

## Die Anwendung der Kolloidchemie auf Mineralogie und Geologie.

Herausgegeben von Cornelio Doelter und Felix Cornu.

### III.

**Ueber Dendriten und Verwitterungsringe und ihre Beziehungen zu den von Liesegang und Bechhold studierten Erscheinungen.**

Von Hans Leitmeier in Leoben.

#### Dendriten.

Obwohl in den älteren Zeiten eine Reihe Naturforscher sich mit der Beschreibung der Dendriten befaßten und zum Teile recht gute Vorstellungen über die Entstehung dieser Gebilde hatten, so ist es doch auch der modernen Mineralogie nicht gelungen, genaue Angaben über deren Genesis zu machen. Erst jetzt, als

man die für alle Zweige der Naturwissenschaft so ungemein wichtigen Resultate der Kolloidchemie in das Arbeitsgebiet der Mineralogie zog, wie es F. Cornu in Leoben als erster getan, nachdem C. Doelter auf die Wichtigkeit derselben aufmerksam gemacht hatte, ist es gelungen, auch dieser Erscheinung neue Seiten abzugewinnen. Vornehmlich die Untersuchungen R. E. Liesegang's haben gezeigt, daß bei Diffundierung zweier Substanzen, z. B. eines Geles und einer kristalloiden Lösung, eigentümliche, teils genau angeordnete, teils einzeln bäumchenartige verästelte Gebilde entstehen, die nichts anderes als Dendritbildungen sind. Darzutun, daß die Dendriten in der

Natur im Mineralreiche ganz analoge Erscheinungen sind, ist der Zweck dieser Untersuchung.

Nach dem Vorkommen in der Natur kann man die Dendriten in zwei Hauptgruppen einteilen:

- I. Dendriten die sich nur auf einer Fläche ausbilden, also nach Art der Eisblumen an den Fensterscheiben.
- II. Dendriten, die sich nach allen Richtungen hin verbreiten.

Die ersteren sind die häufigeren. Sie sind entweder an die Oberflächenbeschaffenheit des betreffenden Körpers, an den sie sich absetzen, gebunden, oder sie dringen auf Spalten und Risse in das betreffende Medium ein. Sie verlangen stets, daß ein bereits verfestigtes Material vorhanden ist, sind also typische sekundäre Bildungen.

Die zweiten hingegen bilden sich gleichzeitig oder wenigstens annähernd gleichzeitig mit dem Körper, in dem sie enthalten sind. Sie sind es, mit deren Genesis wir uns hauptsächlich zu beschäftigen haben werden.

Ein zweiter Gesichtspunkt, nach dem eine Einteilung der zweiten Gruppe möglich erscheint, ist ein rein chemisch physikalischer.

1. Kolloide Dendriten in einem kristalloiden Körper (Waddendriten im Kalkspat).
2. Kolloide Dendriten in einem Kolloide (Waddendriten im Opal).
3. Kristalloide Dendriten in einem kristalloiden Körper (Graphitdendriten in einem Granulit).
4. Kristalloide Dendriten in einem Kolloid.

Diese Einteilung ist eine theoretisch mögliche und es wird erst im Späteren zu untersuchen sein, wie weit sie in der Natur verwirklicht ist.

Vorher halte ich es für notwendig, einen Blick auf die Literatur dieser Erscheinungen zu werfen.

Den alten Mineralogen vornehmlich im 18. Jahrhunderte war ja begreiflicherweise insbesondere das interessant, was für das Auge eine Anziehung bot.

So Scheuchzer<sup>8)</sup>, Tilingit<sup>9)</sup>, Ritter<sup>10)</sup> und Stobäus<sup>11)</sup>. Dieser letztere glaubt Den-

driten durch ein Erdbeben entstanden; dieses habe das Gestein geschieft, dazwischen sei Wasser eingedrungen. Ein von neuem erfolgtes Erdbeben habe gemacht, daß die eingedrungene flüssige Materie zusammengefahren und damit diese Baumgestalten verursacht habe. Dann Mylius<sup>12)</sup>, Herrmann<sup>13)</sup>, Baier<sup>14)</sup>, Lange<sup>15)</sup>, Volkmann<sup>16)</sup>, Kundmann<sup>17)</sup>, Henckel<sup>18)</sup>, Zimmermann<sup>19)</sup>. Baier hat nach Stamm, Aesten, Zweigen und Blättern Klassen und Namen geschaffen. Von silberhaltigen Bäumchen spricht Kundmann.

Volkmann zählt in seiner Silesia subterranea eine Anzahl Fundorte für Dendritensteine auf und beschreibt diese. Er erzählt auch von einem berühmten Arzte, „Medicus D. Schulzius zu Breslau“, der diese Substanz der Dendriten abgeschabt hätte und sie auf glühende Kohlenwarf. Da gab es einen Rauch und harzigen Geruch von sich; er schloß daraus, daß diese Bäumchen von einem unterirdischen harzigen und schwefeligen Safte herrühren, der sich zwischen die noch weichen Steine setzt und diese auch mehr oder weniger durchdringt.

Auf zwei Tafeln finden sich auch gute Abbildungen.

Vor allem sind zu erwähnen die prachtvollen Abbildungen von Dendriten bei Georg Wolfgang Knorr's: „Sammlung von Merkwürdigkeiten der Natur und Altertümer des Erdbodens, welche petrifierte Körper enthält“. Knorr weist im ersten Teile seines Werkes ausdrücklich darauf hin, daß „diese Art Steine nicht zu denjenigen gehören, welche von gelehrt Männern als Ueberbleibsel und Merkmale von Ueberschwemmungen gezelet werden, sondern daß sie nur Lusus naturae, Spiele der Natur wären“. In den beigegebenen Tafeln findet man teils Dendriten aus Eisenhydroxyd, teils solche aus Manganhydroxyd abgebildet. Knorr nennt die ersten die Gelben, die anderen die Schwarzen. Er kennt auch Dendriten, die aus beiderlei Substanzen bestehen, sogar daß sich zuerst Dendriten aus Eisenhydroxyd gebildet haben, denen dann solche aus Manganhydroxyd gefolgt sind. Sehr schön ist aus den

<sup>8)</sup> Scheuchzer, Herbarium diluvianum tab. 8. fig. 2, 3, 6. De dendritis et aliis lapidibus qui in superficie plantas et cet. exprimunt, in sphem. nat. cur. cent. 3, 5, 6, 59.

<sup>9)</sup> M. Tilingit, De plantis, arboribus, pratis, silvis et regionibus, lapidibus impressis, in miscell. nat. curios. dec. 2 an 2, abs. 66.

<sup>10)</sup> A. Ritter, Comm. de Zoolitho-dendroitis.

<sup>11)</sup> Kilian Stobäus, in historia naturali dendritae lapidumque cognitorum, in seiner Arbeit: Opuscula. 1, 73.

<sup>12)</sup> Mylius, Saxonia subterranea 5.

<sup>13)</sup> Herrmann, Maslographia cap. 2.

<sup>14)</sup> Baier, Oryctographia Norica 57.

<sup>15)</sup> Lange, Historia lapidum figuratorum Helvet. 39.

<sup>16)</sup> Volkmann, Silesia subterranea part. 1, tab. 1 et 2.

<sup>17)</sup> Kundmann, Rariora naturae et artis 133.

<sup>18)</sup> Henckel, Pyritologia 68.

<sup>19)</sup> C. F. Zimmermann, Anmerkungen zu Henckel's kleinen mineralogischen Schriften 361.

Tafeln zu ersehen, wie die Mangandendriten die Eisendendriten manchmal kongruent überwuchert haben, oder aber daß wir Bäumchenbildung sehen, deren Strünke und Hauptäste aus Eisenhydroxyd bestehen, während die Nebenästchen Manganhydroxyd sind. (Erstere Erscheinung könnte man als eine Art Palimpseststruktur bezeichnen.) Ausdrücklich betont Knorr, daß „das Gelbe niemahlen über das Schwarze, sondern dieses allezeit über das Gelbe angeschossen sei“.

Auch in dem Buche von J. E. Immanuel Walch: *Das Steinreich systematisch entworfen* finden sich unter seinen „gemalten Steinen“ wertvolle Angaben über Dendriten. Auch findet sich hier ein Literaturverzeichnis. Er findet auch Bäumchen, die sich nicht an der Oberfläche befinden.

In dem Buche des Wallerius<sup>20)</sup> sind unter den Lithomorphi der 72. Genus die „Dendriti“ angeführt und als 672. Spezies eingereiht und eingeteilt nach ihren Pflanzenformen:

1. D. integras regiones et villas cum arbori-representantes (Chorolithi).
2. D. lacus et flumina cum sylvosis ripis representantes (Limnitae).
3. D. muscosa figura picti (Lichenitae).
4. D. algae figura (Graptolitus algorum-referens).
5. D. strobilium abietis referentes. Diese Form wurde auch Lapis schistosus Ilmenauensis genannt und von Baumer (in Min. R. T. 2, 208) unter die „petrefacta“ gestellt und abgebildet.
6. D. rosis picti (Rhoditae).

Sehr interessant ist Wulfen's<sup>21)</sup> Arbeit über den „Kärntner Bleispat“. Hier wurde zum ersten Male gesagt und experimentell bewiesen, daß Mangan die schwarze Dendritensubstanz sei. Auf S. 30 beschreibt er einen Bleispat (Wulfenit) von der Kunegundengrube in Bleiberg. In dem feinen weißen Kalke (Wulfen nennt es Kreide<sup>22)</sup>), dem das Erz hier eingelagert ist, finden sich schwarze Dendriten, die Wulfen nach oberflächlicher Beobachtung für Mangandendriten hält.

Herr Hannstadt untersucht diese vor dem Lötrohre und erhält eine Eisenperle, weil er, wie Wulfen bemerkt, den Kalk mit den Den-

<sup>20)</sup> J. G. Wallerius, *Systema Mineralogicum, quo corpora mineralia in Classes, ordines, generat. etc.*

<sup>21)</sup> Xaverius Wulfen, *Abhandlung vom kärntnerischen Bleyspate*. Wien 1785, in der Krauß'schen Buchhandlung.

<sup>22)</sup> Cornu glaubt, daß Hydrozinkit gemeint ist, da dieser häufig mit Dendriten besät ist.

driten mitgeschmolzen habe und dieser eisenhaltig sei. Später, S. 43, untersucht er Kalke von der Mathäusgrube bei Bleiberg mit Dendriten. Er isolierte mühsam das Dendritenmaterial und bekam eine deutliche Manganreaktion, die hyazinthrote Boraxperle, nachdem einer seiner Freunde vorher die gleichen Dendriten untersucht hatte und ebenfalls (wohl aus demselben Fehler wie Hannstadt) Eisen fand. Ebenso kannte er die Dendriten aus den Chalcedonen (wohl vor allen den Kacholonge) von Hüttenberg (S. 152 und 153) und fand ebenfalls den „Braunstein“ als Dendritenbildner. Das gleiche (S. 152 und 153) gilt für zierliche dendritische und asteroidische Gebilde auf „Bergpapier“, ein neues Mineral, das Cornu beschreiben wird, von der windischen Höhe im Gaitale.

In desgleichen Verfassers Abhandlung über den Helmintholith<sup>23)</sup> bildet er auf Tafel 1 Dendriten ab und sagt, „daß sie der rußige Braunstein hingemal habe“.

Pastor Meinecke<sup>24)</sup> beschrieb aus Oberwiederstedt im Mansfeldischen Dendriten auf „Feuersteinen“ und „Quarzkiesel“.

J. S. Schröter<sup>25)</sup> beschreibt silberig glänzende Dendriten auf Glasköpfen von Schmal kalden (Waddendriten). Ihm sind auch Dendriten auf „kobaltischem Flußspat“ aus Saalfeld und „Galmeystenen“ von Tarnowitz bekannt. Der gleiche Verfasser beschreibt durch ihre Größe ausgezeichnete Dendriten von Solnhofen<sup>26)</sup>. Dann bespricht Meinecke<sup>27)</sup> die Entstehung der Dendriten: „Was die Art der Entstehung dieser Figuren betrifft, darin sind noch nicht alle Naturforscher einig. Gebe es nicht solche Baumfiguren, die durch einen Stein tiefer als die Oberfläche durchsetzen, so

<sup>23)</sup> X. Wulfen, *Abhandlung vom kärntenschen, pfauenschweifigen Helmintholith oder dem sogenannten opalisierenden Muschelmarmor*. Erlangen, bei J. Palm 1793.

<sup>24)</sup> Meinecke, *Nachtrag zu seiner mineralog. Beschreibung der Gegend um Oberwiederstedt in der Grafschaft Mansfeld*. Der Naturforscher (Walch) Halle 1778, 12, 225.

<sup>25)</sup> J. S. Schröter, *Abhandlung von den vorzüglichsten Eisenstufen, welche am Stahlberge und der sogenannten Mommel bei Schmal kalden gefunden werden*. Der Naturforscher (Walch) Halle 1797, 13, 123.

<sup>26)</sup> Von einigen Seltenheiten in dem Kabinette des Herrn Erbprinzen zu Schwarzburg-Rudolstadt und des Herrn Geh. Rates von Brockenburg. Ibidem 25, 160.

<sup>27)</sup> Des seligen Herrn Pastors Meinecke zu Oberwiederstedt Fortsetzung der zufälligen Gedanken und Erläuterungen über das 11.—20. Stück des Naturforschers in Rücksicht der darin enthaltenen Abhandlungen aus dem Mineralreiche. Ibidem 27, 103.

daß sie abgeschliffen noch immer ihre Zeichnung behalten, wie verschiedener Marmor und Chalcedone zeigen; so würde ich mir bei schieferartigen Steinarten, wenn auch die Lamellen noch so dicht aufeinander liegen, die Sache durch die zufällig veränderte Richtung einer eindringenden mineralischen Feuchtigkeit noch wohl erklären können.“ Man sieht daraus, daß Meinecke schon zweierlei Dendriten, nach der auf S. 278 vorgenommenen Zweiteilung kannte, solche die auf Spalten und Klüfte und solche, die im Inneren entstehen.

Ueberhaupt bietet Walch und Schreber's „Der Naturforscher“ eine reiche Literatur über dies Gebiet und nur das Wichtigere hiervon wurde herausgegriffen.

In der Lithotheologie beschreibt Ch. H. Leßer<sup>28)</sup> „gemahlte Steine“, die die Natur „bemahlet“ habe. Die Gestalten, die vor allem nach anderen Naturkörpern, gemäß ihrer Ähnlichkeit, benannt werden, ähneln der Sonne, dem Monde und Menschen. Sogar Christus am Kreuze soll in tadelloser Deutlichkeit gesehen worden sein. Darnach kommen nun auch solche Steine vor, die mit Dendriten geschmückt sind. Er scheidet schwarze und gelbe Farbe. Auch die doppelfarbigen Bäumchen, wie sie Knorr abbildet, werden hier erwähnt, auch des Ruinen-Marmors wird hier gedacht. „Die Natur baut ganze Städte, schöne Paläste, Häuser und dergleichen auf.“ Bei der ganzen Klasse seiner „gemahlten Steine“ beschreibt der Verfasser solche, die sich an der Oberfläche befinden und solche, die den Stein durchdringen.

In Leske's<sup>29)</sup> Bearbeitung des Wallerius sind die Dendriten erwähnt und unter den „gemahlten Steinen“ beschrieben.

Aber auch schon mit der künstlichen Darstellung der Dendriten haben sich die alten Mineralogen befaßt. Es soll nur auf eine Stelle bei Knorr verwiesen werden, der anführt, wie Wallerius eine Methode zu ihrer Darstellung angibt. „Wenn man zwei Stücke Marmor nimmt und zeichnet oder mahlet sich auf Papier von Figuren was man selbst will. Die Farbe kann aus Vitriol, Kochsalz, Wasser, destilliertem Bergöl zusammengesetzt sein.“

<sup>28)</sup> Friedrich Christian Leßer, Lithotheologie, das ist natürliche Historie und geistliche Be- trachtung derer Steine, also abgefaßt, daß daraus die Allmacht, Weisheit, Güte und Gerechtigkeit des großen Schöpfers gezeigt wird usw. Hamburg, bei W. Brandt 1752, S. 473.

<sup>29)</sup> Leske, Wallerius' Mineralsystem in einem Auszug. Berlin, bei Nicolai 1785, 2, 556.

Das Papier gibt man nun zwischen die Marmorplatten, preßt sie aneinander und verklebt die äußeren Fugen mit Wachs. „Damit kein fremder Dunst zu dem Papier eindringen, der inwendig vorhandene aber nicht ausdünsten möge“ und legt es dann mehrere Monate durch in einen feuchten Raum, so drückt sich die Zeichnung auf dem Marmor ab.

Und durch diese Methode angeregt kommt Wallerius zu gar nicht so unrichtigen Vorstellungen über die Entstehungsweise dieser Gebilde in der Natur: „Auf gleiche Weise dringt sich ein unterirdischer Saft unter der Erde zwischen die Steine, hier oder dort, wo er hinkommen kann, und mahlet sie so mit verschiedenen Figuren, alles, nachdem bemeldeter Saft sich ausbreiten kann. Ist aber die Mahlerei nicht bloß auf der Fläche, sondern zeigt sich den ganzen Stein durch, wie an dem Florentiner Marmor, so muß die weiche Materie, daraus der Stein gebildet worden ist, mit einigem Stoffe von anderer Farbe gemischt gewesen seyn, oder der durchdringende Dunst ist von solcher Subtilität gewesen, daß er sich durch die Zwischenräumlein (pori) eines so harten Steines gedränget haben kann.“

Wallerius glaubt also auch an einen Niederschlag dieser Gebilde durch Gase.

Aus der neueren Literatur möchte ich wohl nur das allerwichtigste herausheben und dabei gleich bemerken, daß das Interesse an diesen Gebilden mit der wissenschaftlichen Richtung der Mineralogie bedeutend geschwunden war und nur ab und zu beschäftigt sich ein oder der andere Forscher mit der genetischen Frage ein wenig eingehender.

Fischer<sup>30)</sup> beschreibt einen Kalkstein aus den Klüften des Phonolithes von Oberschaffhausen, in dem man im Dünnschliffe eine sehr zierliche dunkelbraune dendritische Zeichnung sieht. In Salzsäure geht sie, wie Fischer sagt, mit in Lösung, und die chemische Untersuchung ergab Mangan und Eisen.

Eine vorgenommene Bestimmung ergab Wad. Wir haben also den Fall vor uns, ein kolloider Dendrit in einem kristalloiden Medium.

Daß aber auch wirkliche Pflanzenreste in einem Achate vorkommen können, führt ebenfalls Fischer<sup>31)</sup> an. In einem Achate der Freiburger Universitätssammlung in einem bläulichem halbdurchsichtigen Chalcedone kommen diese Gebilde vor. Hildebrand, der mit

<sup>30)</sup> H. Fischer, Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien. 2. Fortsetzung, 13. Freiburg 1873.

<sup>31)</sup> Ibidem, S. 41.

Osw. Heer die Untersuchungen Fischer's bestätigte, denkt an eine Najadaee.

Es ist in gewisser Beziehung merkwürdig und andererseits bezeichnend, daß man, nachdem zu Ende des 18. Jahrhunderts vor allem Knorr und Wulfen sich auf das entschiedenste für die anorganische Natur der Dendriten ausgesprochen hatten, doch um die Mitte des 19. Jahrhunderts Zweifel über die Natur der dendritischen Gebilde gehegt haben muß. Sonst hätte nicht H. Ulex<sup>32)</sup> im Jahre 1845 den Versuch gemacht, zu untersuchen, ob die Dendriten vegetabilische Gebilde wären oder sich ohne Zutun der Lebenskraft formten. Doch birgt diese Arbeit so viel Interessantes, daß ein etwas näheres Eingehen auf diese Publikation geraten scheint. Diese Arbeit ist veranlaßt worden durch Struve, damaligen Minister von Bremen.

Verf. weist zunächst darauf hin, daß die Dendriten oft Spalten und Rissen im Minerale folgen, oder aber, daß sie oft „wie in einer Flüssigkeit schwimmend“ erscheinen (ein sehr guter Ausdruck). Die chemische Untersuchung zeigte, daß es sich nicht um organische Substanzen handelt. Er untersucht nun abgesprengte Splitter, die möglichst dünn waren (Dünnschliffe gab es damals nicht) bei 150 facher Vergrößerung. Da findet er nun, daß die haarförmigen Gebilde und jede Spur einer Zellenstruktur vollständig fehlt. Nun bespricht Ulex die genetische Frage. Für die auf Rissen entstandenen nimmt er Infiltration an. Die anderen denkt er sich durch in der noch nicht verfertigten Kieselerde suspendierte Metalloxyde entstanden. Dann wird eine Methode angegeben, Dendriten künstlich nachzubilden. Man reibt verschiedene Oxyde mit Gummischleim oder venetianischem Terpentin an, preßt ein wenig davon zwischen zwei geschliffene Glasplatten und reißt sie voneinander, oder wenn man Wasser mit Metalloxyden allmählich verdunsten läßt.

Daß sich Dendritenbildung auch noch an fossilen Knochen finden läßt, zeigt Mayer<sup>33)</sup> in seiner Arbeit: Dendritische Kristallisation auf fossilen Knochen. Schwärzliche kleine Dendriten fand er auch auf Knochen von Menschen, z. B. von der Neander Höhle. Der Verfasser

<sup>32)</sup> H. Ulex, Die dendritischen Bildungen der Mokka-Steine. Neues Jahrbuch für Min. usw. 1845, S. 641—645.

<sup>33)</sup> Mayer, Dendritische Kristallisation auf fossilen Knochen. Niederrheinische Gesellschaft für Naturk. Bonn 1857, 1. April.

identifiziert sie als Eisen- oder Manganverbindungen.

H. Arctowski<sup>34)</sup> hat in neuester Zeit Dendriten künstlich auf folgende Weise dargestellt: Zu einer Lösung von Quecksilberchlorid in Wasser gab er Marmorstückchen. Durch Wechselzersetzung entstand Quecksilberoxydchlorid, eine in Wasser unlösliche Substanz, die aber in der Quecksilberchloridlösung, wenn auch sehr schwach, so doch löslich sein soll. Bei geringer Konzentration dieser Lösung setzt sie sich als Dendriten ab, die den natürlichen Dendriten sehr ähnlich sind.

Dendriten werden auch bei elektrolytischen Prozessen erhalten, z. B. bei Versuchen mit Jodsilber, wie sie Lehmann<sup>35)</sup> angestellt hat, scheidet sich an der Kathode Silber in Form von Dendriten ab. Auf S. 845 u. ff. erläutert Lehmann die von ihm und Kohlrausch ausgeführten Versuche über die Dendritbildung bei Durchleiten des elektrischen Stromes. Hier werden auch die elektrolytischen Prozesse erwähnt, die bei einfachen chemischen Reaktionen, wo von außen keine Elektrizität zugeleitet wird, des öfteren wirken.

Nachdem es nicht in meiner Absicht liegt, eine erschöpfende Monographie der Dendritenbildung zu schreiben, so mögen die angeführten Literaturberichte genügen. Es würde sich namentlich in den Werken aus dem Ende des 18. und Beginne des 19. Jahrhunderts noch manches Interessante hierüber finden.

Die Dendriten I, die sich an der Oberfläche bilden und sekundäre Bildungen sind, sind wohl sehr einfach zu erklären. Es treten kolloide oder kristalloide Lösungen in die feinen Spalten und Kapillaren eines Gesteines ein und kommen nun teils durch einfaches Eintrocknen, teils wohl auch durch Hinzutreten eines Elektrolyten zum Absatze (Sedimentation, beziehungsweise Koagulation). Die häufigsten Substanzen sind Eisenhydroxyd und Manganhydroxyd, die solche Dendriten bilden. Sie sind namentlich in Sandsteinen und da wieder in lehmigen, dann in Mergeln, auf Konglomeraten und Breccien, vornehmlich der jüngeren Epochen ungemein häufig. Aber auch in diluvialen Schotterbänken sind sie häufig und werden sich wohl auch noch gegenwärtig bilden. Auch in älteren Formationen kann man

<sup>34)</sup> Arctowski, Notiz über künstliche Dendriten. Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 353 (1896).

<sup>35)</sup> Lehmann, Molekularphysik 1, 227 u. 228, (Leipzig 1888).

ihnen begegnen, so kenne ich Mangandendriten in silurischen Quarziten.

Im allgemeinen scheinen die Manganhydroxyddendriten häufiger zu sein, als die aus Eisenhydroxyd.

Auch wie schon aus dem Werke Knorr's ersichtlich ist, gibt es Dendriten, die aus beiden Substanzen bestehen. Diese Bildungen können nun ganz unabhängig voneinander erfolgen. Wir finden dann Dendriten von Manganhydroxyd auf solchen von Eisenhydroxyd, die unregelmäßig übereinander niedergeschlagen werden, oder aber letztere den erstenen kongruent sind und erstere ganz oder zum Teil verdecken. Letzteres kann wohl dann geschehen, wenn eine gewisse Affinität der beiden Stoffe vorhanden war, die vornehmlich dadurch entstehen kann, daß die bereits fertigen Dendriten der ersten Substanz noch genug Feuchtigkeit enthielten, um letzteren eine Attraktionsbahn zu bieten. Diese letztere Substanz, gewöhnlich das Manganhydroxyd, kann nun auch ganz über das erstere hinwegfließen und erst, wenn es bereits die feuchte Bahn des ersten Dendriten überschritten, zum Absatze, beziehungsweise zur Koagulation gekommen sein. So kann man mit Leichtigkeit alle die hübschen und zierlichsten Formen dieser Gebilde erklären.

Viel schwieriger verhält es sich mit der II. Klasse mit denjenigen Gebilden, die sich innerhalb des sich nahezu gleichzeitig verfestigten Mediums absetzen. Von diesen ist schon zu Beginn dieser Abhandlung gesagt worden, daß sie sich durch Diffusion bilden. Es muß nun zum Teile experimentell untersucht werden, ob, wenn die Dendritensubstanz kein Gel ist, sondern vielleicht ein Elektrolyt, durch dieses Eindringen schon die Koagulation bewirkt wird, oder ob da noch ein anderer, vielleicht in reichlicherer Menge zugeführter Elektrolyt erst Abscheidung bewirkt (z. B. Opal). Ferner, wie die Absetzungsvorgänge dann sind, wenn das Dendritenmaterial selbst auch ein kolloider Körper ist; ob dann ein gemeinsamer Elektrolyt wirkt, oder ob für beide Substanzen verschiedene Elektrolyte vorhanden sind, oder ob vielleicht beides in der Natur möglich ist.

Tatsache ist, daß bei vielen Dendriten der II. Klasse, wo das Medium ein Kolloid ist, die Bildungen den Spaltenritzen des Mediums folgen. Das läßt sich dadurch erklären, daß die Dendritensubstanz erst eindrang, als das amorphe Mineral oberflächlich schon erstarrt war und Sprünge und Risse sich bereits gebildet hatten,

was um so leichter erfolgen kann, da ja das Festwerden oft sehr rasch erfolgen kann (rasche Austrocknung). Ferner kann man ja daran denken, daß sich Spalten und Risse auch nachträglich gebildet haben können und da eben den gewissermaßen als fremd empfundenen Einschlüssen gefolgt sind.

Von den modernen Kolloidchemikern war es vornehmlich R. Liesegang<sup>36)</sup>, der an Gelatinelösungen Diffusionsversuche anstellte. Er ließ eine Mischung von gleichen Teilen einer 10 proz. Gelatine- und einer 10 proz. Kaliumbichromatlösung in einer Schale diffundieren, und nach dem Erstarren wurde ein 5 mm dicker und 10 mm breiter Streifen herausgeschnitten und zum Trocknen aufgehängt. Es bildeten sich Kristalle von Kaliumbichromat in geschichteter Verteilung. Es folgten einander immer eine von Kristallchen dicht erfüllte Schicht, zirka 10 mm lang und darauf eine doppelt so lange, welche sehr arm an Kristallchen waren. Die wenigen waren darin in zarten, bäumchenartig verästelten dendritischen Formen angeordnet. Die Abbildung, die R. Liesegang seinen Beobachtungen befügt, erinnert auf den ersten Blick an die Struktur eines Mokkasteins. Da es sich um kristalloide (Kaliumbichromat) Dendriten in einer kolloiden Substanz handelt, so haben wir hier den Fall 4 der II. Gruppe. Auch auf einer Glasplatte kann dieser Versuch ausgeführt werden, wie Liesegang zeigt und ich ebenfalls ausgeführt habe. Auf eine Glasplatte gießt man eine Gelatinelösung von ziemlicher Konzentration und läßt diese etwas eintrocknen und gießt nun Kaliumbichromat in beliebiger Konzentration auf. Das Gleiche erzielt man, wenn man das früher angeführte Gemisch auf



Fig. 1

<sup>36)</sup> R. E. Liesegang, Geschichtete Strukturen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 364 (1906).

die Glasplatte bringt. Man läßt eintrocknen und hat in 12 Stunden die schönsten Kaliumbichromatdendriten. Man kann die Dendriten größer und kleiner machen, indem man eine je konzentriertere Kaliumbichromatlösung anwendet. Fig. 1 zeigt Kaliumdendriten.

Dies sind Dendriten, die dadurch erzeugt wurden, daß eine Lösung einfach auskristallisierte oder eine kolloide Lösung zur Sedimentation, beziehungsweise Koagulation gebracht wird. Es gibt aber noch einen anderen Fall von Dendriten, den man im Laboratorium künstlich darstellen kann, wie Cornu und ich sie bei Versuchen erhielten. Auf eine Glasplatte gibt man eine mit Silbernitrat getränkete Gelatinelösung, läßt sie etwas eintrocknen und wird nun Salzsäure in schwacher Konzentration zugesetzt und stehen gelassen. Die Gelatine begann bereits nach 2 Stunden zu quellen, es bildeten sich längliche Buckel und nach 12 Stunden, als die Gallerie eingetrocknet war, zeigten sich Gebilde ähnlich den Wurmspuren

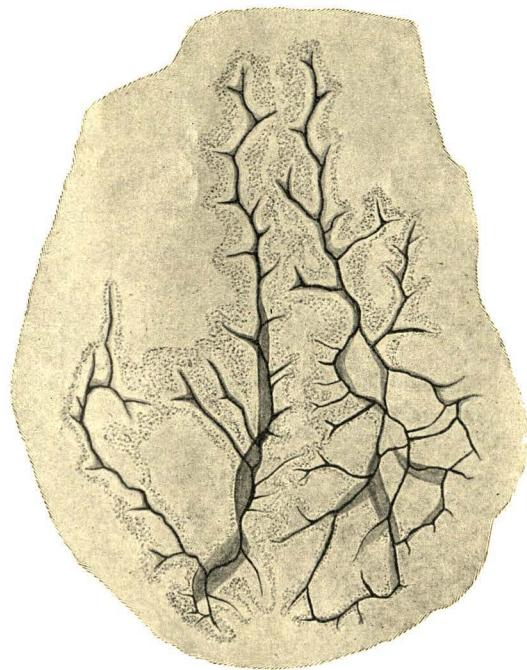


Fig. 2

im Flysche. Fig. 2 zeigt sie im Bilde. Die entstandenen Räume waren erfüllt mit kleinen Silberchlorid-Kriställchen. Diese Art des Auftretens hat vor allem größte Aehnlichkeit<sup>37)</sup>

<sup>37)</sup> Cornu und ich gedenken hierüber weitere Untersuchungen anzustellen, und wir werden zur gegebenen Zeit mehr hierüber bringen.

mit den Flyschfuccoiden. Diese Art der Bäumchenbildung kann man von den früher beschriebenen Dendriten vielleicht dadurch unterscheiden, daß die ersten durch den einfachen Vorgang des Auskristallisierens oder der Sedimentation, beziehungsweise Koagulation entstanden, die letzteren aber Produkt einer chemischen Reaktion (in unserem Falle durch Bildung des Chlorsilbers beim Zusammentreffen von Silberchlorid und Salzsäure).

#### Die Verwitterungsringe.

Dies ist eine Erscheinung, die in der Natur nicht so selten vorkommt, aber meines Wissens nirgends ausführlicher behandelt worden ist. Sehr häufig auf sehr feinkörnigen Sandsteinen bemerkt man eine ringförmige Zeichnung, die ihrem Aussehen nach recht gut mit den Jahresringen der Baumstämme verglichen werden kann. Die Zeichnungsfarbe ist gewöhnlich ein bald lichteres, bald dunkleres Gelbbraun, seltener schwarz. Es handelt sich auch hier wiederum um die beiden Substanzen Eisenhydroxyd und Manganhydroxyd, nur mit dem Unterschiede, daß das Eisenhydroxyd häufiger zu sein scheint als das Manganhydroxyd, während wir bei den Dendriten gerade das Umgekehrte gesehen haben.

Diese Bildungen kann man in drei Gruppen einteilen:

1. Ringe, die sich auf einer Fläche befinden und nur wenig (vielleicht  $\frac{1}{2}$  mm) eindringen, ganz ohne Rücksicht auf die äußeren Umrisse des betreffenden Gesteines (auf Sandsteinen).
2. Ringe, die konzentrische Kugelflächen bilden und sich also ringförmig im Inneren des Steines (Verwitterungsringe in Sphärosideritseptarien) verteilen.
3. Ringe, die auch im Innern des Steines nicht an die Fläche gebunden, durchsetzen aber völlig die äußeren Konturen des Gesteinstückes.

Alle drei Bildungen haben gemein, daß sie einen gewissen Grad der Verwitterung des Mediums, in dem sie auftreten, voraussetzen.

In dem bereits früher erwähnten Werke von Knorr<sup>38)</sup> findet sich auf Tafel 4 eine Abbildung, die ein solches Gebilde darstellt. Knorr vergleicht sie mit einer Asteinmündungsstelle in einem gesägten Brett.

<sup>38)</sup> Knorr, Sammlung von Merkwürdigkeiten der Natur usw.

Zur Erklärung der Verwitterungsringe in einem kolloiden Medium (z. B. Ringe von Eisenhydroxydgel in Opalkonkretionen) kann folgender von Cornu und mir ausgeführter Versuch dienen:

Man legt durch mehrere Tage ein Stück einer aufgekochten Gelatine in eine Lösung von Kaliumchromat ein. Die Gelatine wird bekanntlich auf diese Weise gehärtet, d. h. für Wasser unlöslich gemacht. Das nun abgekochte Gelatinestück wird in eine verdünnte Lösung von Silbernitrat gebracht und hierin längere Zeit belassen. Beim Durchschneiden des Gelatinestückes zeigen sich nun Bänderungen, die genau den Umrissen des Gelatine-



Fig. 3

stückes folgen. (Vergl. Fig. 3.) Die Bänderungen entsprechen den Ausscheidungen von Silberchromat. (Analoge Versuche mit anderen Stoffen behalten F. Cornu und ich uns vor.) Durch dieses Experiment gelang es Verwitterungsringe von der Form 3, der oben durchgeführten Einteilung zu erhalten.

Verwitterungsringe von der Form 1 hat H. Bechhold<sup>39)</sup> erzeugt. Durch Diffusion von Silbernitrat in einer Gelatine, die mit Ammoniumbichromat getränkt war, entstanden konzentrische Ringe. Auch Cornu und ich haben bei unsren schon früher erwähnten Versuchen mit Gallerten ähnliche Resultate erzielt.

Es wurde eine Gallerte in Silbernitrat eingelegt und dann in eine verdünnte Salzsäure oder Chlornatrium-Lösung gebracht. Diese Gallerte wurde dann verflüssigt und auf eine Glasplatte aufgetragen. Auf diese Weise erhält man eine Glasplatte, die mit einer Gallerte, welche kolloides Chlorsilber enthält, überzogen ist. Nun wurde Schwefelammonium aufgetropft. Es bildete sich Schwefelsilber in Ringen um die Tropfen. Fig. 4 gibt ein Bild von diesen Ringen.

Ferner wurde eine Gallerte hergestellt, die mit Silbernitrat durchtränkt war und mit derselben eine Glasplatte überzogen. Nun wurde

Chromsäure zugetropft; durch langsame Diffusion bildeten sich Silberchromat-Ringe. Den gleichen Erfolg hat es, wenn man die Gallerte zuerst mit Chromsäure durchtränkt und dann Silbernitrat auftropft.

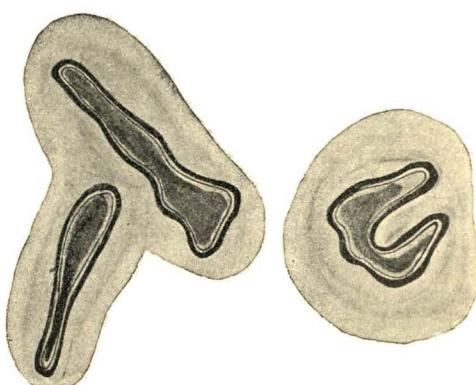


Fig. 4

Am ausführlichsten hat R. Liesegang diese Bildungen studiert und zwei wertvolle Arbeiten<sup>40)</sup> schildern seine Versüche. Namentlich die mit Silberchromatlösungen ausgeführten geben vorzügliche Ringe, die mit den Verwitterungsringen auch äußerlich die größte Ähnlichkeit haben.

Herr R. Liesegang hat auch, wie ich glaube, die Vollendung dieses Themas übernommen.

#### Zusammenfassung.

Man sieht also, daß die Mineralogen von der Mitte des 18. Jahrhunderts bis zu Beginn des 19. Jahrhunderts sich schon eifrig mit der Dendritenbildung befaßt haben und zum Teile recht gute Vorstellungen gehabt haben.

Wir sehen in den Dendriten zum Teile Oberflächenbildungen, also selbständige Mineralbildungen, teilweise das durch Diffusion entstandene Zusammenvorkommen zweier und mehrerer Mineralspezies, die auch selbständig vorkommen können (vielleicht könnte man dieses Zusammenvorkommen als eine Art Symbiose im Mineralreiche bezeichnen). Als typisches Beispiel hierfür seien die Moosachate und die dendritischen Milchopale von Hüttenberg in Kärnten angeführt.

<sup>40)</sup> R. Liesegang, Ueber die Schichtungen bei Diffusionen. Leipzig 1907. — Ueber die Bedeutung der hydrolytischen Spaltung der Gelatine für Schichtenbildung des Silberchromates. Koll.-Zeitschr. 2, 70 (1907/08).

<sup>39)</sup> H. Bechhold, Strukturenbildung in Gallerten. Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 194 (1905).