

sei hier gleichfalls kurz gewürdigt. Es handelt sich um das Auftreten positiver und negativer Elektrizität an der Oberfläche von Kristallen, die im Temperaturwechsel begriffen sind. Klassisch ist in der Hinsicht der trigonale, nach der Hauptachse hemimorphe Turmalin, der diese Gegensätze elektrischer Erregung an den Enden zeigt, wie schon Aepinus (1756) beobachtete. Der beim Erwärmen positive Pol heißt nach P. Rieß und G. Rose analog, der negative antilog. Beim Abkühlen dreht sich das Verhältnis um. Polarpyroelektrisch nach den drei Nebenachsen ist der Quarz, sehr schön zeigt durch die Verteilung von  $+$  und  $-$ -Elektrizität der Skolezit seine monoklin-hemiedrische Natur an.

In prächtiger Deutlichkeit traten solche Verhältnisse bei dem Versuch A. Kundts (1883) heraus: er benutzte einen Zerstäubungsapparat, durch dessen mit einem engmaschigen Sieb aus Baumwolle versehene Öffnung ein Gemisch von Schwefel und Mennige geblasen wurde. Die positiv elektrisch gewordene Mennige setzt sich auf die negativen, der Schwefel auf die positiven Kristallteile, so daß der Farbengegensatz von rot und gelb die Verteilung der Elektrizität aufs beste bekundet. Man stellt den Versuch beim Abkühlen des Kristalls an.

Durch Druck in Richtung einer polaren Symmetrieachse entwickelt man bei gewissen Kristallen „Piëzoelektrizität“, und zwar wird der thermisch antilige Pol positiv elektrisch.

V. Vergleich der gestaltlichen und physikalischen Symmetrie von Kristallen. Der Überblick über die geometrischen und physikalischen Eigenschaften der Kristalle zeigt, daß erstere die weitgehendste Gruppeneinteilung nach Symmetrieverhältnissen gestatten; sie stellen die Symmetriegesetze niederster Ordnung dar. Dabei ist es besonders wichtig, daß jede geometrische Symmetrie auch eine physikalische ist, nicht etwa umgekehrt. In gewissen Eigenschaften stimmen der gestaltliche und physikalische Symmetriegrad überein; so z. B. hinsichtlich der Spaltbarkeit, der Lage von Gleitungs- und Zwillingsleitungsflächen, auch der Pyroelektrizität. Bei den homogenen Deformationen durch Erwärmen fällt schon das Moment des in den Gestalten sich oft dokumentierenden Gegensatzes von Richtung und Gegenrichtung fort, gleichwie bei der Fortpflanzung der Wärme und des Lichtes. Am anschaulichsten tritt die oft ganz außerordentlich viel höhere Symmetrie gegenüber der geometrischen Erscheinung bei den optischen Eigenschaften heraus; in der Hinsicht sei z. B. auf den Gegensatz etwa eines Flußspatwürfels mit seinen neun geometrischen Symmetrieebenen und dem optischen Symbol des Minerals, der unendlich vielmal symmetrischen Kugel, hingewiesen.

#### Chemische Kristallographie.

I. Verhältnis der Mineralogie zur Chemie. Der Ausspruch R. J. Haüy's „que la chimie et la cristallographie, si longtemps isolées, ont contracté une liaison étroite, et se sont promis de ne plus se quitter“ hat sich im Laufe der mehr als elf Jahrzehnte, die seitdem verflossen sind, glänzend bewahrheitet.

Die Chemie ist eine breite unentbehrliche Grundlage der mineralogischen Wissenschaft geworden. Das Nebeneinandervorkommen und das Vergehen der Kristalle kann nur unter chemischem Gesichtspunkte begriffen werden, und die Kenntnis der Wechselbeziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften kristalliner Materie ist immer mannigfaltiger und für die Auffassung des Wesens der Kristalle bedeutsamer geworden. Umgekehrt ist aber auch die Mineralogie mit ihren Erfahrungen an den anorganischen Stoffen, welche die Erde aufbauen, und die das Material für anorganisch-chemische Studien liefern, sowie durch ihre ausgezeichneten Untersuchungsverfahren ein Moment der Förderung für die Entwicklung der Chemie gewesen, und sie wird es noch weit mehr werden, je weiter sich mineralogische Kenntnisse und Methoden in den Kreisen der Chemiker ausbreiten. Daß in der Hinsicht noch manches zu wünschen übrig ist, läßt sich nicht verkennen. Chemische Laboratorien mit einem leidlichen kristallographischen Instrumentarium, zum mindesten mit Goniometer und einem modernen Ansprüchen genügenden Polarisationsmikroskop sind wohl immer noch nicht häufig. Der Verfasser hat dies zur Untersuchung von Kristallisationen unentbehrliche Rüstzeug mehr in den chemischen Arbeitsstätten der Technischen Hochschulen als in denen der Universitäten gefunden. Zumeist hält die Besorgnis Verluste an kostbarer Arbeitszeit zu erfahren, auch wohl eine Scheu vor den Schwierigkeiten kristallographischer Studien die Chemiker von der Anwendung des mineralogischen Handwerkszeuges ab. In Wirklichkeit können ihnen die eleganten, schnell auszuführenden kristallographischen Verfahren häufig eine wertvolle Hilfe sein und den Fortschritt chemischer Arbeiten begünstigen. Es ist ja gar nicht zu verkennen, daß Gestaltsverhältnisse und physikalische, insbesondere optische Eigenschaften vielfach mit gutem Erfolg zur Charakterisierung und Wiedererkennung der in chemischen Laboratorien dargestellten Substanzen verwertet werden können. Läßt sich doch durch solche Beobachtungen in Kürze geradezu eine Fülle von Merkmalen auf einen Stoff häufen, als da sind: die Art des Systems, der Kristallgestalt, der Brechung und etwaigen Doppelbrechung, Schiefe der Auslöschung, Lage der Ebene der optischen Achsen, ihrer Dispersion, ihres Charakters der Doppelbrechung, des Pleochroismus u. a. m. Insbesondere haben es die Umhüllungsapparate (S. 594) leicht gemacht, kennzeichnende kristallographische Verhältnisse zu verwerten, da sie die Mühe des Präparierens durch Schneiden oder Schleifen ersparen.

II. Mikrochemische Analyse. Die erste Frucht solcher Erkenntnis von der Ausnutzbarkeit kristallographischer Verhältnisse für chemische Studien ist die mikrochemische Analyse, die sowohl von Mineralogen, wie K. Haushofer, A. Streng, E. Bořický, C. Klément und A. Renard, C. W. C. Fuchs, R. Brauns u. a., als auch von Chemikern wie H. Behrens gepflegt ist. Es handelt sich dabei um chemische Arbeiten im kleinsten Maßstabe, der aber durch mikroskopische Betrachtung multipliziert wird, und unter Anwendung der erwähnten kristallographischen Methoden. Die Ersparnis an gelegentlich wertvollem Material, an Zeit und Kosten liegt auf der Hand. Gelingt es doch

sogar an den zarten Häutchen der Gesteinsdünnschliffe sichere chemische Operationen auszuführen oder an so kleinen Proben, daß sie im üblichen Reagenzrohr als Stäubchen dem nur megaskopierenden Auge verschwinden würden. Die gewünschte chemische Umsetzung hat sich an solch kleinen Teilchen natürlich im Augenblick vollzogen, meist ohne an Schärfe zu verlieren. Vielfach genügt es sogar, nur die Oberfläche der Proben chemisch anzugreifen, so wenn der Nachweis von Kieselsäure oder des Chlorgehaltes in gewissen Silikaten geführt werden soll. Das Kieselschleimhäutchen, das man z. B. beim Ätzen von Nephelin mit Salzsäure erhält, läßt sich durch Fuchsinfärbung deutlich machen, das in winziger Menge in Lösung befindliche Chlor als Chlorsilber erkennen, Kohlensäureführung an mikroskopisch unter dem Einfluß von Salzsäure sich entwickelnden perlenden Bläschen, ein Chlorkaliumgehalt in gewissen natürlichen Salzen, wie Carnallit, an den Tausenden winziger Sylvinkriställchen, die von der Oberfläche des in Wasser sich zersetzenden Carnallitprobchens herabrieseln.

Das Bestreben bei mikrochemischen Studien geht natürlich einmal darauf hinaus, Reaktionsprodukte zu erhalten, die möglichst scharf durch Form und Optik gekennzeichnet sind, und andererseits dahin, den nachzuweisenden Stoff in eine chemische Verbindung zu ketten, an der er selbst nur geringfügigen prozentischen Anteil hat. So weist man wohl Tonerde in Form von isometrisch gut kristallisierendem wenig löslichen Cäsiumalaun ( $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ) nach; nach Behrens gelingt es auf die Weise in einem Tropfen von 1 mg noch 0,00035 mg Aluminium zu erkennen. Natrium kann man als Doppelsalz von Uranyl-natriumacetat mit Uranyl-magnesiumacetat ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{MgC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2 \text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) feststellen, das nur 1,48% des nachzuweisenden Metalles enthält.

Erfahrung und  
Theorie.

III. Chemische Formeln. Daß an dieser Stelle auf die Operationen der üblichen quantitativ-chemischen Mineralanalyse nicht einzugehen ist, erscheint selbstverständlich. Wohl aber sei in Kürze die Frage nach der chemischen Formel berührt. Soweit sie die Erfahrung über die Zusammensetzung der mineralischen Stoffe in der nüchternen Art darstellt, wie z. B. die Natur des Anorthits durch  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ , ist sie ein treues Bild der qualitativen und quantitativen stofflichen Art der betreffenden Substanz. Die sog. Strukturformeln von Mineralien hingegen sind in sehr vielen Fällen nur Kartenhäuser und Phantasiegebilde. Das gilt vor allem bezüglich der mineralischen Silikate, denen zumeist die Fähigkeit der chemischen Substitution abgeht, die bei den Stoffen der organischen Chemie in wundervoller Art zu einem Einblick in das stereochemische Wesen der Substanzen geführt hat. Für gewöhnlich zerstört ein chemischer Eingriff die Minerale sofort von Grund aus; die Umsetzungsprodukte haben keine sicher erkennbaren Beziehungen mehr zum Ausgangsmaterial. Ebensovienig ist ein systematischer Aufbau möglich. Eine Ausnahme von diesem entmutigenden Verhältnisse bietet sich nach G. v. Tschermak bei den Silikaten dar, die bei niedriger Temperatur mit schwachen Säuren unter Hinterlassung von Kieselgel zersetzbar sind. Dahin rechnen Zeolithe, Olivin, Leuzit,

Nephelin u. a. Nach dem genannten Forscher erhält man Anzeichen für die Natur der Kieselsäureart, die den chemischen Bau des Minerals gewissermaßen als Kernsubstanz einst bestimmte, durch planmäßiges Wägen des Verlustes an Wasser, der sich beim Stehen des Kieselgels an der Luft einstellt und in einem Gewicht-Zeit-Diagramm aufgetragen werden kann. Die erzielte Kurve zeigt einen Knick. Das durch ihn gekennzeichnete Verhältnis von Kieseldioxyd zu Wasser soll der betreffenden Mineralsäure entsprechen. In der Tat passen bei Innehaltung der von Tschermak angegebenen Versuchsbedingungen die Zahlen oft genug auf einfache Kieselhydrate wie Ortho- und Metakieselsäure, so daß die Annahme berechtigt erscheint, hier liegen bedeutungsvolle Fingerzeige nach der einzuschlagenden Richtung vor. Einwürfe sind von J. H. van Bemmelen und von O. Mügge erhoben, insbesondere der, daß bei wenig veränderten Temperaturen die Kurvenknick anders liegen als bei den Tschermakschen Experimenten; indes dürfte sich dieser Umstand wohl aus einer Zerstörung des Kieselhydrats in höherer Wärme erklären.

Feststellung der  
Kieselsäureart  
durch chemi-  
schen Abbau.

Ermutigend zum Verharren und Weiterforschen in der angegebenen Richtung ist der Hinblick auf den im ersten Abschnitt dargelegten kristallographisch-chemischen Abbau, der ja zeigt, daß in der Tat gewisse Kerne von Mineralien aus dem Akt der chemischen Zerstörung unversehrt hervorgehen. Verharren also z. B. noch die  $\text{SiO}_2$ -Teile des einstigen komplexen zeolithischen oder biotitischen Punktsystems in ihrer Lage, so erscheint es wohl möglich, daß Wasser, welches an Stelle der früheren Basen in den regelmäßig lückigen Bau eingereicht ist, bei niedriger Temperatur in molekularem Verhältnis zum Kieselreste steht, ob allerdings im nämlichen wie die ehemaligen Basen zur Säure, muß fraglich bleiben.

Im Hinblick auf solche Vorstellungen empfiehlt es sich vielleicht, den stereochemischen Hebel bei denjenigen Mineralien anzusetzen, welche, wie Zeolithe, Koenenit, Biotit, Chlorit, eines allmählichen Abbaues ohne Einsturz des Kristallgebäudes fähig sind. In der Tat haben entsprechende Untersuchungen bereits einige Anfänge strukturchemischer Kenntnis gezeitigt, so bei Zeolithen bezüglich der Rolle des Wassers. Das Verhältnis dieses Stoffes zum Silikat läßt sich als das einer kristallisierten kolloiden Lösung kennzeichnen. Ihr Wassergehalt ist jeweils das Ergebnis eines Gleichgewichtes zwischen Zeolith und dem ihn umgebenden Medium. Bereits 1887 wiesen P. Jannasch und F. Rinne das nach.

Zeolithisches  
Wasser.

Recht beachtenswert ist dabei, daß bei einem darauf untersuchten Zeolith, dem Desmin, die Zustände der Wasserführung, welche sich in der fortlaufenden Entwässerungsreihe durch einfaches molekulares Verhältnis von Silikat zu Wasser auszeichnen, auch physikalisch singular sind. Bei diesen Punkten fand Verfasser nämlich den sich entwässernden und optisch in außerordentlicher Wandlung begriffenen Desmin mit einem Achsenwinkel von  $0^\circ$  ausgestattet. Im übrigen ist es wahrscheinlich, daß ein solch eigenartiges Verhältnis fester Lösung, sei sie nun kolloidal nach Art der Adsorptionsverbindungen, wie sie wohl zwischen Wasser und Silikat in den Zeolithen vorliegt, oder molekular, auch bei anderen komplexen mineralischen Stoffen bestehen kann.

Sonstige zeolithische  
Beimischungen.

Darauf deuten die Erfahrungen der Thermoanalyse hin, welche eine Mischfähigkeit mancher chemisch sich fernstehender Stoffe nachweisen. Es wird darüber weiter unten bei Gelegenheit der Übersicht über die Lehre vom Isomorphismus zu sprechen sein. Manche jetzt auf dem Mineralogen noch lastende Schwierigkeit bei der Aufstellung chemischer Formeln wird durch Verfolg dieses Gedankens vielleicht verschwinden; so erklärt sich nach W. M. Bradley und W. E. Ford der Umstand, daß im Nephelin ein wechselnder Überschuß von  $\text{SiO}_2$  gefunden wird, durch die Annahme einer festen Lösung von  $\text{SiO}_2$  in  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; möglicherweise liegt Entsprechendes vor bezüglich des Tonerdegehalts bei Augit und Hornblende, der Eisenoxydführung des Zinnsteins und in anderen Fällen mehr. Ob bei solchen Stoffen ein kristallographisch-chemischer Abbau möglich ist und wie er sich gegebenenfalls vollzieht, ist noch zu untersuchen. Bei der Verwertung der Ergebnisse wird man gut tun, die Pfade zu gehen, die A. Werner gebahnt hat. „Immer überzeugender sprechen die Tatsachen der anorganischen Chemie dafür, daß unsere aus den Konstitutionsverhältnissen der Kohlenstoffverbindungen entwickelten Valenzvorstellungen kein genügendes Bild vom Molekülbau der anorganischen Verbindungen abzuleiten gestatten. Das Erfordernis, die Valenzlehre zu erweitern, wird auch auf dem Gebiete der Mineralchemie dringend.“

Dabei ist gar nicht von der Hand zu weisen, daß viele Mineralien, so besonders die der Eruptivgesteine in einem ganz anderen Temperaturbereich entstanden sind, als der ist, in dem sie sich nunmehr befinden. Beim bekannten Wechsel der Valenz mit der Temperatur erscheint es möglich, daß die chemische Struktur von hochtemperiert entstandenen Mineralien bei ihrer Bildung eine andere war als bei niederer. Auch der Druck kann in der Hinsicht eine Rolle spielen. Da man Grund hat, anzunehmen, daß die Möglichkeit der Bildung fester Lösung bei höheren Wärmegraden steigt, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß gelegentlich Stoffe, die fest gelöst waren, bei Erniedrigung der Temperatur in atomistische Verkettung mit ihren Gefährten gezogen wurden oder aber sich als besondere chemische Verbindungen ausschieden und nunmehr einschlußartig erscheinen.

Das erstere kann um so eher vorkommen, als bei niederen Temperaturen Nebenvalenzen eine erhöhte Bedeutung erhalten und Verbindungen höherer Ordnung im Sinne von J. Berzelius und A. Werner entstehen können, sei es durch Anlagerung oder Einlagerung. Solche Verkettungen hat man unter den Mineralien in den Hydraten und Kristallwasser haltenden Salzen, die ja oft weit über den Rahmen der Hauptvalenzen hinausgehen, ferner in den als Doppelsalz bezeichneten Stoffen. Es handelt sich dabei um die Verknüpfung von Molekülverbänden.

Kristallisation  
aus Lösungen  
und Schmelz-  
flüssen.  
Allgemeine  
Grundsätze

IV. Die Bildung kristalliner Stoffe. In der Natur und im Laboratorium entstehen Kristalle durch Verfestigung von Flüssigkeiten, von Schmelzen und von Gasen, sowie durch Umstehen bereits festgewordener Stoffe.

Von vornherein ist dabei der Gedanke einer grundsätzlichen Verschiedenheit der Kristallisation aus Lösung und Schmelze, der die Mineralogen einst

in die feindlichen Lager der Neptunisten und Plutonisten teilte, abzuweisen. Eine Lösung wie das Meerwasser ist eine kalte Schmelze und ein Lavastrom eine heiße Lösung, ein in seinem Kristallwasser geschmolzenes Salz ein wasserdurchtränktes Magma, das durch Hinzufügen von weiterem Wasser in den verdünntesten Zustand einer Lösung gebracht werden kann. Neptunismus und Plutonismus sind miteinander versöhnt. Die Verschiedenheit der Temperatur bringt nur quantitative, nicht qualitative Unterschiede mit sich, wie insbesondere R. Bunsen (1861) in einem berühmt gewordenen Briefe an den Mineralogen A. Streng hervorhob. Außer diesem allgemeinen Moment verdient ein zweites betont zu werden, nämlich, daß in Lösungen (= Schmelzen) ein grundsätzlicher innerer Gegensatz zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nicht vorhanden ist. Die Stoffe halten sich gegenseitig in Lösung.

Unter diesen allgemeinen Gesichtspunkten stehend ist es gelungen eine große Fülle von Kristallisationserscheinungen zu begreifen; es seien folgende herausgehoben.

In Fig. 41 ist auf der Vertikalen die maximalmögliche Lösung von 111 Molekülen NaCl in 1000 Molekülen Wasser bei 25° durch Punkt B gekennzeichnet, auf der Horizontalen die von 88 KCl in 1000 H<sub>2</sub>O durch A, während E mit den Koordinaten 89 NaCl und 39 KCl die Lösungsfähigkeit von 1000 H<sub>2</sub>O hinsichtlich gleichzeitig vorhandenen Chlornatriums und Chlorkaliums vorstellt. Die ungesättigte Lösung 1 führt beim Verdunsten von Wasser zur Sättigungslinie BE für NaCl, eine durch 3 gekennzeichnete zu AE, der Sättigungsgrenze für KCl. Im ersten Falle wird also zunächst NaCl, im zweiten KCl ausgesondert; in beiden Fällen geht die Kristallisationsbahn auf E zu. So bedeutet FE fortgesetztes Ausscheiden von NaCl, DE ein solches von KCl. Beim Erreichen von E, dem gemeinsamen Sättigungspunkte, fallen beide Salze in konstantem Verhältnis zusammen aus; die Lösung trocknet unter Beibehaltung einer bestimmten Zusammensetzung ein. Eine Lauge 2 führt unmittelbar auf E.

War im obigen Beispiel Wasserverdunstung Anlaß zur Kristallisation, so ist es in anderen Fällen ein Nachlaß der Temperatur. Die Ähnlichkeit der Vorgänge tritt durch das Diagramm der Fig. 42, das sich auf eine Lösung von NaCl in Wasser bezieht, heraus. Es kommt durch Ausscheidung eines

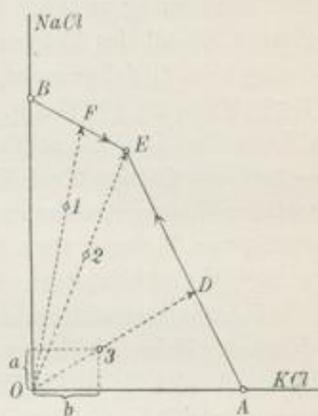


Fig. 41. Kristallisationsdiagramm von NaCl—KCl in wäßriger Lösung.

Erläuternde Diagramme. NaCl-KCl-Ausscheidung aus verdunstender wäßriger Lösung.

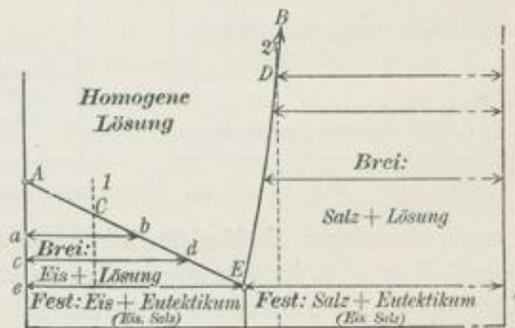


Fig. 42. Kristallisationsdiagramm von NaCl—H<sub>2</sub>O.

Kristallisation von NaCl bzw. H<sub>2</sub>O zufolge Temperaturerniedrigung.



Welt der Kristallisation erschlossen. Mit C. Doelter darf man allerdings nicht verkennen, daß gerade bei den mineralogisch und petrographisch vor allem in Betracht kommenden Silikaten mancherlei Nebenumstände verwischend und verschiebend in die Einfachheit der Schemata eingreifen, so das verschieden große Kristallisationsvermögen der Stoffe, ihre wechselnde Kristallisationsgeschwindigkeit, eine oft Platz greifende Unterkühlung, Dissoziation u. a. m. Von Bedeutung mag auch der Umstand sein, daß vielfach statt stabiler Kristallisationen sich metastabile vollziehen, analog z. B. der von A. Smits untersuchten Verfestigung des Systems  $H_2O - C_6H_5(OH)$ . Das metastabile Diagramm läßt die Verbindung eines Phenolhydrats  $(C_6H_5OH)_2H_2O$  vermissen, das bei stabilen Umständen zustande kommt. Schematisch zeigt Fig. 45 eine solche Unterschlagung der chemischen Verbindung C zwischen A und B.

Trotz all solcher Variationsmöglichkeiten ist aber mit J. H. L. Vogt nicht aus dem Auge zu lassen, daß hier ein Weg vorliegt, der in das Reich der Kristallisationsgesetze natürlicher Schmelzflüsse führt, und die mit Aufwand großer Mittel und unter Beobachtung aller Fehlerquellen von A. L. Day, E. T. Allen, E. S. Shepherd, F. E. Wright u. a. ausgeführten Untersuchungen am Carnegie-Institut in Washington und manche andere vorbildliche Versuchsreihen, wie z. B. die von R. Nacken über die Bildung des Apatits, erwiesen unwiderleglich die Wahrheit dieser Auffassung.

Von wichtigen Gesetzmäßigkeiten der Kristallisation von Schmelzen ließen sich schon aus den angeführten Diagrammen einige ableiten, so der bereits von R. Bunsen betonte Umstand, daß die Reihenfolge der Ausscheidungen nicht etwa durch die Aufeinanderfolge ihrer Schmelzpunkte gegeben ist. Sehr wohl kann der Quarz trotz hoher Schmelztemperatur seiner Kieselsubstanz nach dem weit niedriger schmelzenden Orthoklas entstehen, wenn eben die Sättigung für ihn später erreicht wird, als für diesen. Die erste Ausscheidung wird normalerweise bestimmt durch die jeweils vorliegende chemische Zusammensetzung und wechselt daher mit ihr. Bei Schmelzflüssen, die einem Eutektikum zustreben (Fig. 43), gibt das Verhältnis der Mischungszusammensetzung zu der des eutektischen Punktes die Entscheidung über die Art des vor anderen Kristallisierenden. Zu den Seiten des Eutektikums kehrt sich die Tendenz der Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Schmelzflusse und damit das Recht der Erstkristallisation um. Schmelzen links von E in Fig. 43 scheiden zunächst A, solche rechts von E zunächst B aus. Die chemische Bahn der jeweiligen Schmelzreste geht im ersten Beispiel nach rechts, im zweiten nach

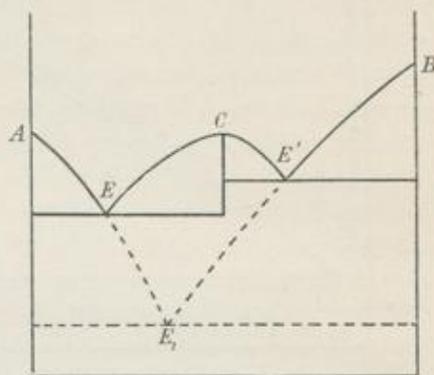


Fig. 45.

Erstarrungsdiagramm zur Erläuterung des Ausbleibens einer zwischen A und B möglichen chemischen Verbindung.

Weitere  
Folgerungen.

links, in jedem Falle fort vom darstellenden Punkte des sich absondernden Stoffes.

Liegt der eutektische Punkt sehr nahe an der Vertikalen des einen reinen Stoffes, wie der für das System Blei-Silber (Fig. 46) nahe an der Bleilinie, so kann

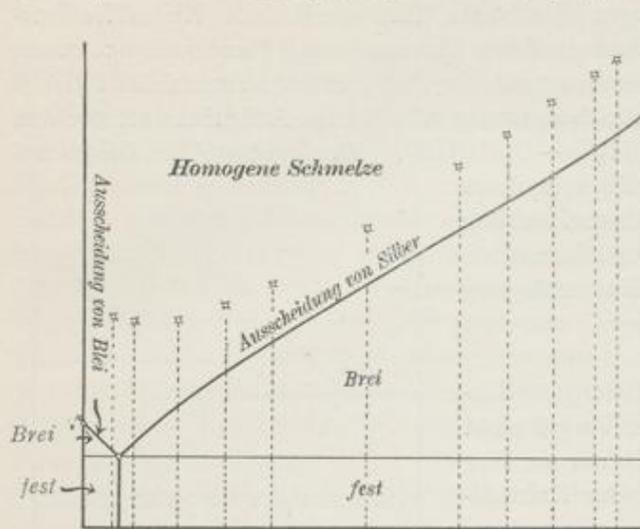


Fig. 46. Erstarrungsdiagramm von Pb—Ag-schmelzen.

es zu einer fast einheitlichen Ausscheidungsregel kommen. In dem ganzen Intervall von 100% Silber, 0% Blei bis 96% Blei, 4% Silber kommt es bei den erkaltenden Schmelzen zunächst zur Kristallisation von Silber; erst wenn ihr Bleigehalt 96% übersteigt, erscheint Blei als Erstling der Kristallisation. Es ist sehr wohl möglich, daß die H. Rosenbuschsche Regel der Erstarrung von natürlichen Schmelzflüssen, wonach die Folge

von basischen zu immer  $\text{SiO}_2$ -reicheren Mineralien bis schließlich zum Quarz charakteristisch ist, auf einem entsprechenden Umstande beruht.

Von petrographischer Wichtigkeit erscheint es übrigens in der Hinsicht, daß chemisch sich sehr nahestehende Schmelzen entgegengesetzte Kristallisationstendenzen haben können. So ist im Diagramm (Fig. 47) der Punkt C, der

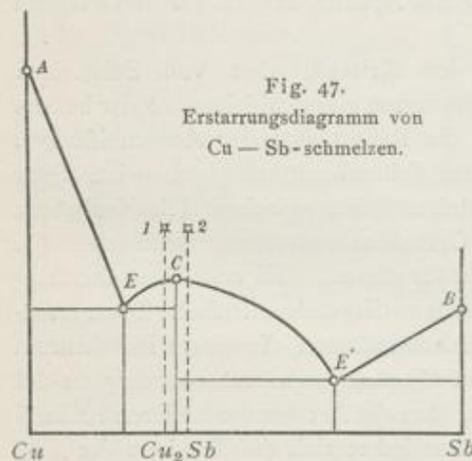


Fig. 47. Erstarrungsdiagramm von Cu—Sb-schmelzen.

den Schmelzpunkt der chemischen Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  darstellt, wie eine Wasserscheide. Links von ihm geht die Bahn zum Punkte E, rechts nach  $E'$ . Eine Schmelze 1 bildet Einsprenglinge von  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  und eine Grundmasse aus  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  und Cu; bei der Legierung 2 kehren zwar die Einsprenglinge von  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  wieder, sie liegen aber in einer Grundmasse von  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  und Sb. Andererseits würden Schmelzen rechts und links von E bzw.  $E'$  jeweils die Einsprenglinge wechseln lassen.

Schließlich sei auf einen mineralogisch und petrographisch ungemein wichtigen Umstand der Kristallisation hingewiesen, der sich unmittelbar aus den angeführten Diagrammen ersehen ließ, daß nämlich die Aufteilung der Schmelzen bzw. Lösungen durch Erkaltung nicht bei einem für jede sich ausscheidende

Substanz bestimmten Temperaturpunkt erfolgt, daß vielmehr im allgemeinen die Kristallisation derselben Kristallart sich in einem Temperaturintervall vollzieht. Einen bestimmten Erstarrungspunkt haben die reinen Stoffe und die Eutektika. Sonst kann die Kristallisation eines Stoffes Hunderte von Temperaturgraden in Anspruch nehmen, wie das z. B. die Fig. 46 für silberreiche Schmelzen zeigt: im Falle der gestrichelten Linie ganz rechts beträgt das Kristallisationsintervall nicht weniger als 600°.

Lag so das Schema binärer Schmelzen nach Art der obigen so einfach wie möglich, so war nicht zu verkennen, daß in der Natur die Verhältnisse meist viel verwickelter sind. Die Komponentenzahl z. B. der Magmen von Eruptivgesteinen ist zumeist sehr groß, und damit ist die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen außerordentlich gestiegen. Immerhin lassen sich mit Roozeboom u. a. ternäre Systeme im allgemeinen noch in einfache Schemata bringen und manche vielgliedrigen durch die Gunst der Umstände im wesentlichen auf verhältnismäßig wenig komplizierte Diagramme zurückführen.

Es sei auf diese Umstände hier nicht im speziellen eingegangen, aber doch am Beispiel der Kristallisation des Meerwassers einmal dargelegt, wie Fälle, die durch reichliche Komponentenzahl verwickelt sind, sich vereinfachen lassen und ferner daß die Beispiele der Kristallisation von Lösungen wieder wichtige allgemeine Gesichtspunkte eröffnen, wie F. Rinne dartat, auch bezüglich der Verfestigung von Schmelzflüssen.

Das im Meerwasser verkörperte, schon abgesehen von vielen Bestandteilen noch reichhaltige System  $H_2O$ ,  $Cl$ ,  $SO_4$ ,  $K$ ,  $Na$ ,  $Mg$ ,  $Ca$  ist von dem Altmeister der physikalischen Chemie, H. J. van't Hoff (1852—1911), in ein nicht einmal sehr verwickeltes Diagramm gebündelt, das in einer noch größeren Vereinfachung von E. Jänecke und H. E. Böeke ausgearbeitet ist. Der Kunstgriff besteht in der Reduktion der Stoffe auf drei; es sind  $K_2$ ,  $Mg$ ,  $SO_4$ . Er beruht auf der Überlegung, daß  $H_2O$  fortgelassen werden kann, da die Richtung der Kristallisationsbahn von seiner Menge unabhängig ist; sein Verdunsten ist nur der Anstoß zur Kristallisation. Natrium bleibt unbeachtet, da es mit Chlor im Meerwasser in so großer Menge vorhanden ist, daß  $NaCl$  zuerst und weiterhin ständig ausfällt. Chlor wird ausgelassen, da es sich um neutrale Salze handelt, bei denen eine gegebene Menge von  $K_2$ ,  $Mg$ ,  $SO_4$  mit der von  $Cl$  in einfacher Beziehung steht. Schließlich kommt der Sache zugute, daß bei der Gegenwart von  $SO_4$  die  $Ca$ -Salze als Sulfate vorhanden sind, die als schwer lösliche und daher nur in geringer Menge vorhandene Stoffe den Kristallisationsweg der übrigen kaum beeinflussen, vielmehr von ihnen beeinflußt werden. Man kann also Calcium fortlassen, um die Kristallisation seiner Salze in einem vom Diagramm der Stoffe  $K_2, Mg, SO_4$  abhängigen Schema für sich darzustellen.

Die van't Hoff'schen Untersuchungen ergaben, daß die Kristallisation des Meerwassers einem Endpunkt zustrebt, der sich durch die gleichzeitige Bildung von Kieserit ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ), Carnallit ( $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6 H_2O$ ) und Bischofit ( $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ ) kennzeichnet. Zuvor aber kommt es zur Bildung anderer Mineralien, die gewissermaßen Vorstufen der Endprodukte darstellen.

Besondere Schwierigkeiten der Erkenntnis vieler natürlicher Kristallisationen.

Kristallisation des Meerwassers.

Resorptionen als  
Normalerscheinungen.

Ein in allgemeinsten Hinsicht wichtiger Umstand ist es, daß ein ganz normales Voranschreiten der Kristallisation nicht nur ein Werden, sondern auch ein Vergehen von Kristallen bedeutet. Es erhellen sich dadurch die bei Eruptivgesteinen so häufigen Bildungen teilweiser Resorption früh ausgeschiedener Gemengteile. Solche Auflösungen sind eben vielfach nicht durch besondere Umstände wie Zuflüsse, Druckänderung, Steigerung der Temperatur veranlaßtes Abnormes oder Rückläufiges im Kristallisationszuge, vielmehr eine Erscheinung auf der im alten Sinne regelrecht voranschreitenden Bahn. Die Erstarrung einer komplexen Lösung oder Schmelze kann also ganz normaler Weise, d. h. wenn sich Gleichgewichte zwischen den festen und den noch flüssigen Stoffen bilden, ein oft sehr mannigfaltiges Entstehen und Vergehen von Kristallarten vorstellen, bis schließlich eine bestimmte Paragenese gewissermaßen durch ein langes chemisches Verfahren herauspräpariert ist. In der natürlichen Praxis wird das Gleichgewicht oft nicht erreicht. Vielfach sind in Lösungen die ausgeschiedenen Kristalle der Schwere folgend abgesunken, von anderen überkrustet und so der Einwirkung des Flüssigkeitsrestes entzogen. Bei Schmelzflüssen hinderte oft die große Zähigkeit oder ein allzu schnelles Erkalten eine vollständige Umsetzung.

Anteil der Stoffe  
an der Kristallisationsbahn.

Von anderen wichtigen Kristallisationsumständen, die sich aus dem van't Hoff'schen Diagramm mit Leichtigkeit herauslesen ließen, gültig sowohl für Lösungen als auch für Schmelzflüsse, sei der Anteil der Stoffe an der Kristallisationsbahn erwähnt. Von den Meeressalzen hat immerfort an ihr teil das Steinsalz, es ist ständiger Begleiter der übrigen, andere Salze erscheinen auf Teilstrecken, so der Kainit; sie tauchen plötzlich auf und verschwinden ebenso; wieder andere haben rekurrierende Bildungszeiten.

Einfluß der  
Temperatur.

So war denn durch solche Kristallisationsschemata ein Schlüssel gegeben für die Verhältnisse der Paragenese, d. h. des Zusammenvorkommens der Mineralien. In der Hinsicht wirkt nun aber noch ein Faktor kräftigst mit, das ist die Temperatur. Van't Hoff hat den großen Unterschied gezeigt, den das Kristallisationsschema der Meeressalze für 25° gegenüber dem von 83° aufweist. Beim Übergang von einem zum andern verschwinden gewisse Salze, andere tauchen auf, und auch die Paragenesen werden andere. So wurde erwiesen, daß gewisse Mineralien, oder auch bestimmte Mineralkombinationen förmliche geologische Thermometer sind für die Wärmegrade bei ihrer Bildungszeit. Die Salze Vanthoffit und Langbeinit z. B. verlangen eine Mindesttemperatur in der sie ausscheidenden Lösung von 46° bzw. 37°, die oft gefundene Paragenese von Kieserit und Sylvit eine solche von 72°. Ähnlich hat man am Quarz ein Zeichen für den Wärmegrad bei seiner Bildung. Der holoedrisch ausschauende  $\beta$ -Quarz z. B. der Quarzporphyre ist über 575°, der rhomboedrisch entwickelte  $\alpha$ -Quarz, etwa der Bergkristall in den Klüften alpiner Granite, unter dieser Temperatur entstanden.

Nicht realisierbare  
Schmelzpunkte.

Ein für die Kristallisation von Schmelzen also für die Deutung der Eruptivminerale hochbedeutungsvolles Schema ist auch das in Fig. 48 gezeichnete Diagramm mit „verdecktem Maximum“. In ihm ist gekennzeichnet, daß der

Schmelzpunkt einer Verbindung  $AB_2$  nicht realisierbar ist; sie zersetzt sich vorher, mithin kann  $AB_2$  sich nicht aus der Schmelze der Zusammensetzung  $AB_2$  aussondern. Beim Erstarren (Absinken des darstellenden Punktes  $\Gamma$  auf der Vertikalen) entsteht bei  $H$  zunächst  $B$ ; erst bei der Temperatur von  $D$  wird  $AB_2$  existenzfähig, das sich dann aus  $B$  und der Restschmelze bildet. Oft genug werden Teilchen von  $B$  erhalten bleiben. Und so erkennt man einmal auch hier, daß nur bei vollem Ausreifen der Kristallisation normale Zustände zuwege kommen, und andererseits den Grund, weshalb das Umschmelzen mancher Stoffe nicht wieder zum Ausgangsmaterial, sondern zu Spaltungsmineralien führt. Chemisch identische Schmelzflüsse können sich je nach den Umständen der Erstarrung mineralisch verschieden differenzieren.

Schließlich sei noch ein Vorurteil zerstört, das bei manchen Mineralogen hinsichtlich des Einflusses von „Wasser und anderen Gasen“ im Schmelzfluß wurzelt. Schon das Beispiel der  $H_2O$ - $NaCl$ -Lösung zeigt, daß

Wasser durchaus denselben Gesetzen der Kristallisation bei Temperaturerniedrigung folgt, denen die mit ihm zur Lösung oder Schmelze vereinigten Stoffe gehorchen. Man kann es am ehesten mit dem Quecksilber unter den metallischen Schmelzen vergleichen. Eine quecksilberdurchtränkte Legierung ist aber nichts Abnormes, ebensowenig ein wasserdurchtränktes Magma. In ihm ist ja das Wasser eine feurig flüssige Komponente ganz wie die übrigen mit ihm zur Schmelze verbundenen Stoffe.

Statt zu entweichen, kann sich auch wohl das Wasser in dem mehr und mehr abkühlenden Schmelzrest von Tiefererstarrungen anreichern, so daß schließlich eine heiße wäßrige Lösung als Mutterlauge übrig ist, die zu „hydrothermalen“ Mineralien sich mehr und mehr verfestigt und schließlich als juveniles, noch nicht im bekannten Kreislauf gewesenes Wasser seine Wanderung in der Erdkruste antritt. Manche Mineralogen sind der Meinung, daß gewisse Pegmatit genannte Gesteine, die sich durch Gemengteile großen Kornes und oft durch eine Fülle besonderer und schön kristallisierter Mineralien, wie Flußspat, Topas, Turmalin usw., auszeichnen, der geschilderten Entstehung sind. Theoretische Erwägungen physikalisch-chemischer Art über diese ungemein wichtigen aber äußerst schwierig zu behandelnden Verhältnisse verdankt man insbesondere P. Niggli und A. Smits.

Der Überblick der Mineralbildung in der Natur aus Lösungen und Schmelzen läßt erkennen, daß hier eine große Mannigfaltigkeit von physikalisch-chemischen Regeln verkörpert ist. Dazu kommt noch, daß der Anstoß zur

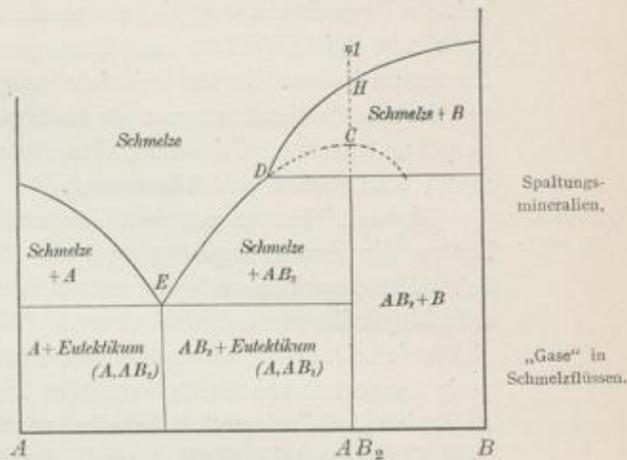


Fig. 48. Kristallisationsdiagramm mit verdecktem Maximum.

Übersicht der natürlichen Kristallisationen aus Lösung und Schmelzfluß.

Kristallisation in der Natur ein sehr verschiedenartiger Umstand ist, sei es, daß man es mit einem Verdunsten des Lösungsmittels zu tun hat, wie bei der Bildung der Salzlager, oder mit einem Absinken der Temperatur, wie bei den Eruptivgesteinen; andernfalls ist es die Änderung des Druckes, so bei aufsteigenden Quellen, oder die Mischung einer Lösung mit Zuflüssen, die Kristallisationen verursacht. In zahllosen Fällen liegt Verfestigung durch die Tätigkeit der Organismen vor, die es verstehen, die geringen Mengen von Carbonaten, auch von Kieselhydrat, aus Lösungen herauszunehmen und ihre Hartteile daraus zu bauen. In der Hinsicht möge nur erinnert werden an die Bildung von festem Calciumkarbonat als Kalkspat oder Aragonit durch Foraminiferen, Serpeln, Korallen, Crinoiden, Muscheln, Algen, von Kieselhydrat als Opal durch Radiolarien und Diatomeen.

Kristallisationen  
aus Gasen.

Mineralbildungen aus dem Gaszustand der Materie schließen sich unmittelbar an die Erstarrungsvorgänge von Magmen an. Nicht nur kann aus den Schmelzflüssen Wasserdampf entweichen, sondern auch mancher andere Stoff entschlüpft ihnen, so Kohlendioxyd, Chlor, Natrium, Kalium, Eisen, Mangan, gleichwie bei künstlichen hochtemperierten Schmelzen der Hüttenbetriebe. Solche gasig ausgestoßenen Stoffe vermögen sich miteinander umzusetzen und beim Abkühlen „sublimierte“ Mineralien zu bilden, etwa Kochsalz ( $\text{NaCl}$ ), Salmiak ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), Zinnstein ( $\text{SnO}_2$ , nach der Gleichung  $\text{SnFl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4 \text{HF}$ ), Eisenglanz ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), auch Silikate wie Topas, Fayalit u. a. „pneumatolytische“ Mineralien mehr.

Kristallisationen  
in festen Stoffen.

Eine Kristallisation bereits fester Stoffe durch Umstehen ist jedem Chemiker bekannt. Gläser können entglasen, amorphe Niederschläge kristallin werden, abgeschreckter Martensit (Eisen mit gelöstem Eisenkarbid) differenziert sich beim Erwärmen (Anlassen) in Ferrit ( $\text{Fe}$ ) und Cementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ); Meteoreisen hat sich im festen Zustande aus einer gleichmäßigen Eisennickellegierung in ein Gemenge von Kamazit (nickelarmem Eisen) und Taenit (nickelreichem Eisen) verwandelt. Ein Umstehen ist auch der Übergang einer Modifikation eines Stoffes in eine andere, etwa die Wandlung des bei hoher Temperatur stabilen  $\beta$ -Quarzes in  $\alpha$ -Quarz, wenn der Wärmegrad z. B. beim Erkalten eines Porphyrsmelzflusses mit ausgeschiedenen Quarzeinsprenglingen unter  $575^\circ$  fällt. Von hohem Interesse ist in der Hinsicht die Entstehung von Kriställchen in fester kristalliner Materie durch Ausscheidung einer vorher gleichmäßig verteilten Substanz in besonderen Kristallisationszentren. So wird man mit A. Johnsen das Vorkommen orientierter Hämatitblättchen im Oligoklas von Tvedestrand oder im roten Carnallit auffassen können. Trotz festen Zustandes des Hauptstoffes haben sich in ihm zahlreiche wohlgebildete Eisenglanzkrystalle entwickelt, eine im Grunde sehr seltsame Erscheinung. Ähnliches kann man sich, beiläufig gesagt, nach H. Schreiber am Syngenit vorführen, der beim Erhitzen explosionsartig in zweierlei feste, z. T. mit schönen Flächen umgebene mikroskopische Kristallarten zerfällt.

Mit der Darlegung der allgemeinen Verhältnisse auf dem weiten Forschungsgebiete der Entstehung kristalliner Stoffe muß es hier sein Bewenden haben,

so verlockend es auch erscheinen mag, den Spuren großer Experimentatoren noch weiter zu folgen, die sich der Kristall- und insbesondere der Mineralsynthese gewidmet haben. Eine Pflicht der Dankbarkeit ist es aber, die Namen einiger Führer auf diesem Felde der mineralogischen Wissenschaft herauszuheben. Und so sei denn außer dem Hinweis auf die bereits oben genannten Forscher noch erinnert an die schönen Erfolge von Wöhler, Senarmont, v. Schulten, Maçé, Debray, Bruhns, Vater, die in mannigfachster Art Kristallisationen aus Lösungen erzielten, an die klassischen Schmelzversuche von Fouqué und Michel Lévy, denen die Darstellung vieler Minerale der Eruptivgesteine gelang, an Bourgeois, Hautefeuille, Ebelmen, Moissan, an die Sublimationskristallisationen von Ste. Claire-Deville, Durocher, Daubrée, Meunier, Frémy, Verneuil. Die Zahl der Forscher und ihrer glänzenden Ergebnisse ist zu groß, um hier auch nur im Überblick gebührend gewürdigt zu werden. Eins tritt aus der großen Fülle von Namen aber bereits heraus, daß es insbesondere Frankreich gewesen ist, in dessen Laboratorien zahlreiche und bedeutsame Erfolge auf dem Gebiete der Mineralsynthese erzielt sind.

V. Metamorphosen im Mineralreich. — Verwitterung, Kontakt-Allgemeine Ursache der Umwandlungen. wandlung und Regionalumänderung. Der Kristallisationsakt ist im allgemeinen als Dokument eines Gleichgewichtes aufzufassen. Ein aus erkaltender andesitischer Schmelze sich bildender Hornblendekristall z. B. ist mit den äußeren Umständen in Harmonie, sonst würde er eben nicht entstehen. Schon im Laufe der fortschreitenden Verfestigung des Magmas aber kann er unbeständig werden und der Zerstörung anheimfallen, wie es Reaktionsränder und in den Kristall sich erstreckende Lösungsbuchten zeigen. Noch mehr weichen die äußeren Verhältnisse von den Entstehungsumständen ab, wenn das bei hoher Temperatur gebildete Gestein den Verwitterungsagentien der Erdoberfläche, dem Wasser, der Kohlensäure, dem Sauerstoff, bei niederen Wärmegraden ausgesetzt wird. Es bilden sich neue Gleichgewichte heraus, die Hornblende wandelt sich zu Chlorit und in Lösung gehende Stoffe um, weiter wohl zu Brauneisenerz, Quarz u. a. m. Entsprechend regt es sich in Tausenden von anderen Fällen, die Beispiele sind für die Entstehung neuer Formen der anorganischen Materie zufolge der Änderung äußerer Umstände.

Besonders lehrhafte Belege sind in der Hinsicht die Pseudomorphosen, die von R. Blum eine vortreffliche monographische Bearbeitung erfahren haben. Bei ihnen ist die Kristallgestalt des ursprünglich vorliegenden Materials erhalten geblieben, der chemische Inhalt aber ein anderer geworden. Als ein berühmtes Beispiel sei erwähnt die Pseudomorphose von Speckstein nach Quarz. Die Form des Ausgangsmaterials ist noch gut zu erkennen, sein Kristallgebäude besteht aber nicht mehr aus Kieseldioxyd, sondern aus Magnesiumhydrosilikat. Pseudomorphosen.

Den sog. Paramorphosen liegt ein Umstehen unter Erhaltung der chemischen Zusammensetzung zugrunde. Es kommt das beim Calciumkarbonat vor, wenn dessen ursprüngliche Aragonitnatur sich zu Kalkspat verwandelt.

Verwitterung. Von chemischen Änderungen durch Verwitterung seien folgende als die wichtigsten, weil verbreitetsten genannt. Es rechnen dahin Vorgänge, die eine Versteinung des Wassers bedeuten, so die Gipsbildung aus Anhydrit ( $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), die Limonitisierung der Eisenerze ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Ganz außerordentlich bedeutsam hinsichtlich Materialbewältigung ist die natürliche Aufschließung der Silikate, die man früher allgemein gewissermaßen als einen Kampf der Kohlensäure gegen die Kieselsäure auffaßte, der zugunsten ersterer sich entwickelte, den sich aber manche Forscher jetzt mehr als eine Hydrolisierung vorstellen, deren Fortgang durch die Bildung löslicher Karbonate beschleunigt wird. In erster Linie steht in der Hinsicht die Kaolinisierung, die insbesondere die Feldspate (z. B.  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) erfaßt, und bei der, wie auch bei anderen Verwitterungsvorgängen sich oft kolloidaler Ton bildet. Verwandt erscheint die Entstehung von noch Alkali haltendem Muscoviten, energischer noch als diese Umwandlung ist die in den Tropen häufige Lateritisierung, deren Endziel, wie M. Bauer nachwies, durch Eisenhydroxyd oft kräftig gefärbtes Tonerdehydrat ist. Die dunklen Glimmer werden enteisent, sie hellen auf, verlieren Alkali, Magnesium, Tonerde und sind gewissermaßen auf dem Wege zur Bildung von Kieselhydrat, ein verbreiteter Vorgang, der als Baueritisierung bekannt ist. Andererseits entsteht aus den dunklen Glimmermineralien, gleichwie aus Augit und Hornblende Chlorit, Serpentin, auch Talk. Dieser Wechsel in der Natur des Verwitterungserzeugnisses, wie sie ersichtlich



Fig. 49.

Verwitterung von Olivin zu Serpentin.  
Dünnschliff unter dem Mikroskop.

beim selben Mineral erscheinen, hängt wohl von der chemischen Art der Lösungen ab, die es auslaugen. Wären sie z. B. an Magnesium gesättigt, so erscheint keine Möglichkeit, diesen Stoff aus dem verwitternden Mineral auszuziehen, während Alkali und Eisen ihm verloren gehen. Die Verwitterung würde zur Bildung von Magnesiumhydrosilikat (Talk) führen; zur Kaolinisierung andererseits, wenn von den Basen lediglich Aluminium am Austritt verhindert würde, und ähnlich in anderen Fällen. Von besonderer Bedeutung ist die Serpentinisierung des Olivins ( $2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow 3 \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), wobei auch das in ihm enthaltene Eisensilikat entsprechend dem des Magnesiums sich umsetzt oder auch zur Entstehung kräftig färbenden Eisenoxyds und Eisenoxyduloxyds Veranlassung gibt. Fig. 49 gibt ein anschauliches und lehrhaftes Bild von den mikroskopischen Verhältnissen dieses Vorganges. Man erkennt wie er sich auf zahlreichen maschigen Wegen in das Silikat förmlich einfrisst.

Die ersichtlich recht mannigfaltige Art der Verwitterungserscheinungen wird noch bunter durch Neubildungen aus den Lösungen, in die ein Teil der sich

wan  
spat  
So g  
Kies  
Blas  
nate  
witt  
wo  
z. B  
kam  
lage  
wie  
Sylv

gäng  
tief  
dem  
Tem  
der  
Ch  
seie  
u. a  
und  
von

auf  
inso  
Die  
steh  
groß

wes  
J. F  
ket  
fläch  
sili  
der  
groß  
abs  
kan  
die  
Ton  
kan  
für

wandelnden Substanz hineingeht. Beim Kaolinisieren wird ein Teil der Feldspatkieselsäure in Lösung zur Verfügung gestellt, beim Serpentinisieren Magnesia. So gesellt sich denn zum Serpentin der Magnesit ( $MgCO_3$ ); andernorts setzt sich Kieselsäure als Quarz ( $SiO_2$ ) oder Opal ( $SiO_2, H_2O$ ) ab, und auf Spalten in Blasenräumen und in sonstigen Hohlräumen von Gesteinen entstehen Karbonate insbesondere von Calcium. Überraschend ist die Mannigfaltigkeit der Verwitterungserscheinungen am Ausgehenden von Erzlagern, im „eisernen Hut“, wo vor allem der Eisengehalt sich durch braungelben Limonit anzeigt, oder z. B. Malachit den Kupfergehalt der in der Tiefe ruhenden natürlichen Schatzkammer verrät. In ähnlicher Art deuten sich zahlreiche Wandlungen von Salzlagerstätten durch den „Salzhut“ an, der vor allem auf steil stehenden Lagerstätten wie eine prächtige, bunte Kappe mit hellem Kainit, blauem Steinsalz, milchigem Sylvin und anderen posthumer Mineralien sitzt.

Hier ist nun auch der Platz zu betonen, daß den erdoberflächlichen Vorgängen der Verwitterung entsprechende Wandlungen in etwas größerer Erdtiefe unter dem Einfluß von Thermen sich abspielen und daß sie sich dort unter dem kräftigen Ansporn, den chemische Umsetzungen durch Erhöhung der Temperatur erfahren, schneller vollziehen als in der kühleren äußersten Zone der Erdkruste bzw. an ihrer Oberfläche. Die Meinung aber, daß Kaolinisierung, Chloritisierung, Serpentinisierung stets Anzeichen solcher Tiefenveränderung seien, ist sicher verfehlt. Durch eingehende Studien von C. Gagel, H. Stremme u. a. ist z. B. erwiesen, daß Kaolinisierung auch durch kalte Sauerlinge erfolgt, und sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung vieler Kaolinlager durch von oben aus Braunkohlenlagern einsickernde Wasser sich vollzog.

Ist also die Möglichkeit für die nämlichen chemischen Umwandlungen auf der Oberfläche wie in der Haut der Erde vorhanden, so ist allerdings dabei insofern ein Unterschied, als die physikalische Art des Produktes wechselt. Die Zone der Verwitterung, die oberste Schale mit ihren erdigen, zarten Stoffen steht im Gegensatz zu den Tiefenwandlungen mit ihren deutlichen, ja oft genug großkristallinen Bildungen.

Die Grenzzone zwischen Atmosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre ist wesentlich die Sphäre der Bildung kolloidaler Stoffe, der Gele. Sie haben nach J. F. A. Breithaupt (1791—1873) erst spät wieder gebührende Aufmerksamkeit gefunden, als H. Stremme und F. Cornu ihre Bedeutung für die oberflächliche Zone der Erde heraushoben. Man findet Gele in der Gruppe der silikatischen Neubildungen, vor allem als Ton, ferner in den Oxydationszonen der Erzlagerstätten, wo insbesondere Eisenhydroxydgel (Stilpnosiderit) eine große Rolle spielt, im Aluminiumhydroxyd des Bauxits, in den Kieselsäureabsätzen der Thermen, auch bei Phosphaten, Arsenaten, Sulfiden. Natürlich kann man ihnen keine bestimmte chemische Formel zuerkennen; sie ist für die kristallinen Stoffe gültig, die jeweils zu dem Gel gehören, wie Kaolinit zu Ton, brauner Glaskopf zum Stilpnosiderit, Quarz zum Opal. Durch „Umstehen“ kann aus dem Kolloiden das Kristalline sich entwickeln, was B. Doss z. B. für die Eisenkieslager bewies.

Sphären der  
Umwandlung.

Gelbildung.

Kontaktmetamorphose. In eigenartige Verhältnisse muß sich unsere Vorstellung versenken bei der Betrachtung der Wandlung von Mineralien durch Kontaktmetamorphose. Es handelt sich dabei um Änderungen, die sich in der Nähe von natürlichen feurigen Schmelzflüssen abspielten, seien letztere nun, wie in den alten archaischen Zeiten der Erde, ein gleichmäßiger Magmenherd, oder, wie später, in gewaltigen Aufschmelzzonen empordringende Massen oder seien sie als verhältnismäßig kleine Eruptive zu denken, die in die äußere feste Hülle der Erde gepreßt wurden. So sind vielfach Granitmassen, wie der Brocken im Harz, Granitberge im Erzgebirge, in den Vogesen und sonst von gelegentlich mehrere Kilometer breiten „Kontakthöfen“ umgeben. Die Stärke der Umwandlung des Nebengesteins klingt natürlich von der Granitgrenze aus gerechnet nach außen ab. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat man es in diesen metamorphosierten Zonen mit Umänderungen zu tun, deren Ursache erhöhte Temperatur sowie aus den Schmelzflüssen in das Nebengestein z. T. wohl im kritischen, also äußerst fluiden Zustande eindringende Lösungen bzw. Gase waren. Eine ihrer kräftigsten Wirkungen, die Umwandlung von kristallinen Schiefen zu Feldspataggregaten (Sanidiniten) u. a. hat R. Brauns als Pyrometamorphose gekennzeichnet. Anderenfalls kam es durch Thermometamorphose, wie F. Rinne und H. E. Boeke auf Grund experimenteller Nachahmung die einschlägigen Erscheinungen benannten, lediglich zu einem Umkristallisieren unter Vergrößerung des Kornes, also zu einer Sammelkristallisation. Dafür ist die Marmorisierung von dichten Kalksteinen das verbreitetste Beispiel. Vielfach sind durch Wechselwirkung der Gesteinsbestandteile unter sich und mit den zugeführten Stoffen neue Mineralien von oft großer Mannigfaltigkeit und Schönheit entstanden. In der Art zu erklären sind manche herrlichen Funde von Granat oder Vesuvian in Marmor, von Andalusit in Tonschiefern u. a. m. Brauneisenerz wandelt sich durch Kontaktmetamorphose in Magnetit um, bituminöse Substanz in Graphit. Auf Dampfentwicklungen der Schmelzflüsse und entsprechende Umsätze deuten hin die pneumatolytischen Bildungen von Flußpat, Zinnstein, Turmalin. Insbesondere waren die den Magmen entströmenden Agentien offenbar im Kalkstein wirksam, der als Calciumkarbonat zu vielerlei Reaktionen neigt, mehr als die silikatischen Mineralien. So mögen nach V. M. Goldschmidt Umsetzungen wie  $2 \text{FeF}_3 + 3 \text{CaCO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CaF}_2 + 3 \text{CO}_2$  vor sich gegangen sein. Recht charakteristisch ist nach ihm bei der Wandlung von Kalkstein auch die Herausbildung der „Skarnmassen“ mit ihrem Kalkeisengranat (Andradit) und Hedenbergit. Offenbar sind viele Erzlagerstätten an solche Umstände gebunden; die Eruptivgesteine sind Erzbringer; ihre Emanationen veranlaßten die Bildung von Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Gold- und Silbererzen, wie das ganz besonders deutlich im vulkanischen Andenzuge heraustritt.

Schon diese Andeutungen der Erscheinungen, welche sich als Gefolge der Verfestigung natürlicher Schmelzflüsse abspielen, zeigen die große Mannigfaltigkeit der Bildungen an. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte erwecken sie das höchste Interesse; sind sie doch Zeugnisse, die allmählich überleiten

Pyrometamorphose. Thermometamorphose.

Pneumatolytische Bildungen.

von den Erstarrungen der feurigen Magmen als einem Extrem, zum anderen Gegenstück, den wäßrigen Bildungen, in denen die Eruptionstätigkeit ausklingt und die sich z. B. dokumentieren durch die seltsamen Zeolithe in den Blasenräumen von Erstarrungsgesteinen und die Kieselsinterablagerungen vulkanischer Bezirke.

Einen erfolgreichen Versuch, die Erscheinungen der Kontaktmetamorphose unter den allgemeinen Gesichtspunkt, wie ihn die Gibbssche Phasenlehre vorstellt, zu bringen, hat V. M. Goldschmidt (1910) gemacht. Es stellt sich nach ihm heraus, daß man es mit Gleichgewichten zu tun hat, regiert von der „mineralogischen Phasenregel“; sie besagt, daß die maximale Anzahl der festen Mineralien, die gleichzeitig nebeneinander stabil vorkommen können, gleich der Anzahl der Komponenten ist, die in den Mineralien enthalten sind. So können z. B. höchstens je 5 Produkte stabil nebeneinander erscheinen, wenn man es mit den Komponenten  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  zu tun hat.

Mineralogische  
Phasenregel.

Regionalmetamorphose. Für noch gewaltiger an naturgeschichtlicher Bedeutung als die Erscheinungen der Kontaktumwandlung schätzt man heute die der Regionalmetamorphose. Nach der Meinung vieler Forscher fällt dies Thema zusammen mit dem Studium der Entstehung der in der steinernen Erdkruste so ungemein weit verbreiteten „kristallinen Schiefer“, der Gneiß, Glimmerschiefer, Phyllite und ihrer mannigfachen Einlagerungen. Daß in ihnen zum großen Teil in der Erdtiefe umgewandelte Eruptivgesteine bzw. Sedimente vorliegen, ist nicht mehr zweifelhaft. Nach den Lehren der Regionalmetamorphose handelt es sich bei ihnen um die Wirkungen eines Tiefenlaboratoriums der Erde, in welches unter ganz anderen Verhältnissen, z. B. auf der Erdoberfläche gebildete Mineralaggregate durch Überlagerung gerieten. In 10000 m oder 20000 m Tiefe, also in Abständen von der Erdoberfläche, die geologisch gedacht gering sind, wird die Temperatur etwa 300 bzw. 600° betragen, ein Gesteinsdruck von rund 2700 bzw. 5400 kg/qcm herrschen und wird sich Wasser in überhitztem Zustande befinden. Es ist verständlich, daß unter solchen Umständen an den Mineralien namhafte Wandlungen sich vollziehen, seien es wiederum Erscheinungen des Umstehens von Kolloiden in kristalline Stoffe, Vorgänge der Sammelkristallisation oder der Bildung neuer kristalliner Mineralien.

Ein eigenartiges Charakteristikum vieler regionalmetamorpher Mineralverbände ist es, daß sich eine Reihenfolge der Bildungen, wie sie sich bei Eruptivgesteinen meist deutlichst heraushebt, nicht zeigt. Es ist das wohl die Folge davon, daß die Vergesellschaftung der Gemengteile kristalliner Schiefer der Ausdruck eines einzigen äußeren Umstandes ist, während bei den Eruptiven, die unter dem Einfluß sich fortgesetzt ändernder Temperatur erstarrten, viele nicht resorbierte Reste früherer Gleichgewichte erhalten blieben, insbesondere bei den sich verhältnismäßig schnell verfestigenden Oberflächenergüssen und Explosionserzeugnissen.

Mangelnde Aus-  
scheidungsfolge  
bei metamor-  
phen Gesteinen.

Nicht zu verkennen ist es, daß die Umstände der Regionalmetamorphose sich dem Endstadium der Schmelzflußerstarrung mit ihren hydrothermalen

Vergleich  
hydrothermalen  
Eruptive und  
metamorpher  
Gesteine.

Bildungen, z. B. von Pegmatit, nähern. So kann es zur Entstehung ähnlicher Stoffe kommen, wie sie in den Schlußbildungen der Erstarrungsgesteine vorliegen. Der Feldspat z. B., der unter den Bedingungen des Magmas in seinem normalen Existenzbereich war, der es aber nicht ist unter der Herrschaft des Wassers, der Kohlensäure, des Sauerstoffs bei niedriger Temperatur und hier zerfällt, wird in den Gesteinen der Regionalmetamorphose regeneriert. In dieser Annäherung an die Verhältnisse der Magmen stehen sich Regionalmetamorphose und Kontaktwandlung nahe; als besonderer Umstand kommt aber bei ersterer, wie schon erwähnt, die Wirkung des Druckes hangender Gesteinsmassen hinzu.

Zwangskristallisation.

Da erscheint es verständlich, daß sich regionalmetamorph neu bildende lamellare oder stengelige Minerale dem von oben wirkenden Drucke anpassen, sich also horizontal gestreckt in Gleichgewichtsstellung ausbilden. Das besagt der von F. Rinne für solche Vorgänge vorgeschlagene Name der Zwangskristallisation.

Kristallisationschieferung.

Andererseits ist von F. Becke, F. Berwerth und U. Grubenmann auf die Bedeutung des sog. Rieckeschen Prinzips für die Herausbildung der Schieferstruktur hingewiesen. Danach werden die mechanisch beanspruchten Stellen eines Kristalls löslicher als die nicht gepreßten oder gezerzten. Es wird also beim hangenden Druck ein in seiner Mutterlauge befindlicher Kristall oben und unten durch Auflösung sich verdünnen und seitlich wachsen, da die Lösung dort unter-, hier übersättigt wird. Die genannten Forscher haben diesem merkwürdigen, experimentell allerdings noch nicht bestätigten Vorgange den Namen Kristallisationsschieferung gegeben.

Volumengesetz.

Von großem Interesse war es, zu erkunden, ob, wie anzunehmen, der gewaltige Druck, den man bei der Entstehung der kristallinen Schiefer voraussetzt, sich zugunsten der Bildung besonders schwerer Mineralien geltend gemacht hat; in solchen ist ja viel Materie in kleinem Raum vereinigt und somit der Stoff dem äußeren Druck am besten angepaßt. In der Tat konnten R. Lepsius, F. Becke und A. Heim darauf verweisen, daß Umbildungen in kristallinen Schiefen im allgemeinen unter Volumverkleinerung verlaufen, daß also in ihnen Mineralien mit hohem Eigengewicht eine bevorzugte Rolle spielen. Es ist aber O. Mügge gewiß beizupflichten, wenn er volle Klarheit der Verhältnisse vermißt und bekundet, daß sich auch Ausnahmen von der Regel zeigen, so das häufige Vorkommen von Kalkspat (Marmor) mit  $G = 2,7$  anstatt des von Aragonit ( $G = 2,9$ ). Eine Erklärung für diese Abweichung ließe sich im Hinblick auf die erhöhte Temperatur bei der Metamorphose finden, die der Bildung von Kalkspat günstig ist.

Tiefenstufen der Regionalmetamorphosen.

Die Art der sich neu bildenden Mineralien wird von der Stärke der hier wesentlich in Betracht kommenden sich oft entgegenwirkenden Ursachen, der Höhe der Temperatur und des Druckes, abhängen, so daß gewisse Tiefenstufen sich herausheben werden. In der Tat hat F. Becke eine untere und obere Stufe der Regionalmetamorphose unterscheiden können. In der ersten ist die Bildung hydroxylreicher Mineralien ausgeschlossen, in der oberen tritt der Temperatureinfluß mehr zurück, und es konnten hier auch wasserhaltige Stoffe wie Chlorit entstehen. U. Grubenmann gliedert drei Stufen voneinander.

Dasselbe Gestein wird nach ihm, den wechselnden Bedingungen der Tiefenlage entsprechend, zu einem dreifach verschiedenen Erzeugnis werden je nach der Teufe, in der es seine Wandlung erfährt. Ein Diabas mag sich in den höheren Horizonten durch Chloritisierung des Augits und Epidotisierung seines Feldspats zu einem Epidotchloritschiefer verändern, in der mittleren Zone durch Umwandlung des Augits in Hornblende und teilweises Bestehenbleiben des Plagioklas zu einem Plagioklasamphibolit verwandeln, in der tieferen Region ist der Augit beständig, Granat bildet sich neu, so daß sich ein Eklogit entwickelt.

Anhangsweise sei noch einer Metamorphose gedacht, die zuerst der Verfasser erwoh und die Svante Arrhenius bei den Kalisalzlagern Deutschlands voraussetzt. Auch diese, einst im Lichte der Dyassonne aus einem Salzsumpfe abgeschiedenen, oft wasserhaltigen Mineralien sind durch Überlagerung in tiefere also heißere Zonen der Erdkruste gerückt. Es ist daher nicht unmöglich, daß mancherlei chemische Änderungen nachträglich im Salzbestande vor sich gingen, daß gewisse Salze verschwanden und neue entstanden, insbesondere auch, daß die sedimentäre Lagenstruktur zufolge des wäßrigen Erweichens und des Zusammensackens der Massen sich verwischte.

Metamorphose  
der Salzlager.

#### Beziehungen zwischen dem chemischen und dem physikalischen sowie geometrischen Wesen der Kristalle.

Die Auffassung, jeder Stoff sei durch eine ihm zugehörige kristallographische Form gekennzeichnet, soweit nicht das isometrische System mit seiner Einheitlichkeit der Winkelverhältnisse in Betracht komme, ist mit R. J. Haüy zu Grabe getragen. Die großen Entdeckungen F. E. Mitscherlichs (1794—1863) lenkten die Ausblicke weit über diesen Vorstellungskreis hinaus. Und immer noch sind die von dem berühmten Forscher in den ersten Jahren seiner wissenschaftlichen Betätigung aufgestellten Thesen über Polymorphismus und Isomorphismus die Grundlagen von Erwägungen über die Verknüpfung der chemischen Verhältnisse mit den physikalischen und geometrischen Eigenschaften der kristallisierten Materie.

I. Polymorphismus. Die Lehre von der Polymorphie knüpft an die überraschende Erkenntnis M. H. Klaproths (1788) an, daß der orthotrimetrische Aragonit und der rhomboedrisch-hemiedrische Kalkspat derselben chemischen Art, nämlich Calciumkarbonat seien. Haüys Meinung darüber war: „Si c'était là le dernier mot de la chimie, il foudrait en conclure que la difference d'environ  $11\frac{1}{2}^{\circ}$ , qui existe entre les angles primitifs des deux substances, est un effet sans cause, ce que la saine raison désavoue“. Er hoffte, daß doch noch chemische Verschiedenheiten der beiden Substanzen gefunden würden. In der Tat schien die Erklärung durch den Befund Stromeyers (1813), daß Aragonit auch Strontiumkarbonat enthalte, gegeben zu sein; das Strontiumsalz sollte eine so große Kristallisationskraft besitzen, daß es auch die mit ihm verbundenen großen

Aragonit und  
Kalkspat sowie  
andere Beispiele.