

Sonderabdruck

aus der

Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

Band IV, Heft 1

**Die Bedeutung der Hydrogele
im Mineralreich**

Vorläufige Mitteilung

Von F. CORNU, Leoben

DRESDEN 1909
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF

Die Bedeutung der Hydrogele im Mineralreich.

Von F. Cornu, Leoben. (Vorläufige Mitteilung.)

Die von mir unternommene neuerliche Untersuchung des Isemannits Höfers ($\text{Mo}_3\text{O}_8 + \text{Xaq.}$)¹⁾ von Bleiberg in Kärnten und von Freiberg in Sachsen, die die typische Hydrosollnatur des Körpers durch Reaktionen erwies, die Beobachtung, daß die Oxydationszonen der meisten Erzlagertstätten teilweise oder ganz aus kolloiden Körpern bestehen (Chrysokoll, Stilpnosiderit, Kupferpecherz usw.), was merkwürdigerweise bisher von den Mineralogen und Geologen übersehen worden ist, ferner die Lektüre einer Arbeit von Stremme „Ueber Fällungen der gemengten Gels von Tonerde und Kieselsäure und deren Beziehung zu Allophan, Halloysit und Montmorillonit“²⁾ waren in jüngster Zeit für mich die Veranlassung zu einer intensiveren Beschäftigung mit den natürlichen Gelen des Mineralreiches.

Erst als ich einen ungefähren Begriff von der sehr beträchtlichen Verbreitung dieser Körper im Mineralreiche erhielt und die noch ganz unabsehbare Tragweite der Beobachtung für die Mineralogenese (namentlich die Lehre von der Verwitterung) erkannt hatte, begann ich damit, mich in die Kolloidchemie einzuarbeiten.

Die für die verschiedenen Zweige der Mineralogie, Geologie und Lagerstättenlehre wichtigen Resultate werden demnächst im Centralblatt für Min., Geol. u. Paläont. publiziert werden; ich beschränke mich hier darauf, die für den Kolloidchemiker interessanten sicheren Tatsachen zu konstatieren.

1. Zu den Gelen gehören, wenn wir der mineralogischen Systematik von Naumann-Zirkel folgen:

I. Gruppe der Hydroxyde.

1. Bauxit (Aluminiumhydroxyde), das lateritische Verwitterungsprodukt aller möglichen Gesteine früherer Erdperioden, in denen tropisches Klima geherrscht hat.

2. Stilpnosiderit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und überhaupt alle Brauneisenerze mit Ausnahme des sog. Glaskopfs und des Goethits; d. h. alle

¹⁾ Die Kolloidnatur der entsprechenden künstlichen Substanz ist durch Guichard erwiesen. *Compt. rend.* 131, 419.

²⁾ *Centralbl. f. Min., Geol. usw.* 1908, 622–632 und 661–669.

technisch wichtigen natürlichen Brauneisenerze sind Gele.

3. Opal und seine Varietäten ($\text{SiO}_2 + \text{aq.}$), deren Gelnatur seit langem bekannt ist.

4. Psilomelan (Manganhydroxyde) und alle seine Verwandten, die sehr häufig fremde Stoffe (Li_2O , K_2O , BaO , CaO , CoO , NiO , CuO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2) adsorptionsartig gebunden enthalten. Dieses Mineral ist das typische für die Oxydationszonen von Mangan- und Eisenerzlagertstätten. Das hierher gehörige schaumige Wad zeigt eine sehr schöne Wabenstruktur.

5. Isemannit ($\text{Mo}_3\text{O}_8 + \text{Xaq.}$), das einzige reversible Hydrosol im Mineralreich.

II. Gruppe der Karbonate.

Die Zugehörigkeit des natürlichen basischen Zinkkarbonates (identisch mit dem entsprechenden Niederschlag der Chemiker) und des Baudisserits (angeblich MgCO_3) ist mir noch zweifelhaft. Letzteres ist sehr gelverdächtig, mit dem kristallisierten MgCO_3 hat es nichts zu tun.

III. Gruppe der Sulfate.

1. Glockerit (enthält neben Wasser 62,96 Proz. Fe_2O_3 und 15,75 Proz. H_2SO_4 und wurde bisher als basisches Salz angesprochen). Mit CuO -haltigem Tonerde-Kieselsäure-Gel zusammen bei Zuckmantel in Schlesien vorkommend als ganz junge Bildung. — Sog. Vitriolocker gehört hierher.

2. Pissophan (enthält neben Fe_2O_3 , H_2SO_4 und H_2O noch Al_2O_3).

IV. Gruppe der Uranate.

Ob das Urangummierz, das orangegelbe bis dunkelbraune normale Verwitterungsprodukt der Pechblende, hierher zu zählen ist, weiß ich noch nicht sicher. Die Substanz ist sehr „gelverdächtig“.

V. Gruppe wasserhaltiger Phosphate.

1. Delvauxit (aus H_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 bestehend).

2. Diadokit von Leoben, Eisenbach und anderen Fundorten, dem Delvauxit zum Verwechseln ähnlich sehend, aber noch H_2SO_4 enthaltend. Es gibt aber auch einen kristallinen Körper von analoger Zusammensetzung.

3. Helmacker's „Variscit“ von Leoben (Aluminiumphosphat). Auch hier existiert ein analoger kristalliner Körper von anderen Fundorten.

4. Evansit ($3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \cdot \text{ P}_2 \text{ O}_5 + 18 \text{ H}_2 \text{ O}$).

5. Fischerit von Roman-Gladna, Ungarn
($2 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \cdot \text{ P}_2 \text{ O}_5 + 8 \text{ H}_2 \text{ O}$).

6. Bleigummi (Phosphat von $\text{Al}_2 \text{ O}_3$ und Bleioxyd von wechselnder Zusammensetzung). Ihre Gelnatur ist noch fraglich, da Kristallinität angegeben wird.

VI. Gruppe der wasserhaltigen Arsenate.

1. Pittzicit (Arsenat und Sulfat von Eisenhydroxyd), im gallertartigen Zustand bekannt, ein Verwitterungsprodukt von Arsenkies (FeAsS).

2. Ganomatit (Gänsekötigerz der sächsischen Bergeleute).

3. Lavendulan (NiO und CoO haltiges Cu -Arsenat).

VII. Gruppe der wasserhaltigen Antimonate.

1. Bleiniere (Bindheimit), ein sog. Pb -Antimonat, das Verwitterungsprodukt der Sulfosalze Jamesonit ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$) und Bournonit (PbCuSbS_3).

2. Thrombolit, ein sog. Cu -Antimonat, das Verwitterungsprodukt kupferreicher Fahlerze.

3. Wahrscheinlich teilweise der sog. Antimonocker ($\text{SbSbO}_4 + 4 \text{ H}_2 \text{ O}$).

VIII. Gruppe der wasserhaltigen Silikate.

Ich unterscheide hier folgende Abteilungen:

1. Die Gruppe des Chrysokolls
($\text{CuSiO}_3 + 2 \text{ aq.}$).

2. Die Gruppe der Gymnits
($\text{Mg}_4\text{Si}_3\text{O}_{10} + 6 \text{ aq.}$).

3. Die Gruppe der Plombierits
($\text{CaSiO}_3 + x \text{ aq.}$).

4. Die Gruppe der Tonerdekieselsäuregele (Stremme).

5. Die Gruppe der Metalloxydkieselsäuregele (Cornu).

1. Gruppe des Chrysokolls.

Die Analysen dieses Minerals, das gleichfalls ein Gel darstellt, stimmen nur sehr schlecht mit der angegebenen Formel $\text{CuSiO}_3 + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$. Es findet sich als sehr junges Verwitterungsprodukt auf Kupfererzlagertstätten, die Quarz oder Silikate als Gangart führen. Hierher gehört noch als Gel Kupferpecherz, das neben SiO_2 und CuO noch viel Fe_2O_3 und FeO enthält.

2. Gruppe des Gymnits.

a) Gymnit, ein MgO haltiger Tonerdekieselsäuregel.

b) Kerolith ($\text{Al}_2 \text{ O}_3$ haltiges Gymnit).

c) Saponit und Verwandte (Hydrosilikate von $\text{Al}_3 \text{ O}_3$ und MgO)

d) Webskyit (eisenhaltiges Hydrosilikat von MgO).

e) Chlorophäit und Nigrescit (wasserhaltige Eisenoxyd-Magnesiumsilikate).

3. Gruppe des Plombierits.

Plombierit ($\text{CaSiO}_3 + x \text{ H}_2 \text{ O}$) ist ein von der Therme von Plombieres abgesetztes Gel.

4. Gruppe der Tonerdekieselsäuregele.

Diese von Stremme studierte Gruppe, der alle Tone angehören, und die von den Mineralogen fälschlich in unzählige Spezies zerlegt wurde, ist in chemisch-geologischer Hinsicht, ferner für die Agrikulturchemie und Technologie von größter Bedeutung. Ihrer Entstehung nach sind diese Gele

A. die normalen Verwitterungsprodukte der Silikate,

B. Bildungen der Oxydationszone der Erzlagertstätten,

C. Absätze aus Thermen.

Eine ausführliche Besprechung erfährt diese ganze Gruppe im Centralbl. f. Min., Geol. usw.

Die Tonerdekieselsäuregele haben in sehr hohem Maße die Eigenschaft, andere Stoffe (CuO , ZnO , PbO) in sich aufzunehmen.

5. Gruppe der Metalloxydkieselsäuregele.

a) Bergseife	} Vorwiegend $\text{H}_2 \text{ O}$ haltige Eisenoxyd-Tonerdesilikate.
b) Bolus	
c) Theratolith	
d) Hisingerit	} Vorwiegend $\text{H}_2 \text{ O}$ haltige Eisenoxydsilikate.
e) Graminit	
f) Pinguit	

IX. Organische Gele.

Ein typisches Gel ist der von Demel als aus Kalksalzen von Humussäuren zusammengesetzt betrachtete Dopplerit der Torfmoore.

2. Die Gele des Mineralreichs sind typische Produkte aller normalen Verwitterungsprozesse, mögen sich dieselben in Silikatgesteinen oder in den Oxydationszonen der Erzlagertstätten, hier unter der Einwirkung starker Elektrolyte abspielen. Gele verschiedenster Art kommen deshalb stets miteinander vor. Die Untersuchung, inwieweit in der Natur Gelgemenge vorliegen oder Gele, die andere Stoffe adsorptionsartig festgehalten haben, steht bevor.

3. Vielen Gelen ist auf Grund weniger Analysen eine stöchiometrische Formel beigelegt

worden. Dieser Irrtum beruht auf der | zusammengesetzten Gel des Mineral-
merkwürdigen, von mir entdeckten | reiches ein analoger kristalloider
Tatsache, daß sich zu jedem einfacher | Körper finden ließ.

Nachstehende Tabelle gibt hierüber Auskunft.

Formel	Krystalloidform	Gelform
	Hydrargillit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Diaspor ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Bauxit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Kliachit Br.
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Goethit	mancher „Stilpnosiderit“ nach Kobell (Ehrenwerthit Cornu)
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	brauner Glaskopf	Stilpnosiderit
$\text{SiO}_2 + x \text{ aq.}$	Chalcedon ? (enthält sehr wenig H_2O)	Opal
	Pyrolusit ($\text{MnO}_2 + \text{aq.}$)	Psilomelan $x \text{ MnO}_2 + y \text{ MnO}$ $+ z (\text{BaO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O} \dots) + \text{aq.}$
	Kraurit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$)	Delvauxit (wasserhaltiges Eisenoxyd- phosphat mit 40 Proz. H_2O)
$\text{AlPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Variscit	Gelvariscit von Leoben (Uhligit Cornu)
$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$	Fischerit vom Ural	Gelfischerit von Roman-Gladua Ungarn (Uhligit)
Analyse: Fe_2O_3 39,69 SO_3 15,14 P_2O_5 14,82 H_2O 30,35	Diadochit aus Belgien	Geldiadochit
	Dioptas ($\text{CuSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; H_2CuSiO_4)	Chrysokoll (angebl. $\text{CuSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$)
	Serpentin ($\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$)	Webskyit (Dermatin Br) eisenhaltiges Magnesiasilikat mit 21 – 22 Proz. H_2O
	Wollastonit (CaSiO_3)	Plombierit ($\text{CaSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$)
$\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$	Kaolinit	Kaolin, Tone
$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$	Pyrophyllit	Gel-Pyrophyllit von Lading in Kärnten
$\text{H}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$	Nontronit	Unghwarit partim (Hoeferit)

4. Wenn Hintze in seinem bekannten Handbuch der Mineralogie alle wasserhaltigen amorphen Silikate aus dem Gebiete der Mineralogie in das der Petrographie verweist, so tut er dies auf Grund derselben Konsequenz, die die meisten Systematiker (mit Ausnahme von Tschermak) geleitet hat, wenn sie die natürlichen Gläser aus ihrer Systematik weggelassen haben. Streicht man aber z. B. die Tonerdekieselsäuregele aus der Reihe der Minerale so muß man notwendigerweise auch das Gelbrauneisenerz und den Opal streichen. Dazu wird sich wohl kaum jemand entschließen, schon in Anbetracht der genetischen Wichtigkeit dieser Minerale. Ich schlage deshalb für jede künftige Systematik vor, daß die Gruppen, auf welche sich die Gele verteilen, in je zwei Unterabteilungen zu zerfallen haben, in eine der Kristalloide und in eine der Kolloide.

5. Der Begriff „Verwitterung“ der Mineralogen und Petrographen³⁾ muß eine vollständige Umgestaltung erfahren, da heute unter ihm zahlreiche chemisch geologische Vorgänge subsumiert werden, die nichts mit ihm zu tun haben, so insbesondere die Zeslithbildung, die Kaolinisierung und Serpentinisierung. Ich bin hier ganz derselben Ansicht wie Weinschenk, nur daß er zu seinem Resultat auf einem ganz andern Wege gelangte.

Schließlich sei bemerkt, daß den Gelen des Mineralreiches folgende allgemeine Eigenschaften zukommen⁴⁾:

³⁾ Die Abgabe des Kristallwassergehaltes, die der Chemiker als Verwitterung bezeichnet, wird von den Mineralogen „Verstäubung“ genannt.

⁴⁾ Die porodinen und porodischen Körper Breithaupt's (Guhren) sind nur teilweise Gele.

1. Traubig-stalaktitische und glaskopfähnliche Formen sind für die Gele, soweit sie nicht in der Raumentwicklung behindert wurden, typisch (Hyalith, Psilomelan, Allophan).

2. Sie zeigen muschligen Bruch, insofern sie nicht Wasser verloren haben, sind öfters durchsichtig (Hyalith) oder doch durchscheinend (mancher Stilpnosiderit). Auch seifige und erdige Beschaffenheit kommt vor. Manche finden sich als Gallerten (Opalgel, Plombierit, Pittizit). Trockenrisse sind ungemein häufig.

3. Viele Gele „kleben an der Zunge“, wie die alten Mineralogen sagten; es sind das solche, die Wasser verloren haben.

4. Das optische Verhalten ist meist das isotroper Körper (Tonerdekieselsäuregele), doch kommt häufig starke Spannungsdoppelbrechung vor (Hyalith, Chrysokoll). Solche Gele, die Wasser verloren haben, zeigen die optischen Erscheinungen trüber Medien.

Hiermit behalte ich mir ferner ausdrücklich die Bearbeitung folgender Themen vor:

1. Die Untersuchung der hier noch als problematisch angeführten Substanzen (z. B. Urangummierz) auf ihre Gelnatur.

2. Die Untersuchung, inwieweit die hier erwähnten Minerale (mit Ausnahme der Tonerdekieselsäuregele) gemengte Gele sind oder Gele, die andere Stoffe adsorptionsartig gebunden haben, und ihre Genesis.

3. Die Erklärung der von mir entdeckten sehr merkwürdigen Tatsache, daß sehr viele Substanzen zugleich in der Form eines Gels und eines analogen stöchiometrisch zusammengesetzten Körpers vorkommen. (Vergleiche die Tabelle.)