I. Aufsätze und Mitteilungen.

Pseudostalaktiten und Verwandtes.

Von **Raphael Ed. Liesegang** (Frankfurt a. M.).

Mit Taf. IV—VI.

I. In der Januarsitzung der Geologischen Vereinigung legte ich eine Anzahl Steine vor, welche beweisen sollen, daß alle Übergänge von den Moosachatzen bis zu gewissen, mehrere Zentimeter dicken, stalaktitenähnlichen Chalcedonen vorhanden sind. Dadurch wird für letztere die bisherige Erklärung unwahrscheinlich, wonach sie durch Abtropfen einer kieselsäurehaltigen Flüssigkeit in einen luftgefüllten Raum entstanden.

Diese Angelegenheit hat deshalb eine etwas allgemeinere Bedeutung für die Geologie, weil nun auch bei einer Anzahl anderer Gebilde, die man bisher zu den echten Stalaktiten rechnete, die Frage gestellt werden kann, ob sie nicht vielleicht ebenfalls in mit Wasser gefüllten Räumen entstanden sein könnten.

Die Fig. 1—8 lassen einige der Übergänge erkennen: Bei dem Moosachat (Fig. 1) zeigt sich neben dem bekannten, wirren, grünen Geflecht eine leichte Bänderung der Kieselsäure, welche die Fäden verkittet. Zunächst legt sie sich konzentrisch um jeden Faden herum; dann umschließt sie schlauchartig zwei und immer mehr der Fäden. — In Fig. 2 sind in einer vollkommen geschlossenen Kieselsäuremasse nur vereinzelte, etwas gröbere »Fäden« vorhanden. Sie verlaufen fast ebenso wirr nach allen Seiten wie die vorigen. Die mikroskopisch feine, konzentrische Bänderung reicht fast 2 cm weit. Von mehr als einem Geologen hörte ich die Frage, ob es sich nicht um Pflanzenwurzeln handeln könne. Dadurch ist das Bild besonders gut charakterisiert. Die Fäden sind hier nicht mehr tiefgrün, sondern gelbbraun. — Der teilweise normale Achat der Fig. 3 ist durchsetzt mit Röhren. Jede derselben hat eine konzentrische Bänderung um sich herum. Diese Kreise gehen nachher in die normale Achatbänderung über. Vergleiche mit anderen Stücken zeigen, daß die Lumina der Röhren ursprünglich mit einem eisenhaltigen Material gefüllt waren, welches aber so bröcklig war, daß es bei der Verarbeitung des Steins nicht liegen blieb. Jedenfalls ist es zweifellos, daß ein solches Rohr nur die schon bei dem Moosachat erwähnte dichte Kieselsäureschale um einen »Faden« herum ist. — War bisher die Verkittung zwischen den Fäden eine (fast) vollkommene, so wird dieselbe sehr viel

dürftiger bei Fig. 4. Die mehrfachen Chalcedonbänder reichen nur einige Millimeter weit. Dann folgen — wie im Innersten der normalen Achate — größere Quarzkristalle und damit die für diese Stellen typische makroskopische Lückenbildung. Übrigens fehlt derartiges selbst bei den Moosachaten nicht ganz. Nur ist es so selten, daß man es gewöhnlich nicht beachtet. Notwendig für die Bildung solcher Hohlräume, deren Wände mit kleinen Quarzen bedeckt sind, ist ein Mangel an Fäden.

Der Sprung zu der in Fig. 5 (Aufsicht) abgebildeten Ausfüllung einer brasilianischen Melaphyrmandel mag im ersten Moment etwas unvermittelt erscheinen. Aber die Seitenansicht (Fig. 6) desselben Stückes zeigt, daß auch hier noch eine ähnliche partielle Verkittung vorhanden ist wie beim vorigen. Eine große Anzahl anderer Steine hätte als Brücke noch wiedergegeben werden können. Darunter befinden sich auch viele, bei denen auf den Chalcedonröhren noch Quarze (oft streckenweise in gleicher Orientierung) aufsitzen. Der Durchmesser dieser Röhren ist durchschnittlich 1 mm. Die Lumina sind angefüllt mit einem bröcklichen, eisenreichen Pigment. — Auch bei dem weißlichen Chalcedon der Fig. 7 ist dies der Fall. Die Röhren sind nur viel dünner und zahlreicher.

In den Fig. 5—8 zeigt sich ein Wachstum dieser fast oder ganz unverkitteten Gebilde aus den Hohlräumen des Melaphyrs, welches zwar nicht ganz so wirr ist wie dasjenige der grünen Fäden in den Moosachaten, welches aber doch den Gedanken an eine tropfsteinartige Bildungsart ganz verbietet.

Von den letztbeschriebenen Formen aus geht es allmählich hinüber bis zu den fast armdicken gebänderten Chalcedonen, welche so sehr normalen Stalaktiten ähneln, daß sich eine Abbildung derselben erübrigt. Auch bei diesen findet sich im Innern ein (oft nur Millimeter dicker) mit Eisenpigment gefüllter Kanal. — Da die Entscheidung noch nicht mit Sicherheit getroffen werden kann, ob bei diesen nicht vielleicht die Schwerkraft in irgendeiner Weise für die Formbildung wirksam gewesen sei, mögen sie vorläufig unbeachtet bleiben.

II. Neben diese Steine stellte ich eine Anzahl der seit langem bekannten »Silicatgewächse«, weil diese eine Erklärung der vorher geschilderten Phänomene ermöglichen.

Diese Präparate werden hergestellt, indem man z. B. ein Stück Eisenchlorid in eine Wasserglaslösung wirft. Es wächst dann von ersterem aus nach kurzer Zeit ein schlauchartiges Gebilde nach oben in die Flüssigkeit hinein. Seine Hülle besteht aus Kieselsäure, welche bei der Einwirkung der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure auf das Wasserglas frei wird. Das Lumen ist während des Wachstums ausgefüllt mit Eisenchloridlösung, in welcher etwas kolloides Eisenhydroxyd suspendiert ist. Durch die Schlauchwand, welche auch das Eisenchloridstück ganz umhüllt, tritt ständig Wasser aus osmotischen Gründen ins Lumen. Der hierdurch entstehende Turgor veranlaßt ein ruckweises Durchbrechen einer kleinen Flüssigkeitsmenge durch die Wand. Das ist dort

der Fall, wo die Membran gerade den geringsten Widerstand bietet, also meist dort, wo sie zuletzt gebildet worden ist, — an der Spitze. Das Ausgetretene umgibt sich sofort wieder mit einer Hülle.

Gewöhnlich bildet sich nicht nur ein Schlauch aus, sondern nacheinander mehrere. In konzentrierten Wasserglaslösungen ist eine Tendenz vorhanden, nach oben zu wachsen. Es erfolgt dies mehr oder weniger gerade oder in starken Windungen (Fig. 9). Hochtreibend wirkt dabei das geringere spezifische Gewicht der Flüssigkeit im Schlauchinnern. Die Windungen entstehen, weil die Nachbarschaft des alten Schlauchs nach dem Prinzip der scheinbaren chemischen Fernwirkungen chemotaktisch auf das oben entstehende Schlauchende wirkt. In verdünnterem Wasserglas bleiben die Schläuche mehr unten; eventuell ganz auf dem Boden.

Die Schläuche können eine Länge von mehr als $\frac{1}{2}$ m erreichen. Obgleich die Durchmesser ihrer Lumina oft viel weniger als 1 mm betragen, zirkuliert darin eine große Flüssigkeitsmenge. Mit der Zeit tritt aber durch Bildung von allzuviel Eisenhydroxyd eine Verstopfung ein. Wie bei einigen der zuvor erwähnten Röhrenachate sind dann die Lumina hiermit ausgefüllt. Die Reaktion schreitet dann im Lauf der nächsten Wochen in anderer Weise vor: Die Diffusion tritt an Stelle des Wachstums nach Art der TRAUBESchen Zellen. Um die zuerst ganz dünne einfache Kieselsäuremembran lagern sich neue Schalen derselben Substanz und verdicken den Schlauch so immer mehr. Sein Querschnitt hat die gleiche Achatstruktur wie die natürlichen Gebilde. Schließlich gelatiniert auch die immer mehr mit kolloider Kieselsäure angereicherte Wasserglaslösung, welche sich in größerer Entfernung von den Schläuchen befindet. Dabei tritt die durch die Schwerkraft beeinflusste horizontale Bänderung auf, welche vollkommen derjenigen der Uruguayachate gleicht.

Was sich hier in so groben Dimensionen abspielt, daß fast alles mit bloßem Auge erkennbar ist, erfolgt in feinerem Maße dann, wenn man Ferrosulfatpulver mit Wasserglas bedeckt (Fig. 10). Nicht allein durch die grüne Farbe der ausgeschiedenen Eisenoxydulverbindung, sondern auch durch die Zierlichkeit des Gestrüpps gleichen diese Präparate zuweilen sehr den Moosachaten.

III. Eine früher vorgetragene Achattheorie ging von der Vorstellung aus, daß eine Kieselsäuregallerte in den Mandelräumen vorhanden war, und daß dann die Bänderung epigenetisch durch rhythmische Fällung eines eindiffundierenden Eisensalzes erfolgte. Die zuletzt beschriebenen Experimente gingen jedoch nicht von einer Gallerte aus, sondern von einem gelösten Alkalisilicat.

Es ist hier nicht der Ort, die (tatsächlich möglichen) Beweise dafür zu erbringen, daß alle Übergänge dieser zwei Achattypen vorhanden sind. Nur sei erwähnt, daß die beiden Bänderungsarten, welche in den normalen Festungsachaten einerseits und den horizontalen Lagen einiger Uruguayachate andererseits ihre typischen Vertreter haben,

sich besonders durch die verschiedene Schärfe der Linien voneinander unterscheiden.

Als besonders gutes Analogon zu den künstlichen Silicatgewächsen kann ein Achat des mineralogischen Museums in Hamburg angeführt werden, welcher in Fig. 11 in der vermutlich richtigen Stellung wiedergegeben ist. Das heißt es ist angenommen, daß die grünen Stränge von unten nach oben gewachsen seien. Auf eine kurze Strecke hin lagert sich die Kieselsäure sackartig um sie herum. Die Hauptmasse derselben ist aber in der Uruguayform horizontal gebändert.

Natürlich ist auch die entgegengesetzte Wachstumsrichtung möglich. Denn das schlauchbildende Material kann auch einmal von oben oder von der Seite kommen. Hat die Silicatlösung dabei ein geringeres spezifisches Gewicht als der Röhreninhalt, so sinkt letzterer nach unten. Die in Fig. 5 und 6 angedeutete starke Tendenz der Röhren, sich an die Melaphyrwandung anzulegen, kann sowohl dadurch bedingt sein, daß sie wegen geringen spezifischen Gewichts oben blieben, wie auch dadurch, daß ein höheres spezifisches Gewicht ihren Aufstieg hinderte. Die Schwerkraft ist also auch bei den Pseudostalaktiten nicht ganz ohne Bedeutung. — Das führt dann auch hinüber zu jenen, welche wie echte Stalaktiten aussehen, dabei aber doch innerhalb einer Flüssigkeit entstanden sein können.

Besonders in der Dreher Sammlung des Berliner mineralogischen Museums sind eine Anzahl brasilianischer Achate vorhanden, in welchen ein allmählicher Übergang einer enhydrosähnlichen, schuppigen Chalcedonmembran in Pseudostalaktiten zu sehen ist. Auch derartige läßt sich experimentell nachahmen. Gelangt nämlich ein von Eisenchlorid erzeugter Schlauch an die Oberfläche der Wasserglaslösung, so werden zunächst größere Mengen von Eisenchloridlösung nach oben gepumpt und überschichten die Silicatlösung. Dann arbeitet sich das Eisenchlorid zwischen letzterer und der Gefäßwand nach unten, wie dies in einer Theorie der Enhydrosbildung geschildert wurde¹⁾. Hierbei entsteht durch ein ruckweises Fortschreiten die schuppige Membran.

IV. Dieses Membranproblem leitet hinüber zu den Beziehungen der Pseudostalaktiten zu den Pseudomorphosen:

Selbst nach einem so leicht löslichen Kristall wie demjenigen des Chlornatriums oder Jodkaliums lassen sich mit Hilfe wässriger Lösung Pseudomorphosen durch Metasomatose herstellen. In bequemer Weise kann man dies demonstrieren, wenn man Chlornatriumlösung — am besten mit etwas Gelatinelösung versteift — auf eine Glasplatte aufträgt und durch Verdunsten des Wassers die Würfel entstehen läßt. Beim Übergießen mit einer fast konzentrierten Silbernitratlösung wandeln sie sich unter vollkommener Erhaltung der Form in Chlorsilber um. Zuerst bildet sich an der Peripherie eine dünne Chlorsilberhaut. Durch diese

¹⁾ R. E. LIESEGANG und J. RENCK, Zentralbl. f. Min. 1912, S. 193.

wandert das Silbernitrat hindurch und verdickt sie immer mehr, bis schließlich alles Chlornatrium durch Chlorsilber ersetzt ist.

Notwendig hierzu ist eine sehr hohe Konzentration des Eindringenden und ferner eine zum vollkommenen Umsatz mehr als hinreichende Menge. Nimmt man eine verdünntere Silbernitratlösung, so bildet sich die allererste Chlorsilberhaut ebenfalls an der Peripherie des Kristalls; die weitere Chlorsilberbildung ist aber nicht mehr endogen (in bezug auf den Chlornatriumkristall), sondern exogen. Denn nun dringt das sich im zutretenden Wasser lösende Chlornatrium durch die Membran nach außen. Die scharfen Kristallgrenzen verschwinden; der Chlorsilberniederschlag rundet sich ab. Im Innern hinterläßt der verschwindende Chlornatriumkristall einen unscharf begrenzten Hohlraum, der sich durch Chlorsilberauflösung noch vergrößern kann.

So geht mit der Konzentrationsänderung die metasomatische Pseudomorphose (im Sinne ZIRKELS) über in die Perimorphose (nach KENNGOTT) und schließlich in solche Gebilde, welche morphologisch nichts mehr mit den vorigen zu tun haben, aber genetisch mit ihnen doch verwandt sind.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen passierten das Silbernitrat, das Alkalihaloid und das neugebildete Alkalinitrat noch verhältnismäßig leicht die Niederschlagsmembran. Daß dies schon bei den Silberhaloiden nicht immer der Fall zu sein brauche, zeigt ein Nebenversuch, bei welchem ein Jodkaliumkristall in eine fast konzentrierte Silbernitratlösung geworfen wurde. Zuerst bleibt bei der Umwandlung in Jodsilber die Würfelform erhalten. Dann entsteht jedoch hier und dort ein hörnerartiger Auswuchs.

In sehr viel stärkerem Grade kommt die Undurchlässigkeit der Membran und damit die aufreibende Wirkung des osmotischen Druckes bei den bekannten, von M. TRAUBE beschriebenen »künstlichen Zellen« zum Vorschein. Zwischen dem Kupfersulfat und Ferrocyankalium bildet sich nur eine ganz dünne Haut von Ferrocyankupfer. Im Gegensatz zu derjenigen der Silicatgewächse wird sie durch den anwachsenden Turgor an stets wechselnden Stellen gesprengt.

Das Endglied der Reihe sind die vielverzweigten Silicatgewächse. Die besondere Lokalisation der aufeinander folgenden Durchbrüche, welche zur Schlauchbildung führen, wurde schon geschildert. Ebenso ein anderer Unterschied gegenüber den einfachen TRAUBESchen Zellen, indem es nämlich beim allmählichen Nachlassen der Turgorzunahme auch zu Diffusionen durch die Niederschlagsmembran (vom Schlauchlumen nach außen, aber schließlich auch umgekehrt) kommt.

Zur Illustration des natürlichen Nebeneinandervorkommens der verschiedenen Typen bei chemisch gleichem Material ist besonders der Malachit geeignet; Zunächst kommt er bekanntlich in der Kristallform des Kupferkieses vor. Diese Umwandlungspseudomorphose erscheint bei flüchtiger Betrachtung sehr viel leichter möglich zu sein als diejenige des

Chlorsilbers nach Chlornatrium. Denn der Kupferkies ist unlöslich in Wasser. Aber in Wirklichkeit geht die Bildung eines löslichen Kupfersulfats derjenigen des Malachits voraus. Selbstverständlich kann dies nur intermediär stattfinden: In jedem Moment wird nur eine äußerst geringe Menge oxydiert und gleich danach in Malachit übergeführt. (Für die Zwischenlagerung von basischem Kupfersulfat und Azurit gilt das gleiche.) — Das andere Extrem, wie es in manchem eisernen Hut vorkommt, ist eine weite Wanderung des Sulfats und eine Fällung an einem entfernten Ort. Dazwischen kann der glaskopffähnliche Malachit stehen, indem er morphogenetische Verwandtschaft mit dem exogen gebildeten Chlorsilber hat. Den röhrenförmigen Typus der Silicatgewächse zeigen dagegen einige im Berliner Museum befindliche Stücke von Syssersk und Gumeschewsk im Ural.

»Stalagmiten« aus Magnesia, welche ein Pendant zu dem Jodsilberversuch bilden, hat T. U. WALTON direkt entstehen sehen¹⁾: Es war Ammoniak aus einem Refrigator durch ein Röhrensystem geleitet worden, das sich in einem Tank befand. An einigen undichten Stellen trat Ammoniak in das umgebende Seewasser aus. Es wurde Magnesia gefällt. Zuerst setzte sich diese auf dem Rohr fest. Indem weiteres Ammoniak durch den Niederschlag hindurch trat, wuchs dieser aufwärts in Form von Stalagmiten, welche bis zu 7 cm Durchmesser und 35 cm Länge erreichten. (Die Masse enthielt 44% Wasser. Die Trockensubstanz bestand aus: 88% $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 8% CaCO_3 , 0,9% CaSO_4 , 2,8% NaCl .)

Daß sich Strukturen, welche denjenigen der Silicatgewächse äußerlich gleichen, auch bei höheren Temperaturen bilden können, macht eine Arbeit von O. B. BÖGGILD über »die stalaktitischen Mineralien von Ivigtut« wahrscheinlich. Denn von diesen, aus Doppelfluoriden bestehenden Gebilden sagt nicht nur BÖGGILD selbst²⁾, daß sie »eine Tendenz dazu haben, nicht vollkommen parallel, sondern in verschiedenen Richtungen divergierend zu sein, so daß sie bisweilen senkrecht zur Hauptrichtung verlaufen können, wobei verzweigte Formen nicht selten sind«, sondern einige von ihm überlassene Handstücke zeigen auch die typische verschlungene Röhrenform. Es werden also durch pneumato-lytische Vorgänge entstandene Pseudostalaktiten sein.

Erklärung der Tafeln IV—VI.

Fig. 1. Moosachat (Indien). Nat. Gr.

Fig. 2—4. Röhrenachate (Brasilien). Nat. Gr.

Fig. 5—8. Pseudostalaktiten von Chalzedon (Brasilien). Verkleinert.

Fig. 9. Silicatgewächs aus Eisenchlorid und Wasserglas. Nat. Gr.

Fig. 10. Silicatgewächs aus Eisenvitriol und Wasserglas. Nat. Gr.

Fig. 11. Uruguay-Achat mit »Silicatgewächsen«. Nat. Gr.

¹⁾ T. U. WALTON, Journ. Soc. Chem. Ind. 1911. Bd. 30, S. 1198.

²⁾ O. B. BÖGGILD, Zeitschr. f. Krist. 1913. Bd. 51, S. 614.

1

3

2

4

5

7

6

8

Liesegang.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig und Berlin.

9

10

11