

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

### Achat-Probleme.

Von **Raphael Ed. Liesegang.**

(Neurologisches Institut, Direktor L. EDINGER, Frankfurt a. M.)

Eine Theorie der Achat-Entstehung war versucht worden auf Grund der Tatsache, daß sich die in Gallerten neu bildenden festen Körper sehr häufig nicht in gleichmäßiger Verteilung, sondern in regelmäßigen Schichten ablagern. Die Struktur, welche z. B. entsteht, wenn man ein Stück Gelatinegallerte, welche Spuren von Kaliumbichromat enthält, in eine Silbernitratlösung wirft, sieht nämlich derjenigen eines Achats täuschend ähnlich. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Blasenräume des Melaphyrs mit einem Kieselsäuregel ausgefüllt worden seien und daß in letzteres Bestandteile des Melaphyrs, namentlich Eisensalze eindiffundiert seien<sup>1</sup>.

Einige speziellere Fragen warten noch auf die Beantwortung. Und einige weniger einfach gebaute Achate bedürfen noch besonderer Erklärungen.

Welcher Art ist das Kieselsäuregel? CORNU und LEITMEIER<sup>2</sup> haben auch den Opal als Gel bezeichnet. Eine ganze Reihe von Tatsachen, von welchen weiter unten gesprochen werden soll, weisen darauf hin, daß bei der Entstehung von sehr vielen Achaten das Gel nicht in dieser festen Form gewesen sein kann. Es war ganz erheblich wasserreicher. Es gibt natürlich ganz allmähliche Übergänge von der am stärksten wasserbindenden Kieselsäure, d. h. ihrer wirklichen Lösung über die verschiedenen Pseudolösungen, d. h. die Sole von verschiedenem Dispersitätsgrad herüber zu den formbaren Gelen, dann zum Opal und den deutlich erkennbaren Kristallformen. Je mehr von den Kieselsäuremolekülen sich zusammenlegen, desto kleiner wird die Gesamtoberfläche der Teilchen, desto geringer wird die Menge des darauf absorbierten Wassers. Alle diese Formen spielen in der Geologie eine Rolle: Gelöstes Alkalisilikat und Kieselsäuresol durchtränkt allmählich das Gestein und erfüllt dessen Hohlräume mit Kieselsäure. Die Anreicherung in den letzteren hängt mit dem Übergang in den Gelzustand zusammen. SPEZIA<sup>3</sup> hat auf das natürliche Vorkommen eines für

<sup>1</sup> Dies. Centralbl. 1910. p. 593.

<sup>2</sup> Kolloid-Zeitschr. 4. p. 17, 91. (1909.)

<sup>3</sup> Atti Accad. Torino. 34. p. 705. (1899.)

die Achat-Hypothese besonders interessanten, noch formbaren Gels hingewiesen: Im Gneis des Simplontunnels fand sich eine 10 cm breite Spalte, die mit weißer, nasser, gelatinöser Kieselsäure gefüllt war. Die Versuche von PAPPADÁ und SADOWSKI<sup>1</sup> haben erwiesen, daß das Festerwerden eines Kieselsäuregels z. B. durch Elektrolyten ganz allmählich erfolgen kann.

Damit ein solches, zuerst homogenes Gel geschichtet werde, ist es durchaus nicht unbedingt erforderlich, daß ein Eisensalz darin gefällt werde. Auch bei reinen Austrocknungsvorgängen können, wie ich inzwischen beobachtete<sup>2</sup>, in einem Gel Schichtungen entstehen. Da aber einerseits die letzteren auf analoge Übersättigungserscheinungen zurückzuführen sind, und da andererseits die Verhältnisse bei der Eisensalzwirkung infolge der Färbungen auffälliger sind, möge sich die Betrachtung diesen nochmals zuwenden.

Die Ablagerung des Eisenpigments in Schichten deutet mit vollkommener Sicherheit darauf hin, daß das Eisensalz diffusibel gewesen sein muß. (Im Gegensatz dazu hatte die frühere Theorie der Achatentstehung durch Sedimentierung mit einer ungelösten Eisenverbindung rechnen müssen.) Der Melaphyr ist eisenoxydhaltig. Stammt das Achateisen hierher, wie es für viele Fälle höchst wahrscheinlich ist, so muß man ein Aktiviertwerden, ein intermediäres Gelöstwerden des Eisenoxyds annehmen. Es ist allerdings auch möglich, daß das Gestein zuerst ziemlich eisenfrei war und daß erst nachträglich eine Durchtränkung mit einem Eisenoxyd- oder auch primär mit einem Eisenoxydsalz stattfand. Selbst die Möglichkeit ist in einzelnen Fällen vorhanden, daß ein eisenhaltiges Kieselsäuregel die Hohlräume des basischen Gesteins ausfüllte und daß nun die Eisensalzdifusion nicht zentrifugal, sondern zentrifugal verlief. Denn auch bei den Nachahmungen mit Gelatine und Chromatsilber ist es im Prinzip gleichgültig, ob das Silbernitrat in eine Chromatgallerte oder ob eine Kaliumbichromatlösung in eine silbernitratthaltige Gallerte eindringt. Die Eisenfreiheit des Innersten bei vielen Achaten spricht absolut nicht gegen einen ursprünglichen homogenen Gehalt an Eisen. Denn indem das in der Gallerte enthaltene Salz dem von außen eindringenden Fällungsmittel entgegen wandert, wird das Gallertzentrum immer mehr davon befreit. Auch eine andere Schwierigkeit ist nicht so groß, wie sie zuerst scheint: daß nämlich die Kieselsäure trotz eines Eisengehalts zur Zeit ihrer Wanderung genügend große Beweglichkeit gehabt haben mußte. Es braucht sich ja damals durchaus nicht um gelöstes Eisen-, speziell um ein Eisenoxydsalz gehandelt

<sup>1</sup> Kolloid-Zeitschr. 6. p. 292. (1910.)

<sup>2</sup> Gedenkboek aangeb. an VAN BEMMELN. 33. (1910.) — Zeitschr. physik. Chem. 75. p. 373. (1910.)

zu haben. Letzteres würde allerdings durch Gelatinierung oder Ausflockung das Hineingelangen der Kieselsäure in torfreie Hohlräume gehindert haben. Nimmt man dagegen die Eisenverbindung für jene Zeit als kolloid an, so kann man sogar umgekehrt von ihr erwarten, daß sie eine höhere Konzentration des Kieselsäure-sols möglich machte. Gerade ein spurenweiser Gehalt an kolloidem Eisenoxyd wird es ermöglicht haben, daß ZSIGMONDY<sup>1</sup> die Konzentration seiner kolloiden Kieselsäurelösungen auf 12 % steigern konnte, während es JORDIS nicht gelungen war, über 2 % zu kommen. Wahrscheinlich hatte bei den Versuchen des letzteren dies Schuttkolloid gefehlt. — Voraussetzung für die Schichtenbildung ist es aber dann, daß das Eisensalz später im Gel einmal intermediär gelöst werde. — In der Mehrzahl der Fälle wird aber das Eisensalz zentripetal eindringen: Von außen in ein solches weißes, eisenfreies Kieselsäuregel, wie es SPEZIA beschrieb.

Damit ein von außen in ein Kieselsäuregel eindiffundierendes Eisensalz in diesem in geschichteter Form sich niederschlägt, ist es notwendig, daß auch der diese Fällung herbeiführende Körper in dieser Gallerte diffusibel sei. Wahrscheinlich wird diese Reaktion herbeigeführt durch Vermittlung eines Kalium- oder auch Natriumsilikatgehalts des Kieselsäuregels. Hat letzteres seine Herkunft aus verwitterten Feldspaten, so fordert dieser Punkt keine weiteren Untersuchungen. Aber auch dann, wenn andere Herkunftsarten in Betracht kommen, wird man sich die natürlichen Sole und Gele nicht als so chemisch rein vorzustellen haben, wie sie der Chemiker bei Laboratoriumsversuchen (meist vergeblich) herzustellen sucht. Meistens werden wir es mit Mischungen, Durchtränkungen, Adsorptionen der Gele, der Sole, der wahren Lösungen der Kieselsäure und der Lösungen von Alkalisilikaten zu tun haben. Die in manchen Achaten eingeschlossenen Kalkspatkristalle deuten außerdem darauf hin, daß das Gel oft auch Kalksalze enthielt.

Daß der rein chemische Teil dieser Reaktion nicht so leicht zu berechnen sei, geht aus den Untersuchungen von JORDIS und seinen Schülern<sup>2</sup> hervor, welche schon die Umsetzung zwischen Eisensalz- und Natriumsilikatlösungen außerordentlich kompliziert und den bisherigen Gleichungen nicht entsprechend fanden. Hier kommen außerdem noch die mehr physikalischen Wirkungen der Ausflockung auf die kolloiden Bestandteile hinzu.

Unter den Achaten, bei welchen mit vollkommener Gewißheit das Eisen erst nachträglich von außen in das Kieselsäuregel ein-

<sup>1</sup> Kolloid-Zeitschr. 8. p. 55. (1911.)

<sup>2</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 77. p. 238. (1908.); 81. p. 289. (1910.) — WILH. HENNIS, Dissert. Erlangen. (1906.)

gedrungen war, befand sich einer, der mit wurzelförmigen Gebilden durchzogen war. Das dunkle Material der letzteren wurde bei einer Behandlung des zerschlagenen Steins mit Wasser lehmartig. Konzentrisch um diese, einige Millimeter dicken, runden Gänge war das eigentliche Achatmaterial mehrere Zentimeter weit geschichtet. Um Sprünge handelte es sich hier auf keinen Fall. Vielmehr war der Eindruck vollkommen der, als sei ein schlammförmiges, eisenhaltiges Material in eine nicht allzu konsistente Gallerte eingedrungen. Bei einem Stein von der Festigkeit des Opals wäre dies jedenfalls ausgeschlossen gewesen.

Es braucht sich hierbei nicht um ein bloßes Niedersinken infolge der Schwerkraft gehandelt zu haben. Das Eindringen konnte auch ein mehr aktives gewesen sein, bedingt durch solche osmotische Phänomene, welche auch die TRAUBE'schen Gebilde zustande kommen lassen und welche von GRABER<sup>1</sup> z. B. zur Erklärung der Blitzröhren herbeigezogen worden sind.

Besonders an solchen Objekten zeigt sich wieder die Notwendigkeit, daß man die Achate als Ganzes und mit ihrer Umgebung betrachten muß, wenn man ihre Entstehung verstehen will. Die vielfach geübte ausschließliche Beschreibung von Dünnschliffen hat gerade hier nur dann Wert, wenn immer daran gedacht wird, daß die Steine nicht zwei-, sondern dreidimensional sind.

Man kann im Sinne GRABER's die TRAUBE'schen Experimente mit künstlichen mineralischen Zellen mit Nutzen auch noch zu anderen petrographischen Erklärungen herbeiziehen.

Entständen die Achate immer nur durch ein einfaches Hineindiffundieren einer niederschlagbildenden Lösung in ein zuerst homogenes Gel, so müßten ihre Querschnitte in bezug auf die Schichtungsanordnung wenigstens einigermaßen symmetrisch sein. Aber häufig sieht man einen Achat, der nach diesem Prinzip normal gebaut wäre, mehr oder weniger umhüllt von einem anderen Achat, der für sich diese vollkommene Ausbildung nicht zeigt. Es war gesagt worden, daß der normale Achat von außen nach innen geworden (nicht gewachsen!) sei: daß die Quarzkristalle, welche sein Innerstes etwa birgt, später entstanden seien als die peripheren Schichtungen. Wie kann sich nun aber außerhalb dieser Schichtungszone abermals Quarz befinden, der dann auf der anderen Seite abermals von geschichtetem umgeben ist?

Das Kieselsänregel war ursprünglich wasserreicher als der fertige Achat. Als sehr natürliche Folge der durch verschiedene Ursachen bedingten Wasserverarmung kann man eine Verkleinerung der äußeren Dimensionen des Gels erwarten. Tatsächlich tritt diese in einer Anzahl von Fällen, aber durchaus nicht regel-

<sup>1</sup> N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXV. p. 487. (1908.)

mäßig, ein. In diesem Stadium sieht das zum Achat werdende Gel wie eine TRAUBE'sche Zelle aus, mit dem Unterschied nur, daß dies Gebilde nicht durch osmotische Wasseraufnahme wuchs, sondern durch Wasserabgabe schrumpfte. Die Ursache der Wasserbewegung ist auch hier zum Teil, aber nicht ganz, osmotisch bedingt. Wie beim Eisenbaum GLAUBER's und anderen Metallsalzvegetationen der alten Mineralogen entzieht das Eisensalz bei seiner Reaktion mit Silikat Wasser aus dem Gel.

Ein Teil des Hohlraums ist bei diesem Vorgang, den der Botaniker als Plasmolyse bezeichnen würde, frei von Kieselsäure geworden. Dieser Raum füllt sich nun wieder mit neuer Kieselsäure, sei es durch eine ganz allmähliche Infiltration, sei es durch raschen Zufluß durch die offenen Bahnen der sogen. Zuflußkanäle, deren Existenz bisher nur als unnötig angenommen, aber nicht grundsätzlich gelehnet worden war. Aus diesem neuen Gel entsteht ein neuer Achat. Die Gewißheit, daß er jünger ist als der erstgenannte, dürfte einmal Bedeutung bekommen, wenn von den Geochronisten gewisse Mnemostrukturen der Achate zu Zeitmessungen benutzt werden.

Die petrifizierte TRAUBE-Zelle des erstgebildeten Achats ist begrenzt von einer Haut, der man deutlich die Runzeln des Geschrumpftseins ansieht. Mißt man deren Dimensionen nach, so findet man, daß sie annähernd übereinstimmen mit der Grenzfläche des Hohlraums, welcher ursprünglich von dem Gel ganz erfüllt war. Hier und dort ist die Haut am äußeren Gestein länger hängen geblieben und auch dies wird weiterer Anlaß dafür, daß das geschrumpfte Gel immer mehr von der ursprünglichen Gestalt abweicht. Oft ist das Füllmaterial eines Zuflußkanals, der ursprünglich einmal den Gasen des Melaphyrs zur Entweichung gedient hatte, zu einem geschrumpften Schlauch geworden, an dem die Gelzelle hängt.

In zweiten Kieselsäuregel beginnt dort, wo es direkt mit dem Melaphyr in Berührung kommt, die Achatbildung von neuem: Eisensalz diffundiert ein und schafft wieder konzentrische Schichtungen. Aber an jenen Stellen, wo der erste Achat den Kontakt mit dem Gestein hindert, gibt es einen Schatten in bezug auf die Eisendiffusion. Auf dieser Seite fehlen die Schichtungen. Es bilden sich hier event. wieder Quarzkristalle aus, die nun als allerjüngstes Erzeugnis neben dem allerältesten liegen.

Die Annahme eines doppelten, event. auch noch häufigeren Zuflusses darf als eine Konzession an die alte Theorie angesehen werden, wenn dabei nicht vergessen wird, daß sich die später hinzutretende Kieselsäure nicht innen, sondern außen ablagert.

Die Entwässerung des Kieselsäuregels ist durchaus nicht nur durch osmotische Vorgänge bedingt. Nur der Vereinfachung wegen

war im vorigen der Blick hauptsächlich auf das gerichtet worden, was Beziehungen zu den TRAUBE'schen Experimenten hat. Es sei noch hinzugefügt, daß trotz des hohen Kieselsäuregehalts der osmotische Druck in der Gallerte ein geringer sein konnte. Denn der größte Teil ist in nicht gelöster Form vorhanden. Was davon osmotisch wirksam sein wird und was sich an den chemischen Umsetzungen beteiligen wird, ist in der Hauptsache ihr Gehalt an Wasserglas.

An der Wasserbindung und Wasserabgabe ist jedoch auch der ungelöste Teil der Kieselsäure in sehr hohem Grad beteiligt. Besonders VAN BEMMELEN<sup>1</sup> hat auf die Bedeutung der Adsorption hierbei hingewiesen. Gerade bei den in der Natur vorkommenden, nicht chemisch gereinigten Solen und Gelen der Kieselsäure und vieler anderer Körper wird man sogar oft einen Widerstreit finden zwischen der Hydrophilie und Hydrophobie, welche einerseits durch Osmotisches, andererseits durch Adsorptionsverhältnisse herbeigeführt werden.

Die letzteren und mit ihnen die nahe verwandten, aus gewisser Perspektive gesehen sogar identischen Quellungs- und Schrumpfungserscheinungen haben in letzter Zeit durch die Arbeiten von M. H. FISCHER<sup>2</sup> eine außerordentliche Bedeutung für die von den biologischen Wissenschaften behandelten Kolloide erhalten. Was hier von ihnen gesagt wird, ist nur eine Übertragung dieser Vorstellungen auf das mineralogische Gebiet.

Im Kieselsäuresol und seinem formbaren Gel ist jedes der Kieselsäureteilchen umhüllt von einer gewissen Wassermenge, welche durch Adsorption festgehalten wird. Treten solche Teilchen zusammen, so wird ihre adsorbierende Oberfläche verkleinert und Wasser kann frei werden. Ein solcher Zusammentritt kann aus verschiedenen Gründen erfolgen. Bisher ist nur derjenige erwähnt worden, welcher in Beziehung zu der Kolloidauflöschung durch Elektrolyte steht. Hierher gehört u. a. ein Teil der Eisensalzwirkung.

Ein anderer Grund ist die Entstehung von Kristallen, oder vorsichtiger gesagt: von größeren Kristallen. — Auch hierbei braucht man gar nicht zu der an sich durchaus erlaubten Annahme zu greifen, daß die Menge des Gelösten im Gel sich vermindere. Die Bildung größerer Kristalle äußert vielmehr allein darin schon eine Wirkung auf die Wasserbindung, daß beim Übergang von vielen kleinen Teilen in wenige große die aktive Oberfläche stark verkleinert wird.

Bei wahren Lösungen ist ja allerdings der Wasserverlust das Primäre und die Kristallisation das dadurch Bedingte. So-

<sup>1</sup> Zeitschr. anorgan. Chem. **59**. p. 226. (1908.)

<sup>2</sup> „Das Oedem“. (Dresden 1910.)

bald man aber mit Solen und Gelen zu tun hat, verschieben sich zuweilen die Verhältnisse so, daß das Wachsen von wenigen Teilen auf Kosten von vielen das Primäre wird und die Wasserabgabe das Sekundäre. Dadurch wird z. B. auch die von WÖBLING<sup>1</sup> und STREMMER<sup>2</sup> beschriebene, scheinbar paradoxe Erscheinung erklärlich, daß Eisenoxydgele trotz Wasserüberflusses selbst durch so schwache Elektrolyte wie Kohlensäure entwässert werden können. Die rein osmotische Theorie würde hier genau so wie bei vielen biologischen Phänomenen vollkommen versagen.

Man darf sich nun nicht vorstellen, daß jedem Wasserverlust eine entsprechende Verkleinerung des äußeren Umfanges des Gels parallel gehe. Solches ist nur so lange möglich, wie das Gel noch hinreichend plastisch ist. Hat sich aber einmal an der Peripherie eine widerstandsfähige Lage gebildet, so treten Innenschrumpfungen an Stelle jener äußerlich sichtbaren Volumverminderung.

Am auffälligsten äußert sich dies dort, wo das Gel am längsten weich geblieben war: durch die hohlen Kerne, welche viele Achate innerhalb der Quarzzone besitzen. — Dort fehlt also dann vollkommen jenes Moment, welches DOELTER<sup>3</sup> als begünstigend für den Übergang des Opals in den raumbegnüglicheren Quarz bezeichnet hat: der Druck.

Aber auch in jeder Chalcedonlage des geschichteten Teils äußert sich die Innenschrumpfung. Auf ihr beruht die Aufnahmefähigkeit vieler fertiger Achate für Farbstoffe.

Manchmal sieht man, daß diese Porosität nach der Mitte zu wächst: daß der angeschliffene Achat sich innen gut anfärbt, dagegen außen fast gar nicht. Die Materie hatte sich etwas zentrifugal konzentriert. Es ist die gleiche Ursache, welche auch das so paradox erscheinende Phänomen veranlaßt, daß sich die Stäbe von geschmolzenem Höllestein beim Einwerfen in Wasser im Innern oft rascher lösen als außen, so daß also Röhren entstehen.

Eine Auslaugung des Opals, wie es ROSENBUSCH<sup>4</sup> meint, braucht man also zur Erklärung der Porosität von Chalcedonen nicht herbeizuziehen.

Die gröberen Quarzkristalle, welche sich außerhalb der geschichteten Zonen befinden, müssen sich später als diese gebildet haben. Denn derartige Kristalle wandeln sich nicht mehr in jenes Feingeschichtete um.

<sup>1</sup> Glückauf 1909, 1.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. prakt. Geol. 18. p. 18. (1910.)

<sup>3</sup> TSCHERMAK's Mitt. 25. p. 79. (1906.)

<sup>4</sup> „Physiographie“. (1905.)

BRAUNS und seine Schüler<sup>1</sup> betonen mit Recht, daß jene Chalcedonkristalle der geschichteten Zonen, welche oft bis zu zehn der wechselnden pigmentierten und nichtpigmentierten Banden radiär durchsetzen, sich später gebildet haben müssen als diese Schichtungen. Diese Deutung wird übrigens auch für jede andere Achattheorie ihre Gültigkeit behalten. — Daß sich ein hauptsächlich in einer Richtung wachsender Kristall durch verschiedene Lagen durcharbeitet, ist an sich nicht erstaunlicher als das Durchlaufen eines Sprungs.

Die Bildung der größeren Kristalle aus amorphem oder mikrokristallinem Material ist, wenn wie hier ein Schmelzfluß ausgeschlossen ist, nur möglich durch intermediäre Lösung. Selbstverständlich braucht nicht die ganze Masse auf einmal gelöst zu sein, sondern es genügt bei diesem Wachsen einiger bevorzugter Teile auf Kosten der anderen eine außerordentlich geringe Menge von Lösemittel. So sah ich z. B. bei Gegenwart von Spuren Chlornatrium und Feuchtigkeit das schwerlösliche Chlorsilber, welches in einer Schicht von festem Kollodion emulsionsförmig verteilt war, in einigen Wochen hinauswandern und sich außen in sehr grobkörniger Form ablagern<sup>2</sup>. Als intermediäres Lösemittel der Kieselsäure, das hier in quantitativer Beziehung die Leistungsfähigkeit eines Katalysators annimmt, genügt eine Spur Wasserglas. Mit solchem hat ja auch SPEZIA tatsächlich bei Laboratoriumsversuchen Opal in Quarzit überführen können<sup>3</sup>. Beim Rechnen mit längeren Zeiten genügt sogar Wasser. Zeitweise leichte Temperatursteigerungen, die aus andern Gründen nicht unwahrscheinlich sind, würden den Prozeß noch befördern. Jedenfalls braucht man nicht an eine solche unvermittelte Umwandlung von kolloidem Kieselsäureanhydrid in Quarz zu denken, wie es DAUBRÉE<sup>4</sup>, KÖNIGSBERGER und MÜLLER<sup>5</sup> tun. Anderseits braucht man nicht mit KALKOWSKY<sup>6</sup> das Wesentliche der Kristallisation in einem bloßen Ausstoßen von Wassermolekeln zu erblicken.

Mit Fleiß wurde bisher der Ausdruck „amorph“ vermieden. Als Ganzes ist natürlich der Opal amorph. Aber es ist die Frage, ob man berechtigt ist, so großzügig vorzugehen. Wie in die Weltanschauung des Physikers drängt sich auch hier Platz fordernd der Begriff der Relativität. Besonders DOELTER<sup>7</sup> hat darauf hingewiesen, wie subjektiv, wie abhängig von dem jeweiligen

<sup>1</sup> H. HEIN, „Unters. über faserige Kieselsäuren“. Dissert. (Kiel 1907.)

<sup>2</sup> Kolloid-Zeitschr. 4. p. 62, (1909.)

<sup>3</sup> Att. Accad. Torino 38. (1902.)

<sup>4</sup> Ann. des min. V. 12. p. 295, (1857.)

<sup>5</sup> Dies. Centralbl. 1906. p. 339, 353.

<sup>6</sup> Abh. d. nat. Ges. Isis (Dresden), 1901. p. 75.

<sup>7</sup> Kolloid-Zeitschr. 7. p. 92. (1910.)

Stand der Untersuchungstechnik die diesbezüglichen Klassifikationen seien.

Die vielfach gebräuchliche Identifizierung von kolloid und amorph ist jedenfalls ganz unberechtigt. Man kann sich mit v. WEIMARN sehr wohl vorstellen, daß das, was einen kolloiden Körper zusammensetzt, kristallin sei. Daß z. B. eine Bewegung der Flüssigkeit nicht wie bei den LEHMANN'schen flüssigen Kristallen diesen etwaigen Kristallcharakter der Teilchen eines Kieselsäure-sols erkennen läßt, kann dadurch bedingt sein, daß ihnen jene flache Form fehlt, welche z. B. bei der Fischschuppenessenz und bei den suspendierten Elementen des Tigerauges sich im Seidenglanz äußert. Oder jedes Teilchen dieser Sole ist kein einfacher Kristall, sondern ein Aggregat von solchen, so daß man das Sol schließlich als disperses Gel bezeichnen könnte, bei dem jedes Gelteilchen amikrokrystallin ist.

Ist auch das Gel des Opals in diesem Sinn amikrokrystallin, so handelt es sich bei dem, was man bisher als Kristallinischwerden bezeichnete, nur um ein Größerwerden von einigen irgendwie bevorzugten Individuen. OSTWALD hat auf die Tendenz des Wachsens der größeren Kristalle auf Kosten der benachbarten kleineren hingewiesen. Aber neben dieser Disponierung durch die Größe können noch allerlei andere Momente eine Rolle spielen, die zuerst einen minimalen Vorsprung gewähren<sup>1</sup>, der dann allmählich immer größer wird. Zu diesen gehört auch das Freisein oder Umgebensein der Kieselsäure von Schutzkolloiden, besonders von solchen des Eisenoxyds.

Auf die zwei Arten der Entstehung größerer Kieselsäuremolekülkomplexe haben die Schutzkolloide zwar ähnlichen, aber doch nicht ganz gleichen Einfluß. Die Agglutination, d. h. das Zusammentreten zweier fertiger Molekülkomplexe kann durch sie ganz verhindert werden; auf eine infolge intermediärer Lösung erfolgende Kristallisation jenes Überschusses von Kieselsäure, welcher nicht vom Ferridgel durch Adsorption oder feste Lösung gebunden ist, wirkt dieses Schutzkolloid dagegen nur verzögernd.

So ist der Membranogel-Charakter der pigmentierten Lage des Achats häufig noch vollkommen erhalten, wenn die nichtpigmentierten Lagen schon deutlich kristallin geworden sind. In einems späteren Stadium erstrecken sich aber die sichtbaren Chalcedonkristalle, wie es HEIN<sup>2</sup> zeigte, auch in die pigmentierten Lagen hinein.

Manche Achate aus Uruguay zeigen Stellen, für welche eine Deutung durch Diffusions-schichtung nicht gut zutreffen kann: Die

<sup>1</sup> Centralbl. f. Physiol. 24. No. 12. (1910.)

<sup>2</sup> H. HEIN, „Unters. über faserige Kieselsäuren“. Dissert. (Kiel 1907.) N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXV. 1908. p. 182.

untere Hälfte besteht aus wagerechtlaufenden Lagen. Die obere Hälfte zeigt dagegen die normale konzentrische Achatstruktur.

Nun entsteht ja durch Diffusionsschichtung auch der oft mehr oder weniger gerade Linien aufweisende Bandachat. Aber im Gegensatz dazu gibt das Milieu hier keine Berechtigung zur Anwendung der gleichen Erklärung. Oder man müßte an die Möglichkeit denken, daß zuerst der Hohlraum nur zur Hälfte angefüllt war von einem Kieselsäuregel mit oben glatter Oberfläche, und daß eine darüber geflossene Eisensalzlösung dann die Schichtungen hervorgebracht habe.

Aber diese Schichtungen weisen gewöhnlich einen etwas anderen Charakter auf als die durch Diffusion entstandenen. Sie sind weniger scharf und laufen nicht mit gleicher Regelmäßigkeit durch. Sie machen mehr den Eindruck einer Entstehung durch Sedimentation.

Wenn eine solche zustande kommen konnte, durfte die Kieselsäure noch nicht im Gelzustand sein. Als Vorstufe des Gels muß aber ja doch eine Lösung oder ein Sol angenommen werden. Diffundierten in das Sol allmählich das Eisensalz oder eins der anderen Fällungsmittel ein, so konnten aus den gleichen Ursachen, welche beim Gel die rhythmischen Ablagerungen veranlassen, auch hier solche durch Sedimentation entstehen. Später hat sich der Raum über diesem Sediment mit Kieselsäuregel ausgefüllt und dort hat sich dann ein Diffusionsachat ausgebildet.

Nun scheint es gerade hier zunächst viel näher zu liegen, daß man zu der alten Theorie zurückgriff und einfach einen rhythmischen Zufluß des Kieselsäurematerials annähme. Ursachen für einen solchen Rhythmus gibt es ja genug: Geysire, die durch die Jahreszeiten veränderte Beweglichkeit der Flüssigkeiten usw. Daß die andere Theorie genug erkläre, darf hiergegen nicht eingewandt werden; denn die Natur ist nicht nur reich, sondern sie wendet ihren Reichtum auch an und bewirkt auch sonst Ähnliches mit sehr verschiedenen Mitteln. Es ist also nicht jenes von den Naturphilosophen jetzt so viel benützte Prinzip der Sparsamkeit, welches Anlaß zu diesbezüglichen Zweifeln ist. Solche wurden vielmehr ausgelöst durch den Anblick einiger anderer Achate aus Uruguay, bei welchen sich solche horizontale Schichtungen im Allerinnersten befanden. Um diese herum liefen in vollkommen geschlossener Form die normalen konzentrischen Schichtungen.

Bei diesen muß das Gel nachträglich nochmals in den Solzustand übergegangen sein. Hierfür genügt aber unter passenden Vorbedingungen nach den Untersuchungen von JORDIS und HENNIS<sup>1</sup> eine Temperatursteigerung.

---

<sup>1</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 77. p. 238. (1908.) — 81. p. 289 (1910.). — WILH. HENNIS, Dissert. Erlangen (1906.).

Aus dieser abermaligen Verneinung eines rhythmischen Zuflusses des Kieselsäurematerials möge nun aber nicht eine Tendenz herausgelesen werden, die Einflüsse von äußeren Rhythmen überhaupt abzustreiten. Es soll sogar als wahrscheinlich hingestellt sein, daß sich ähnlich wie bei den Otholithen der Fische oft die Wirkungen von äußeren und inneren Rhythmen übereinanderlagern; daß Ungleichmäßigkeiten in der Zufuhr der fallenden Salze, der Wechsel der Temperatur und manches andere auf die Abstände der Diffusionschichtungen von Einfluß sein werden.

### Die Einteilung und Verbreitung der glazialen Ablagerungen in Norddeutschland.

Von K. Olbricht in Lüneburg.

Mit einer Kartenskizze <sup>1</sup>.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit (Die Exarationslandschaft. Geologische Rundschau 1910, p. 59—68) habe ich meine Anschauungen über die Entstehung der eigenartigen Rinnenseen im Hinterlande der baltischen Endmoräne kurz dargelegt und bin zu den Ergebnissen gekommen, daß einmal diese Seen durch glaziale Abtragung entstanden sind unter zugleich einsetzender starker Aufpressung der in ihrer Nachbarschaft vorkommenden diluvialen Schichten, daß außerdem aber diese Umformung wahrscheinlich einem jüngeren Eisvorstoß seine Entstehung verdankt, als demjenigen, der die mächtigen Grundmoränen dieser Gebiete schuf. Diese welligen mit zahlreichen radial angeordneten Rücken und Senken ausgestatteten Landschaften habe ich „Exarationslandschaften“ genannt, im Gegensatz zu dem bisher üblichen nichtsagenden Ausdruck „kuppige Grundmoränenlandschaften“. Diese Exarationslandschaften entstanden also nach meiner Auffassung durch Umformung älterer Grundmoränenlandschaften; mit einer äußeren Ausstattung mit zahlreichen langgestreckten Seen verbindet sich ein stark gestörter Untergrund, dessen Auffaltungen teils senkrecht, meist aber im Sinne der Eisbewegung verlaufen.

Der baltischen Endmoräne, welche diese Landschaften im Süden girlandenartig begrenzt — auf der Karte ist nur ihr ungefährer Lauf angegeben, da die bisherigen Arbeiten zu einer klaren Abgrenzung durchaus noch nicht ausreichen —, sind im Süden ausgedehnte Sandebenen vorgelagert, die sich nach den vorhandenen Angaben weit hinab in die bekannten Urstromtäler ziehen. Die Urstromtäler müssen also schon eingetieft worden sein, bevor sich diese Sande in ihnen ablagern konnten. Dar-

<sup>1</sup> Verkleinert nach meiner größeren Originalkarte im Maßstab 1 : 500 000.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1911

Band/Volume: [1911](#)

Autor(en)/Author(s): Liesegang [Liesgang] Raphael Eduard

Artikel/Article: [Achat-Probleme. 497-507](#)