

Sonderabdruck

aus der

Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

Band IV, Heft 2 und 3

**Vorläufige Mitteilungen
über die Arbeiten auf dem Grenzgebiete
zwischen Kolloidchemie, Mineralogie und
Geologie**

Herausgegeben von

C. Doelter, Wien und F. Cornu, Leoben

DRESDEN 1909
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF

Vorläufige Mitteilungen über Arbeiten auf dem Grenzgebiete zwischen Kolloidchemie, Mineralogie und Geologie.

Herausgegeben von C. Doelter (Wien) und F. Cornu (Leoben).

I. Formulierung und Begründung des Gesetzes der Homoisochemite.

Von F. Cornu (Leoben).

In meiner letzten vorläufigen Mitteilung: „Die Bedeutung der Hydrogele im Mineralreich“ (Koll.-Zeitschr. 4, 15, 1909) habe ich auf die merkwürdige, von mir entdeckte Tatsache hingewiesen, daß jedem einfacher zusammengesetzten Gel des Mineralreiches ein analoger kristalloider Körper entspricht. Ich nenne diese Tatsache das Gesetz der Homoisochemite und die Gele, die in ihrer Zusammensetzung stöchiometrisch zusammengesetzten Körpern entsprechen, Pseudo-Stöchiolithe.

Ich gebe hier die Begründung für das Gesetz der Homoisochemite:

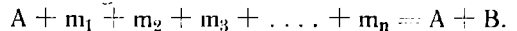
Es gibt folgende Typen von Hydrogelen im Mineralreiche:

1. Einfache Hydrogele, d. s. primäre Adsorptionsverbindungen, z. B. Opal.
2. Sekundäre, tertiäre, quartäre usw. Adsorptionsverbindungen, z. B. Delvauxit, Diadochit.
3. Verbindungen vom Typus des Cassius-schen Goldpurpurs (Kupferpecherz?).

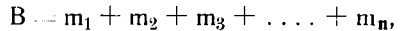
Zunächst muß der Begriff der Adsorptionsverbindung auf Grund der an den Hydrogelen des Mineralreiches gemachten Beobachtungen eine Erweiterung erfahren. Denken wir uns z. B. Aluminiumhydroxydgel (A) in einer molaren Menge in einem Gefäße, in welchem man phosphorsäurehaltiges Wasser durchfließen läßt. Es tritt eine Adsorption der Phosphorsäure (B) ein, welche jedoch damit ihr Ende erreicht, daß die äquivalente molare Menge der Phosphorsäure adsorbiert ist. Es entsteht nun ein gelartiger Körper, welcher nicht mehr in stande ist, weitere Mengen von Phosphorsäure zu adsorbieren (Pseudo-Stöchiolith), der sich im Verlaufe der Zeit spontan in das gleich zusammengesetzte Kristalloid umwandelt (Gesetz der Homoisochemite). Der hier geschilderte Vorgang führt zur Entstehung einer sekundären Adsorptionsverbindung. In analoger Weise entstehen aus den sekundären Adsorptionsverbindungen durch Aufnahme molarer Mengen anderer Kristalloide tertiäre, quartäre usw. Adsorptionsverbindungen.

Diese Vorgänge lassen sich wie folgt darstellen:

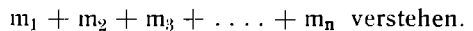
Wenn A eine molare Menge eines Hydrogels (primäre Adsorptionsverbindung) bedeutet und B die molare Menge des zu adsorbierenden Kristalloids, so besteht zwischen der primären Adsorptionsverbindung (A) und der sekundären (A + B) eine Anzahl von Zwischengliedern, deren Form Reihen sind. Der Endzustand läßt sich in folgender Weise darstellen:



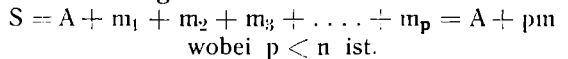
Hierbei ist



oder auch $B = n m$, wenn wir annehmen, daß $m_1 = m_2 = m_3 \dots = m_n$ ist, oder unter m das arithmetische Mittel aus



Die oben erwähnten Zwischenglieder oder Zwischenzustände S lassen sich in folgender Form wiedergeben:



Wird p schließlich gleich n , so haben wir den Endzustand (A + B) erreicht und die Adsorption hört auf.

Es seien hier folgende Beispiele für primäre, sekundäre und tertiäre Adsorptionsverbindungen, die in der Natur tatsächliche Uebergänge bilden, angeführt:

- I. $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Stilpnosiderit),
- II. $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{aq.}$ (Delvauxit),
- III. $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + 2 \text{SO}_3 + \text{aq.}$ (Diadochit).

Bei den in der Natur vorkommenden Hydrogelen haben wir ganz bestimmte Kriterien dafür, ob Adsorptionsverbindungen oder Gelgemenge oder Verbindungen vom Typus des Cassius-schen Goldpurpurs vorliegen. Die Adsorptionsverbindungen erkennt man: 1. an der Existenz aller Uebergänge von einfachen Adsorptionsverbindungen zu sekundären, tertiären usw. Adsorptionsverbindungen, denen stets analog zusammengesetzte Kristalloide entsprechen. So existiert eine Reihe vom Bauxit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zum Variscit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$); 2. an der Tatsache, daß bestimmte Hydrogele (z. B. Manganhydroxydgel, d. i. Psilomelan) stets nur ganz bestimmte Stoffe (BaO , Li_2O , K_2O , CuO , NiO , CoO) enthalten. So enthalten die Mangan-

wiesenerze auch in Gegenden, wo die erwähnten Stoffe in dem Ursprungsmaterial nur in Spuren vorhanden sind, reichlich dieselben.

Die Gelgemenge erkennt man u. d. M. an dem Auftreten verschiedenartiger Flocken. So besteht der sog. Eisenopal aus einem deutlich unterscheidbaren Gemenge von Eisenhydroxydgel und Kieselsäuregel. Die Verbindungen vom Typus des Cassius'schen Goldpurpurs unterscheiden sich von den Gelgemengen dadurch, daß sie u. d. M. vollständig homogen und durchsichtig erscheinen, daß sie eine sehr wechselnde Zusammensetzung haben, daß man jedoch keine dem Gesetze der Homoisochemie folgenden Glieder kennt.

II. Die Dendriten und ihre Analogien mit den Liesegang'schen Untersuchungen an diffundierenden Medien.

Von H. Leitmeier (Wien).

Bei der Anwendung der Resultate der Kolloidchemie auf die Mineralogie und Minerogenesis, womit F. Cornu begonnen hat, haben sich auch für die Bildung der Dendriten im Mineralreiche neue Gesichtspunkte ergeben. Namentlich wenn man die Untersuchungen Hausmann's¹⁾ und Liesegang's²⁾, die solche Dendriten durch Diffusion eines Kolloides in einem Kolloide und eines Kristalloides in einem Kolloide erhielten, auf die Beobachtungen, die namentlich die Mineralogen der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts gemacht haben, anwendet, ergeben sich überraschende Analogien. Diese klarzulegen und zugleich das abermals ins Gedächtnis zurückzuführen, was die alten Mineralogen hierüber beobachtet haben, wird Gegenstand einer demnächst erscheinenden Abhandlung sein.

Ein Hauptergebnis ist die Einteilung der Dendriten in

1. Dendriten, die sich nur nach einer Ebene hin ausbreiten (z. B. die Eisenhydroxyd- und Mangandendriten in Sandsteinen und Tonen), und
2. Dendriten, die sich in einem anderen Medium nach allen Richtungen hin ausbreiten (z. B. die Dendriten im Kacholong von Hüttenberg).

Je nach der chemisch-physikalischen Beschaffenheit, d. i. der Kristalloid- oder Kolloidnatur der beiden Medien (des dendritenbildenden

den und desjenigen, in dem sich Dendriten bilden), ergibt sich ein neuer Einteilungsgrund der 2. Klasse.

Auch die ringförmigen Bildungen in manchen Gesteinen, vor allem auch Sandsteinen, sind ähnliche Erscheinungen und müssen mit den Untersuchungen H. Bechhold's³⁾ parallelisiert werden.

Die weitere Untersuchung behalte ich mir vor.

III. Wabenstrukturen an den Hydrogelen des Mineralreiches.

Von V. Pöschl (Graz).

Nach den klassischen Untersuchungen von O. Bütschli besitzen die Opale Wabenstruktur. F. Cornu hat diese Wabenstruktur an zahlreichen anderen Gelen des Mineralreiches (z. B. Diadochit, Stilpnosiderit) beobachtet. Ich behalte mir vor, diese Untersuchungen auf die übrigen Gele des Mineralreiches auszudehnen.

IV. Der Bauxit.

Von F. Cornu und K. A. Redlich (Leoben).

Der Bauxit besteht aus folgenden Elementen, wenn wir absehen von den adsorbierten Verbindungen (d. i. P_2O_5 usw.),

- a) aus einem Gemenge von Aluminiumhydroxyden ($Al_2O_3 \cdot H_2O$; Kliachit α Cornu, — $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$; Kliachit β Cornu) und von Eisenhydroxyden verschiedener Zusammensetzung,
- b) aus den Kristalloiden Diaspor und Hydrargillit.

Welche Rolle Vanadinsäure und Titansäure spielen, ist noch nicht ermittelt. Vielleicht liegen hier Verbindungen im Sinne des Cassius'schen Goldpurpurs vor.

V. Der „Tongeruch“ und andere Gerüche der Hydrogele des Mineralreiches.

Von F. Cornu (Leoben).

Der Tongeruch wurde bisher als ein charakteristisches Merkmal der Tonerdekieselsäuregele betrachtet. Ich habe gefunden, daß fast sämtliche Hydrogele des Mineralreiches, auch solche, die keine Spur von Al_2O_3 enthalten, im feuchten Zustande diesen Tongeruch oder auch andere Gerüche besitzen. Diese Gerüche sind auf adsorbierte Substanzen zurückzuführen, wie sich leicht beweisen läßt.

Nach Semiatschenski soll der Tongeruch nur eine Folge der Reizung der Geruchsnerven

¹⁾ Hausmann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 126 (1904).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 364 (1906).

³⁾ Bechhold, Strukturbildung in Gallerten. Zeitschrift f. physik. Chemie **52**, 2, 185.

durch sehr feinkörnige Körper sein und sich auch bei anderen Stoffen, z. B. geglühter Kieselsäure, vorfinden. Letzteres kann ich bestätigen, ersteres nicht. Bekanntlich besagt das Gesetz der spezifischen Sinnesenergien, daß ein Sinnesorgan auf was immer für einen Reiz immer dieselbe Sinnesempfindung zur Auslösung bringt.

VI. Die isotropen Umwandlungsprodukte der Minerale der seltenen Erden und ihre Analogien mit den Eiweißkörpern.

Von F. Cornu (Leoben).

In einer meiner vorliegenden Mitteilungen habe ich es unentschieden gelassen, ob die isotropen Umwandlungsprodukte der Minerale der seltenen Erden, welche für diese Gruppe so typisch sind, zu den kolloiden Körpern gehören. Auf Grund der Schrift von Dr. B. Szilard (Paris): „Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie“ (Dresden, 1908) bin ich zur Ueberzeugung gekommen, daß auch hier kolloide Körper vorliegen.

VII. Synthese des Thaumazit.

Von Ing. Banco (Leoben).

Der Thaumazit ($\text{CaSiO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 + 15 \text{H}_2\text{O}$) ist ein optisch einachsiges Mineral, dessen Homogenität außer aller Frage steht. Er findet sich in West-Paterson (New Jersey), von wo ihn Penfield und Pratt beschrieben haben, in Hohlräumen eines Diabases mit Apophyllit, Pektolith und andere Zeolithen, ferner in Bjelkes Grube bei Aareskuta in Schweden (Nordenskjöld und Lindström 1878). An letzterem Fundorte findet sich nach Beobachtungen von F. Cornu auch das gleich zusammengesetzte Gel. (Doppelgänger, Pseudo-Stöchiolith im Sinne von Cornu.)

Der Thaumazit wurde von den Chemikern bisher nicht anerkannt, da man es als ausgeschlossen betrachtete, daß eine derartig konstituierte Verbindung existieren könne. Die Entstehung des Thaumazit ist sehr leicht verständlich, da wir auch seine Gelform kennen. Es liegt eine quartäre Adsorptionsverbindung vor im Sinne von F. Cornu, die durch Anlagerung der Moleküle CaCO_3 mit CaSO_4 an eine dem Plombierit (Gel) ähnliche Substanz: $\text{CaSiO}_3 + \text{aq.}$ entstanden ist.

VIII. Die Dehydratationsreihen der natürlichen Kieselsäure-, Eisenhydroxyd- und Manganhydroxyd - Gele.

Von F. Cornu und H. Leitmeier in Leoben.

Wir können in der Natur drei Reihen beobachten, deren sämtliche Glieder uns bekannt sind. Die erste geht vom Opale aus über den Kacholong zum Chalzedon. Der sog. Kacholongopal ist der direkte Uebergang des Kristalloides in das Gel.

Die zweite Reihe geht vom Stilpnosiderit zum Hämatit (roter Glaskopf) über Xanthosiderit und braunen Glaskopf. Der Xanthosiderit ist wieder das dem Kacholongopal entsprechende Uebergangsglied vom Kolloid zum Kristalloid. Zwischen braunem und rotem Glaskopfe steht, durch verschiedenen Wassergehalt gekennzeichnet, der Hydrohämatit.

Diese beiden Reihen sind die bestbekanntesten. Die Vorgänge der Umbildung, die auf dem Wasserverlust beruhen, kann man bei der zweiten Reihe durch die Anwesenheit von Salzen, die Wasser entziehen, noch besser aber durch die Eisbildung, die viel Wasser entzieht, erklären. Mit letzterem stimmt auch die geographische Verbreitung des roten Glaskopfes überein.

Wie die Dehydratation Umbildung bewirkt hat, so kann in beiden Fällen auch Hydratation den umgekehrten Vorgang erzeugen. In beiden Fällen kann man auch das Schwanken um die Grenze zwischen kristalloidem und kolloidem Zustand wahrnehmen. So finden wir z. B. auf den Färoer wechsellagernde Opal- und Chalzedonbildungen oder z. B. alternierende Schichten von Xanthosiderit und braunem Glaskopfe auf Stufen vom Lake superior. Hier sei auf Analogien mit den Harnsteinbildungen, deren Struktur H. Schade⁴⁾ beschreibt, hingewiesen. Er weist ausdrücklich auf die höchst interessanten Analogien zwischen der Struktur der Harnsteine und der Brauneisensteinoölithe hin. Es ist bemerkenswert, daß H. Schade, ein Mediziner, dort die Kolloidnatur des Brauneisenerzes ausgesprochen hat und also ganz wie O. Bütschli auf mineralogischem Gebiete ein besseres Urteil hatte als die Mineralogen. Ferner wird hingewiesen auf die Analogien mit Pisolithen, die gleichfalls, wie er richtig erkannt hat, Grenzgebilde der kolloiden und kristalloiden Phase

⁴⁾ Schade: Beitrag zur Konkrementbildung 2. Münchener med. Wochenschr. 56, 77 (1909). — Siehe auch die demnächst in der Koll.-Zeitschr. erscheinende Abhandlung desselben Verfassers (Red.).

des kohlsauren Kalkes darstellen (Analogie zur Wechselbildung Opal Chalzedon auf den Färoer).

Die dritte Reihe liegt vor in der Wad-Psilomelan-Leptonemathit-Reihe. Der Leptonemathit ist das kristalloid gewordene Gel Psilomelan. Die große Anzahl der oxydischen Manganverbindungen, welche die Minerale dieser Reihe

begleiten und in einem zweifellosen genetischen Zusammenhang zu ihr stehen, ferner die Existenz sehr zahlreicher Adsorptionsverbindungen in der Psilomelanreihe verdunkeln hier noch den Zusammenhang, der erst klargestellt werden wird, wenn ein genaues bergmännisches Studium der Oxydationszonen der Manganerz-Lagerstätten als Grundlage für weitere Untersuchungen vorliegt.
