kommt es leicht zu einer Bänderung der Ablagerung.

e Ist die Membran des neu gebildeten Stoffs weniger durchlässig für die reagierenden Substanzen, so treten durch die treibende Wirkung des osmotischen Drucks ähnliche Schlauchbildungen auf wie bei den Silikatgewächsen.

Die beiden letzteren Formen geben die Grundlage zu einer Erklärung der glaskopffähnlichen und der röhrenförmigen Malachite.