

## Original-Mitteilungen an die Redaktion.

### Die natürlichen Eisenoxyhydrate.

Von **Karl Willmann** aus Freiburg i. B.

In der Reihe der natürlichen Eisenoxyhydrate herrscht eine große Verwirrung, die in erster Linie dadurch hervorgerufen wurde, daß kristalloide und kolloidale Körper nicht auseinandergehalten worden sind. Man bezeichnet im allgemeinen die Eisenhydroxyde, ganz ohne Rücksicht auf ihren molekularen Zustand, nur von den Ergebnissen der Analyse ausgehend, mit bestimmten Namen, von denen jeder sowohl auf die kristallinische, wie auf die amorphe Modifikation angewendet wird. Dazu kommt noch, wie dies bei wenig charakteristisch ausgebildeten Mineralien sehr häufig der Fall ist, daß eine und dieselbe Substanz eine große Anzahl von Namen erhielt, je nach dem äußeren Aussehen. Die genauen optischen Untersuchungen der Eisenhydroxyde, vor allem jene von PELIKAN<sup>1</sup> und LACROIX<sup>2</sup>, zeigen zur Genüge, daß auch unter den kristalloiden Bildungen dieser Art mehrere optisch verschiedene Formen vorhanden sind, ja daß selbst eine und dieselbe chemische Substanz in verschiedenen kristallinen Formen auftreten kann, daß es sich also in einigen Fällen zweifellos um dimorphe Ausbildung handelt. Da nun auch noch die Namen der einen kristalloiden Ausbildungsform hin und wieder auf die gleich zusammengesetzte andere übertragen und gleichzeitig für Kolloide von ähnlicher Zusammensetzung gebraucht wurden, so ist die Nomenklatur dieser Mineralien sehr schwierig geworden.

An erster Stelle seien hier die Gele besprochen. Es sind dies dichte, teils kompakte, teils mehr lockere Massen von charakteristischer Braunfärbung, die auch bei sehr starker Vergrößerung meist keine Spur von Doppelbrechung zeigen. Das sind Hydroxyde von sehr wechselndem Wassergehalt; die Analysen ergeben alle Abstufungen zwischen etwa 5—25%. Es gibt unter diesen Kolloiden naturgemäß auch solche, die in ihrer chemischen Zu-

<sup>1</sup> PELIKAN, TSCHERM. Mitt. XIV. 1. 1895.

<sup>2</sup> LACROIX, Les minéraux de France. 1901. 3. 361. — Außerdem hatte Prof. BRAUNS mich nach Abschluß der Arbeit noch auf einige neuere Arbeiten hingewiesen, aber leider war es mir nicht mehr möglich, in diese Einsicht zu nehmen; es sind dies: POSNJAK u. MERVIN, Die hydrat. Ferrioxyde. Am. Journ. Sci. (4) 47, 311. 1919. — Ref. Chem. Centralbl. 91. 1920. 34. — Referat für das N. Jahrb. liegt als Manuskript bereits vor.

sammensetzung annähernd mit einer der verschiedenen kristalloiden Formen übereinstimmen, und man hat nun sehr häufig einfach den Namen der kristalloiden Modifikation auf das entsprechend zusammengesetzte Gel übertragen. So bezeichnete v. KOBELL<sup>1</sup> ohne weiteres die Gele mit niedrigem Wassergehalt als Goethit, d. h. mit einem Namen, welcher bis dahin ein kristalloides Eisenhydroxyd der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  bezeichnet hatte. Späterhin nannte CORNU<sup>2</sup> diese Eisenhydroxydgele, die in ihrer Zusammensetzung dem Goethit nahestehen, d. h. wasserärmer sind als die viel gewöhnlicheren Brauneisen, Ehrenwerthit (nach v. E. in Leoben). Betrachtet man die chemischen Verhältnisse der wasserhaltigen Kolloide etwas genauer, so sieht man, daß ihr Wassergehalt stets eine wechselnde Rolle spielt, wie dies beim Opal in gleicher Weise hervortritt. Es scheint daher gerechtfertigt, bei der Namengebung dieser Gele von dem Wassergehalt ganz abzusehen, und wie man als Opal die amorphe Kieselsäure mit sehr verschiedenem Wassergehalt zusammenfaßt, so auch mit dem Namen Brauneisen alle Eisenhydroxydgele mit beliebigem Wassergehalt zu bezeichnen.

Im Gegensatz zu den Gelen stehen die kristalloiden Verbindungen in festem Verhältnis. Unter den zahlreichen möglichen Eisenhydroxyden treten nur einige wenige in der Natur in kristalloider Form auf, vor allem die Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Noch einige andere sind in der Literatur zwar angegeben, aber unsicher, wie z. B. der Hydrohämatit<sup>3</sup>  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , der Gelbeisenstein oder Xanthosiderit<sup>4</sup>, für den die Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  angenommen wird, und der Hydrogoethit<sup>5</sup> mit der aufgestellten Zusammensetzung  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Von diesen ist das erste zweifellos ein Gemenge von Eisenhydroxyden mit Hämatit, der Gelbeisenstein dürfte nach seinen optischen Verhältnissen nicht die für ihn angegebene Formel haben, sondern die Zusammensetzung  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aufweisen, und der Hydrogoethit ist ein seltenes Vorkommen, dessen Selbständigkeit zurzeit von mir nicht nachgeprüft werden konnte.

Von den beiden sicher chemisch unterscheidbaren kristalloiden Eisenhydroxyden tritt nun das oben an erster Stelle erwähnte  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  zweifellos in zwei physikalisch verschiedenen Modifikationen auf, die beide in aufgewachsenen Kristallen von sehr verschiedenem Aussehen, sowie in derben Aggregaten bekannt sind; das andere Eisenhydroxyd  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kennt man ausschließlich in feinkristallinischen Aggregaten; ausgebildete Kristalle sind von

<sup>1</sup> KOBELL, Journ. f. prakt. Chem. 1834. I. 181.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. prakt. Geol. 1909. 82.

<sup>3</sup> Zeitschr. ges. Naturw. 1854. 116. — Ferner: M. BAUER, Württemb. naturw. Jahreshfte. 34. 1877.

<sup>4</sup> HAUSMANN (Min. 1813. 277. 283) u. E. SCHMID (Pogg. Ann. 1851. 84. 498).

<sup>5</sup> Trav. Soc. Nat. St. Pétersb. 1889. 20. 206 u. GROTH's Zeitschr. 20. 185.

ihm überhaupt nicht bekannt. Zahlreiche Vorkommnisse von sog. Brauneisen erscheinen u. d. M. zusammengesetzt aus faserig-strahligen Aggregaten, die in ganz besonders deutlich kristalliner Entwicklung in dem schon makroskopisch deutlich faserigen braunen Glaskopf hervortreten.

Das Eisenhydroxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird in der Literatur schlechtweg als Goethit bezeichnet, ganz ohne Rücksicht auf die oben erwähnte Dimorphie dieser Substanz. Betrachtet man hier die Verhältnisse etwas genauer, so sieht man einestheils lebhaft rubinrot schimmernde dünne durchsichtige Täfelchen, die auf derbem Brauneisenerz aufgewachsen sind, wie sie besonders schön im eisernen Hut von Siegener Lagerstätten und der Grube Eleonore am Dünsberg bei Gießen vorkommen. Diese erhielten zuerst den Namen Rubinglimmer, während sie später von LENZ, GOETHE zu Ehren, als Goethit bezeichnet wurden. Andererseits wieder trifft man dünnadelige Kristalle und radialfaserige, nierenförmige, gelbbraune Aggregate mit samtartiger Oberfläche und seidigem Bruch, die gelegentlich auch in feinnadelige Kristalle ausgehen; sie wurden unter dem Namen Nadeleisenerz oder Samtblende zuerst durch BREITHAUPT aus dem Pöbbramer Erzdistrikt bekannt.

Vergleicht man die beiden Arten von Kristallen, so beobachtet man in deren äußerer Erscheinung sehr wenig, was eine Zusammengehörigkeit derselben wahrscheinlich machen würde. In der von G. ROSE gewählten Aufstellung wird die Tafelfläche der Rubinglimmertäfelchen als (010) angenommen<sup>1</sup>. Die Tafeln sind meist etwas verlängert und die Tafelfläche ist häufig //a gestreift, so daß der Querschnitt der Kristalle lanzettlich wird; sie sind meist so außerordentlich dünn tafelig, daß ihre Randkanten keine irgend befriedigenden Messungen gestatten; doch gibt ROSE an, daß die von ihm als (011) angenommenen Endflächen des Rubinglimmers fast genau denselben Winkel aufweisen wie die entsprechenden am Nadeleisenerz, dessen Nadeln zwar manchmal auch etwas tafelig nach (010) sein können<sup>2</sup>, sich aber gewöhnlich durch sehr gut entwickelte Endflächen auszeichnen. Sonst im übrigen liegen wenig für die Identifizierung brauchbare Beobachtungen vor.

Eine gewisse Ähnlichkeit besteht vielleicht noch in der Spaltbarkeit, indem bei beiden Mineralien die Form (010) in obiger Aufstellung eine Hauptspaltbarkeit ist, doch ist diese viel vollkommener bei Rubinglimmer als beim Nadeleisenerz. Auch nach (100) ist bei beiden eine leichtere Teilbarkeit vorhanden, die beim Nadeleisenerz als wenig vollkommene gewöhnliche Spaltbarkeit erscheint, während sie beim Rubinglimmer als typischer Faserbruch

<sup>1</sup> s. die Abbildung von Rubinglimmer (Goethit) in BAUER'S Lehrbuch der Mineralogie. 1904. p. 562.

<sup>2</sup> s. die Abbildung von Nadeleisenerz in TSCHERMAK'S Lehrbuch der Mineralogie. 8. Aufl. p. 508.

ausgebildet ist, welcher die Biegsamkeit seiner Schuppen bedingt, die in hohem Widerspruch steht zu der äußeren Sprödigkeit der Nadeln des Nadeleisenerzes.

Die Farbe beider Mineralien ist sehr verschieden; typisch rubinrot ins Schwärzliche gehend beim Rubinglimmer und ausgesprochen braun bis lederbraun beim Nadeleisenerz. Wo die beiden Mineralien in kristallinen Aggregaten auftreten, erscheint immer ein mehr rötlicher Ton bei den schuppigen und ein von Rot völlig freier bei den faserigen Ausbildungsformen.

Der größte und deutlichste Unterschied aber ergibt sich bei der Bestimmung der optischen Verhältnisse, während eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei der äußerst feinschuppigen Beschaffenheit des Rubinglimmers zu keinen verwertbaren Resultaten führte. Beim Rubinglimmer geben Spaltblättchen nach (010) den senkrechten Austritt einer negativen Bisektrix eines sehr großen Achsenwinkels, der nicht sicher als spitzer Achsenwinkel anzusehen ist. A.E. ist (100). Eine Dispersion der Achsen ist nicht festzustellen. Pleochroismus und Absorptionsunterschiede sind deutlich. Nach den Bestimmungen von LACROIX ist  $\alpha$  gelbbraun,  $\beta$  orange gelb und  $\gamma$  hellgelb, womit meine Bestimmungen an Pulverpräparaten und Schliften von schönem Material aus der Grube Eleonore und von Nadabula in Ungarn aber nicht übereinstimmen. Ich fand in allen Fällen  $\alpha$  fast gleich  $\beta$  gelborange ins Rötliche und  $\gamma$  etwas dunkler und mehr ins Bräunliche gehend. In den Schliften tritt daher die stärkere Absorption // zu der positiven Hauptzone der leistenförmigen Durchschnitte deutlich hervor.

LACROIX nimmt ferner an, daß dieses schuppige Mineral, das er Lepidokrokit nennt, wasserreicher sei als das nadelige, das bei ihm den Namen Goethit führt. Daß dafür tatsächlich kein Grund vorliegt, beweisen schon die bisher bekannten Analysen der beiden Mineralien; um aber ganz sicher zu gehen, wurden noch zwei weitere Analysen von Rubinglimmer aus der Grube Eleonore im chem. Laboratorium der Universität München ausgeführt; die folgenden Resultate ergaben:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	89,90 %	88,11 %
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	10,77 „	11,97 „
Sa. . . . .	100,67 %	100,08 %

Die Ergebnisse stimmen mit allen bisherigen Analysen sowohl von Rubinglimmer als von Nadeleisenerz vollkommen überein, so daß kein Grund zu obigen Annahmen von LACROIX vorhanden ist.

Die optischen Eigenschaften des Nadeleisenerzes sind von denen des Rubinglimmers vollständig verschieden; auch sein Pleochroismus ist ziemlich schwach in der Richtung der kristallographischen Achse  $\gamma$ , welche der Hauptachse der Kristalle ent-

spricht; die Färbung ist gelborange und deutlich heller als in den dazu senkrechten Richtungen, die etwas gleich und nur etwas bräunlicher gefärbt erscheinen; die stärkste Absorption liegt also im Gegensatz zum Rubinglimmer hier — zur Hauptzone.

In bezug auf die Untersuchungen im konvergenten Licht stimmen meine Resultate wenig mit den bisherigen Angaben von PELIKAN und LACROIX überein. Während PELIKAN beim Nadeleisenerz gekrenzte Achsenebenen für Rot und Blau konstatierte mit  $2Er = 5S^{\circ} 31''$  A.E. (100) und  $2Eg = 67^{\circ} 42'$  resp.  $36^{\circ} 46'$  A.E. (001), fand ich in einer großen Reihe von Präparaten von Vorkommnissen stets gleichmäßig  $2Er$  annähernd  $0^{\circ}$  und konnte in keinem Fall eine davon abweichende Beobachtung machen. Die Achsenebene der übrigen Farben ist (001) mit etwa  $60^{\circ}$  für  $2Egr$  und etwa  $70—75^{\circ}$  für  $2Ebl$ . Daß der A.W. für Rot beim Nadeleisenerz annähernd  $= 0$  ist, beweist übrigens schon die Beobachtung im parallelen polarisierten Licht, in welchem alle auf der vollkommenen Spaltbarkeit liegenden Spaltstückchen lebhaft grüne Interferenzfarben aufweisen, da eben in dieser Fläche die optische Achse für Rot senkrecht austritt und daher für diese Farbe keine Doppelbrechung vorhanden ist; es tritt daher in den Durchschnitten stets die zu Rot komplementäre Farbe auf. Als Material für diese Untersuchungen lagen Pulverpräparate von guter Beschaffenheit von folgenden Fundorten vor: Clifton in Gloucestershire, Lostwithiel in Cornwall, Wolfsinsel in Onegasee, Jackson mine, Negaunee, Michigan, U. S. A.

Ganz damit übereinstimmend war der Befund bei den von H. LAUBMANN untersuchten Pseudomorphosen nach Kalkspat von Pullenreuth im Fichtelgebirge.

Es handelt sich also um eine ganz zweifellose Dimorphie der Substanz  $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$ , und man muß daher die beiden Modifikationen auch gesondert benennen. Die von LACROIX vorgeschlagene Bezeichnung von Lepidokrokit für den Rubinglimmer und von Goethit für das Nadeleisenerz ist historisch völlig unhaltbar, da eben der Name Goethit nicht dem Nadeleisenerz, sondern dem Rubinglimmer gegeben wurde, und der Name Lepidokrokit ursprünglich dichte Aggregate bezeichnet, die fast immer Gemenge sind. Die schuppige Ausbildung ist dagegen als Rubinglimmer oder Goethit zu bezeichnen, während für die nadelige nur die Namen Nadeleisenerz und Samtblende historisch begründet werden können.

Daß auch die Verbindung  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$  in kristallinischer Form vorkommt, erkannte zuerst PELIKAN, der die optischen Eigenschaften eines braunen Glaskopfes von Ouro Preto in Brasilien studierte und sie als abweichend von den Eigenschaften der beiden Modifikationen des Eisenoxyhydrates erkannte. Er bezeichnete diese Form mit dem Namen Limonit, der früher von HAUSMANN

dem Raseneisenerz gegeben worden war. LACROIX bestätigte die Beobachtungen von PELIKAN, welche auch bei den von mir untersuchten Proben in übereinstimmender Weise gemacht wurden.

Wie schon eingangs erwähnt, kennt man den Limonit nirgends in ausgebildeten Kristallen, sondern nur in den feinkristallinen radialstrahligen Fasern, welche die dunklen nierenförmigen bis stalaktitisch aussehenden dunkelbraunen Massen bilden, die man gewöhnlich als braunen Glaskopf bezeichnet.

Im Gegensatz zu dem Rubinglimmer und dem Nadeleisenerz ist der Limonit nur nach einer Richtung parallel zur Hauptzone der Fasern spaltbar. Gerade Auslöschung der Fasern in allen Schnitten weist auf das rhombische Kristallsystem hin. Der Pleochroismus ist deutlich mit etwas stärkerer Absorption senkrecht zur positiven Hauptzone; parallel zu dieser werden die Fasern mit hellgelber Farbe durchsichtig:  $\beta$  gelbbraun und  $\alpha$  orangegeb. Die Achsenebene liegt somit der Hauptzone parallel; der spitze Achsenwinkel ist ziemlich groß und negativ mit starker Dispersion  $\rho > \nu$ , aber lange nicht so stark wie beim Nadeleisenerz. Die Doppelbrechung ferner scheint geringer zu sein als diejenige von Rubinglimmer und Nadeleisenerz; sie kommt derjenigen des Muscovits ungefähr gleich.

Es ist somit nach all dem kein Zweifel, daß das Eisenhydrat  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , welches einen vorwiegenden Bestandteil der meisten Vorkommnisse von braunem Glaskopf bildet, ein durchaus selbständiges, optisch völlig eindeutig charakterisiertes kristalloides Mineral ist, das man dem amorphen Brauneisen gegenüber nach dem Vorgang von PELIKAN am besten als Limonit bezeichnet, und KLOCKMANN<sup>1</sup> ist daher im Unrecht, wenn er die faserigen Formen des braunen Glaskopfes in allen Fällen zum Nadeleisenerz verweist, das wohl unter Umständen ähnlich aussehende Massen bilden kann, optisch aber stets leicht zu unterscheiden ist.

Was endlich den von LACROIX für den Rubinglimmer aufgestellten Namen Lepidokrokit betrifft, so werden mit diesem Namen gewöhnlich schalige Gemenge bezeichnet, die aus Lagen von mehr schuppigem, rötlichem Rubinglimmer und aus mehr braunen, faserigen Bildungen bestehen, die bald zum Nadeleisenerz, bald zum Brauneisenerz gehören.

Vorliegende Abhandlung wurde unter Anleitung meines hochverehrten, nur allzu früh dahingeshiedenen Lehrers Prof. WEINSCHEK angefertigt und kurz vor seinem Heimgang vollendet; sie sei seinem Gedächtnis gewidmet.

München, Petrogr. Seminar der Universität, im April 1921.

<sup>1</sup> KLOCKMANN, Lehrb. d. Min. 1912. Stuttgart. 5. u. 6. Aufl.

# 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: 1921

Band/Volume: [1921](#)

Autor(en)/Author(s): Willmann Karl

Artikel/Article: [Die natürlichen Eisenoxyhydrate. 673-678](#)