

Literaturverzeichnis.

- Arctowski: Notiz über künstliche Dendriten. Zeitsch. f. anorg. Chem. 12, 353.
 Baier: Oryctographia Norica.
 Bechhold: Strukturbildung in Gallerten. Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 194 (1905).
 Cesaro: Observations sur les dendrites. Ann. soc. géol. de Belgique 17, Bull. L (1890).
 Fischer: Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien, II. Forts. (Freiburg 1873).
 Henckel: Pyritologia, S. 68.
 Herrmann: Maslographia cap. II.
 Knorr: Sammlung von Merkwürdigkeiten der Natur und Altertümer des Erdbodens, welche petriphizierte Körper enthält (1775).
 Kundmann: Rariora naturae et artis, S. 133.
 Lange: Hystoria lapidum figuratorum Helvet., S. 39.
 Lehmann: Molekularphysik I, 227-228 (Leipzig 1888).
 Leske: Wallerius' Mineralsystem in einem Auszug, 2, 556 (Berlin 1883).
 Lesser: Lithotheologie, S. 473 (Hamburg 1751).
 Liesegang: Geschichtete Strukturen. Zeitschr. f. anorg. Chem. 48, 364 (1906).
 Liesegang: Ueber die Schichtungen bei Diffusionen. Leipzig 1907 (Broschüre).
 Liesegang: Ueber die Bedeutung der hydrolytischen Spaltung der Gelatine für Schichtbildung des Silberchromates. Koll.-Zeitschr. 2, 70 (1907/8).
 Meinecke: Nachtrag zu seiner mineralogischen Beschreibung der Gegend um Oberwiederstedt in der Grafschaft Mansfeld. Der Naturforscher 12, 225 (Halle 1878).
 Meinecke: Des seligen Herrn Pastors Meinecke zu Oberwiederstedt Fortsetzung der zufälligen Gedanken und Erläuterungen über das 11. bis 20. Stück des Naturforschers in Rücksicht der darin enthaltenen Abhandlungen aus dem Mineralreiche, ibidem 27, 103.
 Mayer: Dendritische Kristallisation auf fossilen Knochen. Gesellsch. f. Naturk. (Bonn 1875, 1. April).
 Mylius: Saxonia subterranea, S. 5.
 Ritter: Comm. de Zoolitho dendroitis.
 Scheuchzer: Herbarium diluvianum, Tab. VIII, Fig. 2, 3, 6.
 Scheuchzer: De dendritis et aliis lapidibus qui in superficie plantas et cet. expriment in ephem. nat. cur cent. III, V, VI, S. 59.
 Schröter: Abhandlung von den vorzüglichsten Eisenstufen, welche am Stahlberge und der sogenannten Momel bei Schmalkalden gefunden werden. Der Naturforscher 13, 123 (Halle 1797).
 Schröter: Von einigen Seltenheiten in dem Kabinette des Herrn Erbprinzen zu Schwarzburg-Rudolstadt und des Herrn Geheimen Rates von Brockenburg, ibidem 25, 160.
 Stobäus: In historia naturali dendritae lapidumque cognatorum; in seiner Arbeit: Opuscula I, S. 73.
 Strachan: Das Auftreten dendritischer Gebilde im Papier. Journ. of the Royal Microscopical Society S. 544 (1908).
 Tilingit: De plantis arboribus, pratis, silvis et regionibus lapidibus impressis in miscell. nat. curios. dec. II. an II. abs. 66.
 Ulex: Die dendritischen Bildungen der Mokkaesteine. Neues Jahrb. f. Min. usw. S. 641 (1845).
 Volkmann: Silesia subterranea part I, Tab. 1 et 2.
 Wallerius: Systema Mineralogicum quo corpora mineralia in classes, ordines etc.
 Walch: Das Steinreich, systematisch entworfen.
 Wulfen: Abhandlung vom kärntnerischen Bleispat. (Wien 1785).
 Wulfen: Abhandlung vom kärntenschen pfauenschweifigen Helmintholith oder dem sogenannten opalisierenden Muschelmarmor (Erlangen 1783).
 Zimmermann: Anmerkungen zu Henckels kleinen mineralogischen Schriften, S. 361.

Ueber analoge Beziehungen zwischen den Mineralen der Opal-, Chalcedon-, der Stilpnosiderit-, Hämatit- und Psilomelanreihe.

Von F. Cornu, Leoben, und H. Leitmeier, Wien.

Breithaupt kannte eine sehr große Anzahl genetischer Beziehungen von Mineralen, die später, wie so viele seiner wissenschaftlichen Verdienste, in unverdiente Vergessenheit geraten sind. Auch die Verhältnisse, auf welche hier neuerdings aufmerksam gemacht werden soll, sind seit Breithaupt in so prägnanter Form nicht wieder ausgesprochen worden.

Chalcedon ist ein faseriger Quarz. Die Längsrichtung der Chalcedonfaser entspricht gewöhnlich der Querrichtung des Quarzes. Die Faserachse ist also in der Regel α und nicht 8. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Die Fasern sind sehr schwach zweiachsig; der Achsenwinkel beträgt ungefähr $2V=30^\circ$, wie

dies schon Michel Lévy¹⁾ und Munier Chalmas²⁾ an Chalcedonen des Pariser Beckens feststellen konnten. Häufig, besonders schön wurde es von uns an einem Karneole aus Persien beobachtet, kann man sehen wie eine Chalcedonfaser in ein Quarzindividuum übergeht. Dann ist die optische Bestimmung der Quarznatur einer solchen Faser besonders leicht. Die Varietäten Quarzin, Lutecit und Lutecin sind nach Munier Chalmas und Michel Lévy nur verschiedene Varietäten ein und desselben zweiachsigen Mineralen.

¹⁾ Michel Lévy, Bull. soc. min., Paris, 15, 161 (1902).

²⁾ Munier Chalmas, Compt. rend. 119, 640 (1890).

Wallérant³⁾, Hein⁴⁾ und Leitmeier⁵⁾ halten eine Scheidung von Chalcodon, Quarzin und Lutecin für überflüssig.

Der Lussatit Mallard's⁶⁾, den Rosenbusch für einen Quarzin mit etwas Opal vermengt hält, bildet faserige Ueberzüge auf Chalcodon und Quarz von Lussat und von den Faröern auch in Cornwall und Siebenbürgen, sowie in Mähren.

Munier Chalmas und Michel Lévy nahmen an, daß das Chalcodon, Lutecin und Quarzin aus ursprünglich kolloidem Zustande hervorgegangen seien.

Der Kacholong wurde früher allgemein zum Opale gestellt, obwohl manche Eigenschaften, wie seine entschiedene Doppelbrechung ihm eine Sonderstellung zuweisen. Tschermak⁷⁾ trennt einen Opal-Kacholong vom Chalcodon-Kacholong ab. Leitmeier stellte ihn zwischen Opal und Chalcodon, eine Stellung, die nunmehr, wie die folgenden genetischen Ueberlegungen zeigen werden, die einzig richtige ist. Er bildet einen Uebergang zwischen Opal und Chalcodon, wie auch sein Wassergehalt bald ein hoher, bald ein niedriger ist.

Betrachten wir zunächst das Vorkommen des Chalcodons und seines Verwandten, des Kacholongs. Die zwei häufigsten Typen der Lagerstätten dieser beiden Minerale sind einerseits die eisernen Hüte von Eisenerzlagerstätten, andererseits die Mandelausfüllungen gewisser Effusivgesteine. Am Hüttenberger Erzberg finden sich sowohl Chalcodon als Kacholong in inniger paragenetischer Verknüpfung mit Opal, Gelbrauneisenerz und Wad vor. Die hier auftretenden wunderschönen Federchalcodone, äußerst zarte und gebrechliche Stalaktiten, sind nach Seeland durch den Zug der Grubenwetter entstanden, die das Wasser, welches die kolloide Kieselsäure gelöst enthält, bald auf die eine, bald auf die andere Seite der Erzpfeiler des Xaverilagers herabtropfen ließen. Aus dieser wichtigen Beobachtung Seeland's erhellt, daß hier eine primäre Bildung des Chalcodons zugleich mit den Gelbildungen stattgefunden hat. Der Chalcodon ist hier ein in statu nascendi kristallin gewordenes Gel⁸⁾.

³⁾ Wallérant, Bull. soc. min., Paris, 20, 52 (1897).

⁴⁾ Hein, N. Jahrb. f. Min., Geol., Pal., Beil. 25, 182 (1908).

⁵⁾ Leitmeier, Centralbl. f. Min., Geol., Pal., 632 (1908).

⁶⁾ Bull. soc. min., Paris, 13, 63 (1908).

⁷⁾ Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie.

⁸⁾ Die Entstehung des Chalcodons aus kolloider Kieselsäure vermutet bereits Hintze (Handb. d. Min. 1,

Die Paragenesis mit Opal beweist einerseits, daß hier die Entstehungsbedingungen der kolloiden und der kristalloiden Form gerade aneinander grenzten. Um den Beweis zu vervollständigen, ist uns im Kacholong und Kacholong-Opal auch noch das Produkt des Uebergangspunktes erhalten geblieben⁹⁾.

Die zweite Art, in der Chalcodon vorkommt, die der Mandelsteine, wird z. B. repräsentiert durch die Chalcodone in den geolithführenden Hohlräumen der Trappbasalte der Faröer, die ich genau kenne. In diesen Hohlräumen finden sich alle vier Kieselsäureminerale vor, Quarz, Chalcodon, Kacholong und Opal. Der Quarz ist das am seltensten auftretende Mineral. Wir beobachten nun sehr häufig ein mehrfaches Alternieren von Opal- und Chalcodonschichten, und in manchen Manteln erscheint schließlich als Abschluß hinter der letzten Chalcodongeneration Quarz.

Viel häufiger jedoch finden sich an Stelle des Quarzes Zeolithe, so Apophyllit, Okenit und Heulandit. Breithaupt hat übrigens ganz analoge paragenetische Verhältnisse auch an anderen Vorkommen beobachtet. (Paragenesis S. 103 — 104.) Wir haben also auch bei diesen Vorkommen ganz analoge Verhältnisse wie am Hüttenberger Erzberg: ein Schwanken um die haarscharfe Grenzlinie zwischen Kolloid- und Kristalloidbildung. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Hohlraumausfüllungen der Trappbasalte keine normalen Verwitterungsprodukte sind, sondern Gebilde der thermalen Phase. Es sei hier daran erinnert, daß die chemisch-geologischen Bedingungen der Gelbildung noch die thermale Phase streifen. (Plombierit- und Smegmatitbildung in der Therme von Plombières.) Jedenfalls haben wir es in beiden Fällen mit dem Kristallinwerden eines Gels in statu nascendi zu tun.

Es fragt sich nun: haben wir in der Natur auch Fälle, die die direkte Umwandlung von Opal in Chalcodon zeigen, so daß auch epigenetisch die Beziehung zwischen ihnen hergestellt wäre?

Breithaupt berichtet über ein derartiges Vorkommen folgendes: „Kontraktion opalartiger Körper zu Quarzdrusen habe ich besonders deutlich in folgender Weise beobachtet. In auf Gängen zu Johanngeorgenstadt in Sachsen vorkommendem graubraunen Hornstein finden

1466), vgl. auch 1797. Hier wird gesagt, daß der Glaskopf aus „kolloidem“ Brauneisen entstanden sei.

⁹⁾ Nach Privatmitteilungen Canaval's bilden sich in Hüttenberg noch gegenwärtig Chalcodone.

sich ganz kleine eingesprengte Partien weißen Opals. Unmittelbar dabei liegen in demselben Hornsteine (also Chalcedon) etwas größere, ebenso einzeln verteilte und gestaltete, auch vollkommen abgeschlossene Quarzdrüsen und noch zum Teil mit einer äußerlichen Haut von Opal, welche Drüsen selbst sogenanntes Urwasser enthielten, als man die Hornsteinmassen zerschlagen hatte. Hier ist nicht unzweifelhaft aus den größeren Opalbrocken kristallisierter Quarz entstanden und das aus dem Opal ausgeschiedene Wasser in den Drusen zum Teile wenigstens noch reserviert worden.¹⁰⁾

Vielleicht sind die kleintraubigen, fast wasserhellen Chalcedone von den Faröer, die nur selten angetroffen werden, ein Umwandlungsprodukt des Hyalith, der sich als Gel durch seine kleintraubige Form von den typischen Glaskopfformen des Chalcedons unterscheidet.

Fälle, die mit dem von Breithaupt beschriebenen Typus übereinstimmen, kennen wir selbst von Schneeberg in Sachsen. (Hornsteine, die Quarzdrusen enthalten.) Auch sei noch an die Quarzkristalle in den durch Kontraktion entstandenen Hohlräumen des Feuersteins erinnert.

Daß die Umwandlung eines kolloiden Körpers durch Zeit oder Temperatur in ein Kristalloid erfolgen kann, ist dem Chemiker übrigens bekannt.

Der japanische Mineraloge Jimbo¹¹⁾ fand in Tateyama in Japan Hyalite, die sonst die Eigenschaften der Opale erkennen lassen, aber deutlich radialfaserig strukturiert sind. Sie sind nach dem Radius des Kügelchens optisch negativ. Es ist, wie Jimbo ausführt, leicht möglich, daß es sich um einen Opal handelt, der in Chalcedon übergeht. Also ein kristallin werdendes Kolloid.

Es wären spezielle Versuche über Umwandlung von Opal oder Kieselgallerte bei konstanter niederer Temperatur erwünscht.

Auch der Quarz kann sich unter bestimmten Bedingungen in chalcedonartige Substanzen verwandeln, wie aus immerhin zahlreichen Beobachtungen bekannt ist.

Vielleicht stellt der Lutecit und Quarzin ein solches Umwandlungsprodukt dar, da er häufig als Ueberzug auf Quarz angetroffen wird. So finden sich z. B. in Mohelno¹²⁾ am

Iglawaflusse bei Trebitsch in einer Quarzader wechselnd geknickte Lagen von Quarzin, gemengt mit einer magnesiumhaltigen Substanz, und Lagen fast wasserhellen Quarzes und dazwischen Streifen von Quarzin und Chalcedon, die sich durch optisch negative Faserichtung beim Chalcedon, positive beim Quarzin unterscheiden. Aber auch Fasern wurden beobachtet, die bald positiv, bald negativ waren. Es ist nun möglich, daß hier ein Uebergang vom Quarz zum Chalcedon über die als Quarzin bezeichnete Substanz stattfand und daß überhaupt diese Substanzen Quarzin, Lutecin und Lussatit solche Uebergangsglieder seien. Um hierüber bestimmtes zu behaupten, müßten alle diese Varietäten auf das genaueste bezüglich ihrer paragenetischen Verhältnisse untersucht werden.

Daß die Umwandlung aber noch weiter gehen kann, das zeigen uns die Verhältnisse von Olomuczan und Tischnowitz in Mähren. Dort finden sich Kacholongpseudomorphosen nach Quarz, die Reuß¹³⁾ als Umwandlung der kristallisierten Kieselsäure in die amorphe beschrieben hat, was später auch Sandberger¹⁴⁾ zeigte. Zugleich hatte Wasseraufnahme stattgefunden.

Wir sehen also hier in der Natur einmal eine Reihe des Wasserverlustes, Dehydrationsreihe: Opal — Kacholong — Chalcedon — Quarz und zugleich eine Hydrationsreihe: Quarz — Chalcedon — Kacholong. Erstere ist die Umwandlung eines Kolloides in ein Kristalloid, letztere die eines Kristalloides in ein Kolloid.

Wir werden ganz die gleichen Verhältnisse dann bei der Eisenhydroxydreihe sehen.

Wie uns solche Vorkommen in der Natur diese Uebergänge zeigen, so geben uns die vielen Versuche, die Kieselsäureminerale künstlich darzustellen, künstliches Beobachtungsmaterial. Zugleich können wir auch hierbei sehen, daß der Prozeß ein reversibler ist. Sehr zahlreich sind die Versuche, den Quarz aus amorphem (kolloidem) Kieselsäure künstlich darzustellen und häufig, besonders bei Anwendung höherer Temperaturen, waren sie auch von Erfolg begleitet. Ich will nur Namen wie Schafhäutl, Sénarmont, Daubrée, Maschke und Spezia nennen. In neuerer Zeit waren es

¹⁰⁾ Paragenesis S. 50.

¹¹⁾ K. Jimbo, The siliceous oolite of Tateyama, Etchu Province. Beitr. z. Min. Japans, Tokio, S. 11—75 (1905).

¹²⁾ Barviř, Böhm. Ges. Wiss. 1897.

¹³⁾ Reuß, Sitzungsber. d. Akademie d. Wiss. 10, 62 (1853).

¹⁴⁾ Sandberger, N. Jahrb. f. Min. usw. 883 (1867) und 588 (1870).

vor allem J. Königsberger und W. Müller¹⁵⁾, die sich mit der künstlichen Darstellung des Quarzes befaßten. Sie bestätigten auch, was Daubrée¹⁶⁾ als erster angibt, daß sich Quarz auch direkt durch Umbildung aus dem kolloiden Kieselsäureanhydrid gebildet hat und nicht erst durch Auskristallisieren aus der Lösung der amorphen Kieselsäure. Jedenfalls aber ist die Absetzung aus der Auflösung kolloider Kieselsäure das häufigere. Die Quarzbildung auf den Kristallklüften der Alpen erfolgt ja aus wässerigen Lösungen der Kieselsäure, und da ist es sehr wahrscheinlich, daß der Kieselsäuregehalt der Wässer, durch deren Infiltration der Quarz abgesetzt war, ein kolloider war. Aber auch die Bildung von Zwischengliedern ist den Forschern im Laboratorium bereits geglückt. So erhielten Königsberger und Müller aus gewöhnlichem Thüringer Glase bei 360° durch Einwirken kohlenensäurehaltigen und reinen Wassers als direktes Umwandlungsprodukt Chalcedonaggregate. Daubrée¹⁷⁾ erhielt es ebenfalls aus Glas durch Einwirkung heißen Wassers. Leitmeier¹⁸⁾ fand Chalcedon-sphärolithe gebildet bei Einwirken von Wasser von 80° und Zusatz von Spuren eines Mineralisators (wolframsaures Kalium) in der Dauer von 144 Tagen* auf amorphe Kieselsäure.

Daß solche Bildungen auch ganz so in der Natur stattfinden, zeigte Spezia¹⁹⁾. Im Simplontunnel wurde etwa 300 Meter vom italienischen Eingange im Gneis eine 10 cm breite Spalte getroffen, erfüllt von einer weißen, nassen, gelatinösen Kieselsäure, die kleine Quarzkriställchen enthielt. Spezia hält diese Masse als ein Stadium der Umbildungen von Kieselsäurehydrat in Quarz.

Seltener war die Umbildung nach der anderen Richtung im Sinne der Hydratation beobachtet worden; z. B. Spezia²⁰⁾ ließ Wasser mit etwas Natriumsilikat auf Opal einwirken und erhielt nach 7 Tagen bei einer Temperatur von 280—290° C ein Aggregat von Quarzkörnern. Zum Schlusse soll auf die wichtige

Arbeit von Knopp²¹⁾ verwiesen werden, der den mit Opal der künstlichen Kieselgallerte, der pektösen Gallerte, die Graham bei seinen Versuchen durch Dialyse gewonnen, vergleicht.

Ueber den Einfluß des Druckes bei der Quarz- bez. Opalbildung hat Doelter²²⁾ Wichtiges mitgeteilt. Der Quarz wird sich bei erhöhtem Drucke auch bei niedrigeren Temperaturen bilden können. Dafür bildet sich Opal bei niederem Drucke und ist Opal bei hohem Drucke nicht stabil. Hoher Druck unterstützt Umbildung des Opales in Quarz; mit diesen Druckverhältnissen könnte man ja auch die Faserbildung des Chalcedons und des Lutecin-Quarzes mit ihren verschiedenen gewundenen Fasern in Zusammenhang bringen.

Einen sehr interessanten Fall hatte Herr Prof. C. Doelter die Liebesswürdigkeit uns mitzuteilen. P. D. Quensel arbeitete vor einigen Jahren über Löslichkeit von einzelnen Mineralen in Wasser. Zu diesem Zwecke wurde Eisenglanz in eine Glasröhre, die mit Wasser angefüllt war, eingeschlossen und lange Zeit stehen gelassen. Bei der Untersuchung des Rückstandes nun fanden sich kleine Quarzkriställchen. Es ist nun nur möglich, daß aus dem Glase Teile in Lösung gingen und unter Einwirkung von Elektrolyten auskristallisiert sind. Die Temperatur betrug nur 90° C; der Druck war nur von einer Atmosphäre. Eine Rührvorrichtung besorgte das stete Durcheinanderbringen der Substanz. Welches Salz hier als Elektrolyt gewirkt haben mag, ist nicht zu bestimmen.

Die Reihe Stilpnosiderit²³⁾-Hämatit (roter Glaskopf) zeigt eine ganz überraschende Analogie mit der Opal-Chalcedonreihe. Der braune Glaskopf in seiner typischen Entwicklung findet sich auf Kontraktionsklüften des Gelbrauneisenerzes. Auch er ist ein im statu nascendi kristallin gewordenen Gel. Der Grenzbildung Opal — Chalcedon, dem Kacholong, entspricht vollkommen der Xanthosiderit (Belonites inferior Breithaupt). Durch Wasserverlust entsteht, wie bereits

¹⁵⁾ J. Königsberger und W. Müller, Versuche über die Bildung von Quarz und Silikaten. Centralbl. f. Min., Geol., Pal., 339 und 353 (1906).

¹⁶⁾ Daubrée, Ann. des min. (5), 12, 295 (1857).

¹⁷⁾ Daubrée, Synthetische Studien zur Experimentalgeologie, übersetzt von A. Gurli (Braunschweig 1880), S. 119.

¹⁸⁾ Leitmeier, Der Basalt von Weitendorf und die Mineralien seiner Hohlräume. Neues Jahrb. f. Min., Petrogr., Geol., 27. Beil., S. 245 (1909).

¹⁹⁾ Spezia, Accad. Torino 34, 705 (1899).

²⁰⁾ Spezia, Att. Accad. soc. Torino, 33 (1898), und Riv. Min., Padua, 21 (1898).

²¹⁾ Knopp, Kieselsäureabscheidungen und Oolithbildungen, N. Jahrb. f. Min. und Geol. 281 (1874).

²²⁾ Doelter, Mineralogenese und Stabilitätsfelder der Minerale, Tscherm. min. petrogr. Mitteil. 25, 87 (1906).

²³⁾ „Dieses reine Gebilde darf man als ein opalartiges nicht mit einer Spezie des Genus Belonites (Glaskopf, krist. Brauneisenerz!) vereinigen, wenn schon in den Massen- oder chemischen Kennzeichen Uebereinstimmung stattfindet.“ Breithaupt Min. 3, 895. Würde Breithaupt doch auch heute noch nach 60 Jahren fleißiger gelesen!

Haidinger richtig erkannt hat, aus dem braunen der rote Glaskopf. Die Bindeglieder zwischen beiden Mineralen sind die Hydrohämätit genannten Substanzen²⁴⁾. An einer Stufe, welche Herr Hofrat Höfer vom Lake superior mitgebracht hat, kann man ersehen, daß auf eine ziemlich dicke Schale von rotem Glaskopf eine Schicht von Hydrohämätit und darüber alternierende Schichten von Xanthosiderit und braunem Glaskopf folgen. Wir haben also hier ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den alternierenden Chaledon- und Opallagen in den Hohlräumen der Trappbasalte. Die Untersuchung muß erst ergeben, inwieweit sich Gelbrauneisenerz im Verlaufe der Zeit in das Kristalloid umwandelt. Die bisherigen Versuche, kolloides Eisenhydroxyd in das Kristalloid umzuwandeln, lassen noch zu wünschen übrig. Eine Komplikation der Verhältnisse liegt noch darin, daß es, abgesehen von dem der Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechend zusammengesetzten Gelbrauneisenerz (Stilpnosiderit), noch ein zweites Eisenhydroxydgel gibt (Ehrenwerth d. Verf.), das dem Kristalloid Goethit entspricht und dem Stilpnosiderit zum Verwechseln ähnlich sieht. Am bekanntesten ist diese Substanz dem Mineralogen als Pseudomorphose nach Pyrit; sie kommt aber auch selbständig vor, wie bereits Kobell gewußt hat, der betont, daß manche Stilpnosiderite die Zusammensetzung des Goethits haben. Die Genesis, Verbreitung und die Beziehungen dieser Substanz zum Goethit (oder zum braunen Glaskopf?) muß erst erforscht werden. Da bei der Entwässerung des braunen Glaskopfes ein Stadium eintreten muß ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}]$), das unter Umständen genau dem Goethit entspricht, muß auch erst festgestellt werden, ob und inwieweit dieses Stadium dem Goethit entspricht.

Der rote Glaskopf, der sich, wie früher gezeigt wurde, aus dem Stilpnosiderit durch Dehydratasation bildet, kann sich nun ganz in der gleichen Weise, wie der Quarz (Chaledon) sich in Kacholong umwandelt, in den Xanthosiderit umwandeln. Und zwar in eine ganz bestimmte Varietät desselben, die ein ockeriges Aussehen besitzt, sich also auch äußerlich, nicht nur genetisch, vom Xanthosiderit der Dehydratasationsreihe unterscheidet. Es ist

dieser Xanthosiderit also Produkt der Hydratasation. Dieser Xanthosiderit, der aus dem roten Glaskopfe entsteht, wandelt sich in den Stilpnosiderit um.

Es ist ausdrücklich hervorzuheben, daß der rote Glaskopf ein anderes Mineral als das kristallisierte Eisenoxyd (der Hämätit z. B. von Rio auf Elba) ist und auch Unterschiede im spezifischen Gewicht vorliegen. Eine nähere Untersuchung wird von uns angestellt werden.

Fragt man sich nach den Ursachen der Wasserentziehung, so werden wohl zwei Momente in Betracht kommen.

Einmal können sich Salze bilden, die zu ihrer Kristallisation Wasser aus der Umgebung anziehen. Doch dürfte die Fülle, die dieser Umstand spielt, wohl eine untergeordnete sein. Viel mehr fällt jedenfalls die Wasserentziehung, die durch Eisbildung entsteht, ins Gewicht. Durch Sinken der Temperatur wird das Wasser der kolloiden wasserhaltigen Substanz zum Kristallisieren (Gefrieren) gebracht und dann, wenn dies vor sich gegangen und die Temperatur steigt, so schmilzt das kristallisierte Wasser und fließt ab oder verdunstet rascher als es von der nun wasserärmeren Eisenverbindung wiederum adsorbiert werden kann. Natürlich dauert dieser Vorgang sehr lange und Tausende von Jahren müssen wohl vergehen, bis eine größere Erzmasse umgewandelt worden ist. Im Laboratorium des Kolloidchemikers kann man diese Erscheinung sehr gut nachmachen, indem man Gelatine gefrieren läßt und sie dann in den warmen Raum hineinnimmt. Ein Teil des Wassers der Gelatine ist gefroren, geht nun in den flüssigen Zustand über und verdunstet nur zum Teile. Oft bleibt dann in der Gallerte die Formung der Eiskristalle zurück. Auch sieht man, daß die Gallerte auf die Seite gedrückt ist, da ja Eisbildung mit Volumvermehrung verbunden ist. Sehr gut stimmt mit der Eisbildung als Ursache der Entwässerung dieser Erze deren geographische Verbreitung überein. Vor allem den roten Glaskopf denken wir uns durch diesen Vorgang entstanden. Dieser hat nun sein Hauptverbreitungsgebiet in den Zonen wechselnder Klimaten, vor allem in Mitteleuropa. Auf Elba z. B., wo doch Hämätit so häufig ist, fehlt er ganz.

Eine wichtige Rolle mag für diese Bildungen, namentlich für die tiefergehenden, wohl auch die mächtige Vergletscherung der Eiszeit gespielt haben, die mit ihrem doch verhältnismäßig raschen Aufeinanderfolgen wärmerer Klimaten (Zwischeneiszeiten) auf die so lange

²⁴⁾ Der Hydrohämätit „verwittert“ nach Breithaupt zu Weichroteisenerz, das sich zum Hydrohämätit verhält „wie ein Teil des Pyrolusits zum Manganit“. Vgl. Breithaupt, Vollst. Handb. d. Min. 3, 847. Hydrohämätit ist viel häufiger als bekannt ist.

anhaltende Vereisung sehr günstig als Wasserentzieher gewirkt haben müßte. In den Tropen, wo seit langen Zeiträumen große Hitze herrscht hat, da ist wohl auch Wasserentziehung durch Eintrocknung geschehen, aber das Produkt, das hier entsteht, ist nicht der rote Glaskopf, sondern ein Eisenoocker.

Interessant ist ferner noch, daß es kein Mineraloge war, der als erster die Gelnatur des Brauneisenerzes ausgesprochen hatte, sondern ein Arzt. Schade²⁵⁾ weist auf die höchst interessanten Analogien zwischen Struktur der Harnsteine und der Brauneisensteinoolithe hin. Ferner wird hingewiesen auf die Analogien mit Pisoliten, die gleichfalls, wie er richtig erkannt hat, Grenzbildungen der kolloiden und kristalloiden Phase des kohlensauren Kalkes darstellen.

Auch hier dürfte der Druck eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Der Druck begünstigt die kristalloide Phase. Xanthosiderit, brauner Glaskopf und vor allem der Stilpnosiderit finden sich stets an der äußersten Endoberfläche.

Hier sowohl wie bei der Opal-Quarzreihe²⁶⁾ wird also der Druck die Dehydratation begünstigen. Aufhören des Druckes oder überhaupt Nichtvorhandensein eines Druckes wird die Hydratation bewirken, oder mit andern Worten, die Umwandlung der kolloiden Phase in die kristalloide wird durch den Druck begünstigt, die Umwandlung des Kristalloides in das Kolloid aber durch Fehlen des Druckes.

Betrachten wir nun die Psilomelanreihe. Der Umstand, daß der Psilomelan eine Adsorptionsverbindung ist, kompliziert die Verhältnisse ungemein. Das jüngste Produkt der Oxydationszone der Manganerze ist Wad, der übrigens kontinuierliche Uebergänge in Psilomelan erkennen läßt. Eine Substanz, welche dem Chalcedon vollständig vergleichbar ist, liegt vor in dem Leptonematit Breithaupt's²⁷⁾ und in zahlreichen sogenannten Psilomelanen, die am Bruch ein halbmattes Aussehen erkennen lassen. Es liegen hier Uebergänge zu Polianit (oder zu Pyrolusit) vor. Da die Erze der

Oxydationszone der Manganerzlagerstätten wenig Stabilität zeigen und sich sehr häufig ineinander umwandeln (Polianit und Manganit in Pyrolusit), bedarf es hier noch eines sehr eingehenden vergleichenden Studiums verschiedener Lagerstätten, bevor ein definitives Ergebnis vorliegen wird. Es sei nur daran erinnert, daß die chemische Formel des Goethits der des Manganits analog ist und daß vielleicht manche Pyrolusite dem Hydrohämait vergleichbar sind.

Auch bei den Manganerzen kommt eine sekundäre Hydratationsreihe, weshalb Tschermak Wad für ein Umwandlungsprodukt des Psilomelans hält.

Es sind demnach bei den erwähnten Mineralübergängen zu unterscheiden

1. primäre Hydratationsreihen (Mitteilungen hierüber vorbehalten),
2. sekundäre Dehydratationsreihen,
3. sekundäre, quartäre usw. Hydratations- und Dehydratationsreihen.

Eine Uebersicht über diese Verhältnisse gibt die folgende Tabelle.

I. Reihe: Primäre Hydratationsreihe

Quarz	Eisenoxyd I (juvenil)	Manganoxyd
Kacholong	Hyposiderit Stilpnosiderit	Wad

II. Reihe: Sekundäre Dehydratationsreihe

Opal	Stilpnosiderit ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{aq.}$)	Wad
Kacholong	Xanthosiderit	Psilomelan
Chalcedon	brauner Glaskopf	
Chalcedon	Hydrohämait	Leptonematit

Quarz	Fe_2O_3 II roter Glaskopf	Polianit Pyrolusit
-------	--	-----------------------

III. Reihe: Sekundäre Hydratationsreihe

Chalcedon (Quarz)	Fe_2O_3 II roter Glaskopf	Polianit Pyrolusit
Kacholong	Hyposiderit Xanthosiderit II ockerig	Wad

²⁵⁾ Schade, Beitrag zur Konkrementbildung, Münchn. mediz. Wochenschrift 2, 77 (1909). Frage der Schichtenbildung.

²⁶⁾ Hier nach Doelter l. c.

²⁷⁾ Der Leptonematit verhält sich nach Breithaupt zum Manganit wie der Hydrohämait zum Nadeleisenerz.