Ueber die eisenhaltigen Farbstoffe sedimentärer Erdboden und über den wahrscheinlichen Ursprung der rothen Felsen.

Von

W. Spring in Lüttich.

Vor einigen Jahren hatte ich gemeinsam mit Dr. Lucion Versuche über die Ursache der Deshydratisirung gewisser Gesteine angestellt, um besonders die Frage zu beantworten, ob nicht der osmotische Druck auf die Entwässerung der Hydrate einen Einfluss ausgeübt hat? Nach den Arbeiten von Pfeffer, van't Hoff und anderen Gelehrten soll ja ein aufgelöster Körper das Bestreben innehaben, den Raum des Lösungsmittels zu vergrössern. Demzufolge schien es möglich, dass das Hydratwasser einer Substanz frei werden könnte, sobald der osmotische Druck die Gegenwirkung der Lösung unter eine bestimmte Grenze herabgesetzt hätte.

Um dieses wesentlich zu prüfen, haben wir mit Kupferoxydhydrat sowie mit einigen basischen Kupfersalzen gearbeitet, weil ein Wasserverlust sich bei diesen Körpern leicht durch eine Farbenänderung kennzeichnet[1]. Die Resultate dieser Untersuchungen haben uns veranlasst, folgenden Satz auszusprechen: „Die Gegenwart eines Salzes im Wasser übt auf einen wasserhaltigen Körper eine Wirkung aus, die mit der einer Temperaturerhöhung vergleichbar ist.“ Wir haben es dann als möglich angegeben, dass die durch Eisenoxyd violettroth gefärbten Sedimente sich in Flussmündungen oder in Salzseen abgesetzt hätten, die ockergelben aber ein Niederschlag aus süssen Wässern wären.

[1] W. Spring und M. Lucion, dies. Jahrb. 1895. I. -5-.

Dieser Schluss warf Nebenfragen auf, die natürlich noch beantwortet werden mussten. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die seit 1892 angekündigte Ergänzung darzulegen.

Stellung des Problems.

Die eisenhaltigen Farbstoffe der Bodenarten lassen sich in vier Typen eintheilen: grünblau, ockergelb, weinroth und schwarz. Das Grünblau hat man von vornherein der Gegenwart von Eisenoxydulverbindungen (Chlorite) zugeschrieben; das Ockergelb aber dem Eisenoxydhydrat, das Weinroth dem Eisenoxyd und das Schwarz den Eisenoxydoxydulverbindungen (Magnetit oder Silicate). Bei Mischung jener Farbentypen entstehen alle in der Natur beobachteten Nuancen; man braucht also nur dem Ursprung der typischen Farben nachzugehen, um auch die anderen zu begreifen.

Es lässt sich zuerst die Frage stellen, ob diese vier Eisenverbindungen denselben Ausgangspunkt gehabt haben und, im bejahenden Falle, mit welchen Umständen die Änderung der chemischen Zusammensetzung verbunden war.

Die Schwierigkeit, diese Frage zu lösen, besteht hierin, dass oft, wenn nicht jedesmal, in einem und demselben Sediment drei Farben auftreten: man trifft z. B. im belgischen devonischen Boden, und auch in anderen, ganze Schichten grüngefärbt an, welche in rothe Schichten eingeschaltet erscheinen und sogar mit ockergelben abwechseln. Bei den Psammiten treten auch zahlreiche Beispiele davon auf. Es wird z. B. nicht selten in Gedinne und in Burnot diese Verbindung in einer und derselben Schicht angetroffen als sogenannte bunte Felsen; am häufigsten setzt sich grün und roth an. Die Schwierigkeit, welche diese bunten Felsen für die vorgeschlagene Erklärung darbieten, ist einleuchtend: wenn der rothe Felsen seine Farbe einer Deshydratisirung der Eisenverbindung unter dem Einfluss von Salzwasser zu verdanken hat, warum wechselt er dann in derselben geologischen Periode mit Gesteinen, welche der Deshydratisirung Widerstand geboten haben? Es hat doch nicht in derselben Zeit eine Wechselfolge des Süss- und Salzwassers stattgefunden.

Um die so gestellte Frage zu beantworten, erlaube ich mir, das Resultat meiner jetzigen Untersuchungen vorzulegen:

1. Das Eisenoxydhydrat verliert von selbst sein Wasser, wenn es nicht mit anderen Körpern chemisch verbunden ist. Jedes Sediment, das zur Zeit seiner Entstehung Eisenoxydhydrat enthielt, muss heute violettroth sein, falls die Eisenverbindung chemisch vereinzelt geblieben ist. 2. Die gelbe Ockerfarbe deutet nicht auf Eisenoxydhydrat allein, wie allgemein angenommen, viel eher auf eine Verbindung von Eisenoxyd mit einem nicht chromogenen Oxyd (Al_2O_3, CaO, MgO, H_2O, SiO_2, CO_2). Dieser zusammengesetzte Körper, wenn er den Typus des magnetischen Oxyds annimmt, kann, wenn geglüht, auch magnetisch werden und ist stabiler als Eisenoxydhydrat. In der Kälte deshydratisirt behält er seine Farbe und wird erst weinroth nach dem Glühen; er widersteht der Wirkung des Salzwassers und der Zeit besser. 3. Noch ist zu bemerken, dass die grünen Felsen ihre Farbe nicht einem Eisenoxydulsilicate, wohl aber Spuren von Eisenoxydoxydulsilicaten verdanken; so stellen sie einen besonderen Fall der schwarzen, durch Magnetit gefärbten Felsen dar.

Vorhergehende Arbeiten.

Die Frage der Felsenfärbung durch Eisenverbindungen scheint wenig Beifall bei den Forschern gefunden zu haben, da bloss Untersuchungen über den Ursprung der rothen Felsen vorliegen. Wie schon erwähnt, scheint es, als ob die Farben der anderen Felsen keinen Zweifel im Geiste der Geologen und Chemiker erregt hätten.

Israel Cook Russel[1] hat eine Zusammenstellung der Literatur über das vorliegende Thema in seiner vorzüglichen Abhandlung über „Subaerial Decay of Rocks and Origin of the Red Colour of Certain Formations“ herausgegeben. Der Kürze halber erlaube ich mir, auf genannte Arbeit zu verweisen und nur folgende Punkte zur Charakteristik hervorzuheben.

A. C. Ramsay schreibt, nach Russel, die rothe Felsenfarbe dem Eisenoxyd zu, welches als Eisencarbonat im Wasser aufgelöst war. Die Ursache der Entwässerung des Eisen-

[1] J. R. Russel, Bull. U. St. Geol. Survey. No. 52. 1889 (dies. Jahrb. 1891. II. -432—434-).

oxydhydrats ist nicht angegeben. Dawson, der die rothen Trümmergesteine von Neu-Schottland studirt hat, leitet das Eisenoxyd von einer Verbrennung des Eisenkieses ab. Diese Voraussetzung ist nicht stichhaltig; ebenso steht es mit der von Dana, der auch die rothe Farbe der Sandsteine von Newark einem feurigen Ursprung zuschreibt; es giebt ja viele rothe Felsen, die einer höheren Temperatur nicht ausgesetzt waren.

Alle anderen Voraussetzungen leiten den Ursprung der rothen Felsen von Eisendurchdringungen durch Vermittelung des Wassers ab, aber sie berühren nicht die Frage der Deshydratisirung der Eisenverbindung. Sie könnten viel eher dazu dienen, die Bildung der gelben Niederschläge zu erklären, als die der rothen. Russel selbst leitet das Eisenoxyd von der Verwitterung der primitiven krystallinen Gesteine her und betrachtet es nicht als aus einer Lösung von Eisenverbindungen entstanden.

Kurz, die Geologie scheint die Frage der Entwässerung des Eisenoxydhydrats durch ein anderes Mittel als die Calcination bis heute noch nicht gelöst zu haben. Wie weit die Chemiker sie gebracht haben, erhellt aus Folgendem.

De Sénarmont[1] bemerkt, dass eine Lösung von Eisenchlorid rothes Eisenoxyd abgiebt nach längerem Erwärmen auf ca. 200° mit Calcium- oder Natriumcarbonat. Dasselbe Product bildet sich, wenn Eisenoxydhydrat in einer gesättigten Lösung von Natrium- oder Calciumchlorid erwärmt wird. Diese Arbeit, welche mir im Jahre 1892 entgangen war, beweist also, dass Eisenoxydhydrat sowie Kupferoxydhydrat sein Wasser bei einer Temperatur, die weit unter der Rothgluth steht, abgiebt. Wittstein[2] bemerkte, dass Eisenoxydhydrat, unter Wasser während mehrerer Jahre aufbewahrt, von seinem Wasser verliert und krystallinisch wird. Also um Eisenoxydhydrat zu entwässern ist keine Temperaturerhöhung nothwendig: das Wasser tritt langsam von selbst aus der Verbindung heraus. Wittstein's Beobachtung findet noch eine Bestätigung bei den Mineralogen, u. A. bei Hai-

---

[1] H. de Sénarmont, Ann. Chim. et de Phys. (3.) **30.** p. 145. 1850.

[2] Wittstein, Vierteljahresschrift für Pharmacie. **1.** p. 275.

DINGER, der auf einen Übergang des braunen Pyrrhosiderit in Rotheisenerz hinweist.

Eisenoxydhydrat ist also ein nicht beständiger Körper, der allmählich Wasser abgiebt, solange er für sich besteht, d. h. sich nicht in molecularer Berührung mit anderen Oxyden befindet. Dieser Punkt wird später besprochen und erklärt.

Es ist noch hinzuzufügen, dass Organismen die Entwässerung des Eisenoxydhydrats beschleunigen können. Der Globigerinenschlamm hinterlässt Eisenoxyd, wenn er kohlensaurem Wasser ausgesetzt ist. FUCHS und NEUMAYR[1] glauben darin den Ursprung der Terra rossa zu finden, dieses eisenreichen Thones, der in gewissen Gegenden, z. B. im Jura, die Spalten und die Vertiefungen der Kalkberge füllt.

C. OCHSENIUS[2] hat noch soeben die Aufmerksamkeit auf die Wirkung eines Mikroorganismus, des *Leptothrix ochracea*, gerichtet, der in den mit Eisencarbonat beladenen Wässern lebt und einen rothen eisenoxydischen Schlamm hervorbringt.

Weitere Forschungen.

1. Beschaffenheit der rothen und grünen Felsen des devonischen Bodens.

Vor Allem muss man über die Vertheilung der Eisenverbindungen in den Felsen unterrichtet sein. Zu diesem Zwecke habe ich weinrothe und grüne Fragmente aus einer und derselben Schicht des Sandsteins von Burnot, im Orte Tilff bei Lüttich, entnommen und untersucht.

Werden Fragmente von Sandsteinen oder Schiefern der Einwirkung einer 30procentigen Salzsäurelösung ausgesetzt, so löst sich alles rothe Oxyd auf und es bleibt nach circa 24 Stunden eine hellgrüne Masse zurück. Nach dem Abwaschen und Austrocknen ist diese Masse nicht minder fest als zuvor. Der aufgelöste Theil ist Eisenchlorid mit wenig Eisenchlorür und Aluminiumchlorid gemischt. Nach dem Abdampfen lässt die Lösung fast keine Kieselsäure zurück. Die Bedeutung dieser Bemerkung werden wir später ersehen.

Aus diesem Versuch wäre also zu schliessen, dass das

---

[1] FUCHS und NEUMAYR, Verh. k. k. Geol. Reichsanst. p. 50 u. 194. 1875.

[2] C. OCHSENIUS, Chem.-Ztg. Repertorium. p. 27. 1898.

Eisenoxyd nicht als ein Antheil der Sandkörner der Gesteine zu betrachten ist, dass es aber als Überzug besteht und selbst keine Rolle als Cement des Felsens spielt, sonst würde seine Entfernung diesen zum Zerfall gebracht haben.

Als Beweis hiefür habe ich Felsenfragmente in einer concentrirten Kalilauge auf dem Wasserbad in einem silbernen Gefäss erwärmt. Nach einigen Tagen waren die Steine zu einem Schlamm geworden. Die Kalilauge hatte viel Kieselsäure und Aluminiumerde aufgelöst. Demzufolge ist es also bewiesen, dass das Cement des Steines Kieselsäure, bezw. Aluminiumsilicat war, aber kein Eisenoxyd.

Die grünen Fragmente haben zu einem ähnlichen Resultate geführt. Die Salzsäure nimmt etwas von der Eisenverbindung fort, aber der Stein bleibt fest, während die Kalilauge, welche auf Eisenoxyd keine Einwirkung hat, den Stein zum Schlamm macht.

Bemerkenswerth ist, dass die Kalilauge energischer zwischen den schiefrigen Blättern wirkt; sie trennt sie von einander und bringt sie zum Vorschein in Blöcken, worin man sie zu finden nicht gedacht hätte. Es erscheint gerade, als wären diese Schieferblätter im Felsen vermittelst Kieselsäure dicht geleimt.

Eine chemische Analyse hat folgende Resultate gegeben:

	Rother Schiefer	Grüner Schiefer
In HCl unlöslicher Theil	79,05	87,42
Eisen- und Aluminiumoxyde . . .	15,24	7,32
Nicht bestimmte Substanz (Diff.) .	5,71	5,26
	100,00	100,00

Der in HCl unlösliche Theil hatte merklich dieselbe Zusammensetzung in dem grünen wie in dem rothen Schiefer. Man fand nämlich:

	Rother Schiefer	Grüner Schiefer
SiO_2	64,10	65,00
Fe_2O_3 und Al_2O_3	29,85	30,10
Nicht bestimmte Substanz (Diff.) .	6,05	4,90
	100,00	100,00

Berechnet man das Procentgewicht des unlöslichen Theiles indem man vom rothen Schiefer die Differenz an Eisen- und Aluminiumoxyd im Vergleich zum grünen, also

$$15{,}24 - 7{,}32 = 7{,}92$$

abzieht, dann findet man 85,86 % gegen 87,42 % für den grünen Schiefer. Daraus darf man schliessen, dass sogar nach Abzug vom Unterschied an Eisen- und Aluminiumoxyd der grüne Schiefer etwas kieselsäurehaltiger ist als der rothe.

Eine eingehendere Analyse durch Schmelzung mit Alkalicarbonat gab:

	Rother Schiefer	Grüner Schiefer
SiO_2	59,54	65,73
Al_2O_3	20,15	20,32
Fe_2O_3	9,21	2,98
CaO	0,07	—
Kohlenstoff	0,06	0,06
Wasser	5,44	5,04
Differenz	5,53	5,87
	100,00	100,00

NB. Das Eisenoxydul wurde nicht speciell bestimmt; die Differenz 5,53, bezw. 5,87, hat also keine feste Bedeutung. Kohlenstoff und Wasser wurden durch Verbrennen der Schiefer im Sauerstoffstrom und vermittelst KOH und $CaCl_2$ bestimmt.

Da das Eisenoxyd, wie in dem Vorhergehenden gesagt, als ein Überzug der Sandkörner der rothen Felsen erscheint, war es interessant, festzustellen, ob ein Porositätsunterschied zwischen dem rothen und grünen Schiefer nicht auf eine Entziehung der Eisenverbindung der grünen Gesteine zu Gunsten der anderen, z. B. nach dem Eindringen von saurem Wasser, hinweisen konnte. Das Resultat war verneinend. Zudem bietet das specifische Gewicht der beiden Schiefer so wenig Unterschied, dass daraus keine bestimmte Folgerung zu ziehen ist. So z. B. ist das specifische Gewicht des rothen Schiefers 2,6891, und das des grünen, bei derselben Temperatur, 2,6770. Die grössere Schwere des rothen Schiefers ist ohne Zweifel einfach seinem reicheren Eisengehalt zuzuschreiben.

Auf ähnliche Weise habe ich die rothen und grünen Schiefer der Schicht von Gedinne, sowie Psammite des Ourthals untersucht. In Bezug auf die Einwirkung der Salzsäure und der Kalilauge sind die Resultate dieselben gewesen. Die Säure entzieht den rothen Gesteinen ihr Eisenoxyd und greift nur wenig die Eisenoxydulverbindungen an, so dass

die zurückgebliebene Masse wie ein grüner Stein erscheint. Die Kalilauge verschlammt jeden Stein und hinterlässt entweder Thon, der nach vollkommener Waschung mehr oder weniger knetbar und glatt beim Anfühlen ist, oder einen thonartigen Sand, reich an Glimmerschuppen.

Also bestehen diese grünen Sedimentgesteine aus Thon oder thonartigem Sand, in welchem die Eisenoxydulverbindungen in geringer Quantität, aber mit dem Grundstoffe chemisch verbunden, vorkommen. Jene Thon- oder Sandkörner, durch Kieselsäure cementirt, bilden den grünen Grundstoff der Gesteine. Die rothen Gesteine unterscheiden sich von den grünen dadurch, dass ihre Thon- oder Sandkörner mit Eisenoxyd bestreut sind, welches Eisenoxyd für sich, d. h. mit dem Grundstoffe nicht chemisch verbunden, vorhanden ist.

2. Beschaffenheit der gelben Gesteine und des gelben Bodens.

Auf ähnliche Weise habe ich gelbe devonische Schiefer untersucht, sowie feste gelbe Psammite, Limonit aus Eisenspath entstanden, und auch Ocker, wie er aus dem Handel zu beziehen ist.

Die Salzsäure hat ebenfalls die Eisenverbindungen aufgelöst, aber diesmal war der Rückstand geringer als zuvor und nicht grün. Der Ocker hinterliess sogar ein nach dem Abwaschen ganz weisses Pulver. Beim Eindampfen der HCl-Lösung bildet sich gallertartige Kieselsäure. Das braune Limonitpulver gab eine Lösung, welche nach dem Abdampfen einen Rückstand von 0,4310 g Kieselsäure liess, während das gefällte Eisen- und Aluminiumoxyd 0,4028 g wog. Aus diesen Zahlen ist die Beschaffenheit der gelben Gesteine leicht zu verstehen. Sie enthalten die Eisenverbindung nicht als beigefügtes Hydrat, sondern als integrirenden Theil der Gesteine; denn bei der Leichtigkeit, mit welcher der Brauneisenstein sich in HCl auflöst im Vergleiche mit dem Eisenoxyd, sollte ja weniger Kieselsäure in die Lösung übergehen bei den gelben Gesteinen als bei den rothen; der Versuch lehrt aber, dass dem nicht so ist.

Zur Controle habe ich rothen Schiefer bei möglichst niedriger Temperatur mit einer Mischung von KOH und

$NaOH$ geschmolzen. Nach dem Auslaugen blieb ein gelbes Ockerpulver zurück. Wird dagegen reines Fe_2O_3, d. h. nicht mit Kiesel- oder Aluminiumerde gemengt, unter denselben Bedingungen behandelt, so ist keine Farbenveränderung wahrzunehmen. Dies beweist, meine ich, dass die gelbe Farbe in der That einer Verbindung des Eisenoxyds mit der Kieselsäure zuzuschreiben ist.

3. Deshydratisirungsversuche der wasserhaltigen Verbindungen des Eisens auf nassem Wege.

Ich habe die Versuche von de Sénarmont wiederholt, indem ich sie, zum Vergleich, auf die gelben, in der Natur vorkommenden wasserhaltigen Verbindungen und auch auf solche, die man im Laboratorium erhalten kann, erweitert habe. Letztere wurden durch Ausfällung aus einem Gemenge von Eisenchlorid mit Al-, Mg-, Zn- etc. Salzen in verschiedenen Verhältnissen, durch Ammoniak oder Kalilauge dargestellt. Bei geringerem Gehalte an Eisenoxydhydrat sind die Niederschläge natürlich gelber.

Jede wasserhaltige Substanz wurde mit reinem Wasser sowie mit Lösungen von $NaCl$, H_4NCl, $CaCl_2$, von verschiedener Concentration, von 3 % bis zur Sättigung, im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Die Vergleichungsversuche wurden je mit acht Röhren vorgenommen, da der Ofen nicht mehr Raum darbot. Die Dauer der Erhitzung war 24 Stunden, vom Moment der Anzündung des Ofens bis zur Ausdrehung; die Temperatur schwankte von 170—180° nach den Angaben der Thermometer. Das Resultat war folgendes: das chemisch reine Eisenoxydhydrat war körnig geworden und zeigte eine rothe Farbe und keine braune mehr; das Resultat war desto vollständiger, je concentrirter die Salzlösung war; mit dem Ammoniumchlorid bemerkt man eine bedeutende Zusammenziehung des Hydrats, vergleichbar mit der, die eine Austrocknung in der Wärme hervorbringt. Die anderen Hydrate behielten ihre primitive Farbe um so besser, je geringer der Gehalt an der Eisenverbindung war. An den meisten würde man kaum eine Entwässerung erkannt haben, so wenig waren sie verändert. Nachstehende Tabelle macht das Weitere in Bezug auf den Gehalt an Wasser vor und nach der Erhitzung

bekannt. Es wurden bloss diejenigen Hydrate, die in NaCl-Lösung erwärmt wurden, analysirt.

Stoffe	Gehalt an Wasser vor der Erhitzung	Gehalt an Wasser nach der Erhitzung	Farben-änderungen
Gefälltes Eisenoxydhydrat . .	31,08	1,09	roth geworden.
Limonit	16,40	10,45	keine Veränderung.
Dunkelgelber Schiefer	13,02	12,86	„ „
Ocker	7,60	7,40	„ „
Gelber Sandstein	6,35	5,40	„ „
Gefälltes kieselsaures Eisen .	26,20	6,80	röthlich geworden.
Eisen- und Aluminiumhydrate			
1. Fe_2O_3, $5\,Al_2O_3$ aq. . . .	33,20	20,32	etwas röthlich.
2. Fe_2O_3, $10\,Al_2O_3$ aq. . . .	35,60	23,15	gelb geblieben.
Eisen- und Magnesiumhydrate			
1. Fe_2O_3, MgO aq.	25,42	10,74	braun.
2. Fe_2O_3, $3\,MgO$ aq. . . .	35,21	18,47	gelbbraun.
Eisen- und Zinkhydrate			
1. Fe_2O_3, ZnO aq.	14,70	10,35	braun.
2. Fe_2O_3, $3\,ZnO$ aq. . . .	12,65	10,21	röthlichgelb.

Wie ersichtlich geben diejenigen Hydrate, in welchen das Eisenoxyd in Verbindung mit anderen Oxyden auftritt, auch mit SiO_2, viel langsamer ihr Wasser ab. Bekanntlich sind die Verbindungen von Fe_2O_3 mit anderen Oxyden der allgemeinen Formel RO schon dargestellt worden. Karl List[1] hat nämlich eine Anzahl davon beschrieben und gezeigt, dass sie die Eigenschaft besitzen, magnetisch nach dem Glühen zu werden.

4. Versuch einer Entwässerung durch Druck.

Unterwirft man das chemisch reine Eisenoxydhydrat mit 31,08 % Wasser einem Druck von ca. 7000 Atmosphären, so erfolgt nicht der geringste Verlust an Wasser. Zu bemerken ist, dass das Molecularvolumen des Hydrats geringer als die Summe der Molecularvolumina des Oxyds und des Wassers ausfällt. Dieses negative Resultat geht in ein positives über, wenn man Eisenoxydhydrat zuvor innig mit einem Molecül MgO ge-

[1] K. List, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. **11**. p. 1512. 1878.

mischt hat. Die Mischung enthielt 24,84 % Wasser. Nach einer ersten 24stündigen Comprimirung wurde die Masse, welche sehr hart geworden war und auf der Oberfläche noch deutlich feucht aussah, wieder fein gepulvert und nochmals so lange comprimirt. Jetzt enthielt die Substanz nur noch 20,45 % Wasser, d. h. also 17,47 % weniger als zuvor:

$$\frac{(24{,}84 - 20{,}45) \times 100}{24{,}84} = 17{,}47.$$

Eine andere Probe wurde so fünfmal nacheinander comprimirt; sie war lederfarbig geworden, aber nicht magnetisch; nach dem Ausglühen hatte sie ihre Farbe nicht geändert, war aber stark magnetisch geworden. Diese Versuche beweisen, dass der Druck im Stande ist, einen Theil des Wassers des Eisenhydrats durch eine äquivalente Menge eines Metalloxyds zu ersetzen, ohne dass jedoch die entstandene Verbindung magnetisch wäre; das Auftreten letzterer Eigenschaft scheint mit einer Erhöhung der Temperatur verbunden zu sein. Auch tragen diese Versuche zur Beantwortung der Frage bei, warum einige Arten Thonerde, solche woraus die Buccheri oder etruskischen Vasen gemacht wurden, magnetisch sind. Nach Angabe von G. Folgheraiter[1] würde man zu magnetischer Thonerde erst nach Erwärmung über 380° kommen. Endlich ist zu ersehen, dass möglicherweise der Druck Verbindungen von Eisenoxydhydrat mit anderen Oxyden unter Austritt einer gewissen Quantität Wasser in dem Sedimentboden hervorgerufen hat, Verbindungen, welche dieselbe braune Farbe haben, als wären sie einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen.

5. Weitere Versuche.

Ich habe mir die Frage aufgestellt, ob sich bei der Oxydation jener Eisenoxydulverbindungen, welche weniger als drei Molecül Wasser enthalten, ein wasserarmes Oxyd bildet. Zu diesem Zwecke habe ich zuerst Eisencarbonat durch Fällung so rein, wie es ging, dargestellt und nach Auswaschen unter Luftabschluss vermittelst Wasserstoffhyperoxyd oxydirt. Eine Analyse der zwei hergestellten Proben führte zu:

---

[1] G. Folgheraiter, Naturwissenschaftl. Rundschau. **13**. p. 138. 1898.

	I	II
Fe_2O_3	75,98	76,00
CO_2	11,90	10,52
H_2O	12,70	13,72
	100,58	100,24

Zieht man das Gewicht von CO_2 ab und schreibt man das Wasser dem Eisenoxyd zu, so erhält man:

	I	II
Fe_2O_3	85,68	84,28
H_2O	14,32	15,72
	100,00	100,00

Diese Zahlen stimmen mit der Formel: $2Fe_2O_3 . 3H_2O$, die 14,44 % Wasser voraussetzt, also mit der Formel des Brauneisenerzes.

Da es möglich war, dass das Eisencarbonat als Niederschlag selbst $3H_2O$ enthalten konnte, habe ich den Versuch mit Siderit aus Algier wiederholt. Das staubfeine Pulver wurde mit einer Lösung von H_2O_2, welche oft erneuert wurde, sich selbst überlassen. Die Einwirkung war eine äusserst langsame; jedoch nach 6 Monaten war das Pulver roth geworden; es enthielt noch CO_2, aber eine unbedeutende Menge Wasser. Auch oxalsaures Eisenoxydul wurde ebenso behandelt; es gab ein Eisenoxydhydrat mit 12 % Wasser.

6. Kieselsaures Eisenoxydul.

Stellt man durch Fällung kieselsaures Eisenoxydul dar, indem man alle Maassregeln trifft, um eine Oxydation zu vermeiden, so erhält man eine schneeweisse Substanz. An der Luft wird sie bald bläulich, dann grün und schliesslich gelb. Daraus folgt, dass die Chlorite und überhaupt die grünartigen Gesteine nicht ausschliesslich Eisenoxydulverbindungen als Farbstoff enthalten, sondern Eisenoxydoxydulderivate.

7. Schluss.

Nach dem Vorhergehenden scheint mir, dass die Frage nach der Färbung der Gesteine von einem anderen Gesichtspunkt wie sonst betrachtet werden muss: nicht die Entstehung der rothen Farbe, wohl aber die der gelben ist die Folge des complicirteren chemischen Processes.

Die soeben erwähnten Thatsachen führen zu folgender Anschauung: Das chemisch reine Eisenoxydhydrat krystallisirt allmählich unter Wasser zu Eisenoxyd, solange es noch locker und nicht condensirt ist (Wittstein). Befindet es sich in einer Salzlösung, so wird es noch schneller wasserlos; es geht von selbst zur violettrothen Farbe über. Hätte diese Neigung zur spontanen Entwässerung in der Natur keine Hemmung gefunden, so müssten alle Sedimentgesteine, auch die der letzten Periode, weinroth sein. Bleibt aber das Eisenoxydhydrat nicht für sich, d. h. ausserhalb des chemischen Wirkungskreises eines anderen Körpers, so condensirt es sich mit sich selbst nicht mehr, sondern mit den fremden Oxyden. Sind diese nicht chromogen, so ist das Product gelb oder ledergelb bis braun je nach dem Grade der Verdichtung. Die Austrocknung, die das Hydratwasser austreibt, welches die chemische Condensation verhindert, trägt bei, die Polymerisation zu vervollständigen. Hat man dann mit wirklich heterogenen Gruppen zu thun, so erscheint die ledergelbe Farbe (magnetische Oxyde von List), im anderen Falle kommt eine mehr oder weniger rothe Farbe zum Vorschein, je nach der Anzahl der Fe_2O_3-Gruppen.

Daraus wäre zu schliessen, dass die rothen Sedimente eine Übereinanderlagerung zweier Sedimente vorstellen, welche chemisch von einander unabhängig, aber gleichzeitig auf folgende Weise entstanden: das eine und reichste bestände aus eisenfreiem Sand oder Thon, welcher sich auf dem Grund der Seen oder Flussmündungen abgesetzt hat. Die Schwere allein hat hier gewirkt. Das andere Sediment verdankt seine Entstehung einem chemischen Process. Die vom Wasser mitgeführten Humusstoffe haben unter dem Einfluss des Lichtes auf die im Wasser gelösten Eisenverbindungen reagirt, und wie ich es in einer anderen Abhandlung[1] gezeigt habe, einen Niederschlag von humussaurem Eisenoxydul hervorgebracht, indem sie die Eisenverbindungen reducirten. Die Thon- und Sandkörner des ersten Sediments mussten also

[1] W. Spring, Sur le rôle des composées ferriques et des matières humiques dans le phénomène de la coloration des eaux et sur l'élimination de ces substances sous l'influence de la lumière solaire. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3.) **34**. p. 578—600. 1897.

um so mehr mit einem eisenhaltigen Niederschlag bekleidet werden, je grösser die Thätigkeit der Humusstoffe war. Die Manganverbindungen, falls solche vorhanden waren, mussten auch den Weg des Eisens gehen, die Calcium- und Magnesiumverbindungen aber, welche keine verschiedenen Stufen der Oxydation aufweisen, wurden von der Kohlensäure des Wassers zurückgehalten, um so mehr, da gerade die langsame Verbrennung der Humusstoffe den Gehalt an Kohlensäure in dem Maasse unterhielt, als es die Tension jenes Gases zur Zeit in der Atmosphäre erlaubte. Dem ist zuzuschreiben, warum diese Gesteine so arm an Calciumverbindungen sind: die Schiefer von der Gegend Tilff enthalten nur 0,07 % CaO. Die humussauren Eisen- und Mangansalze, welche die Sedimentkörner bedecken, bleiben natürlich der chemischen Wirkung des im Wasser aufgelösten Sauerstoffes, sowie der Kieselsäure unterworfen. Der Sauerstoff verbrennt sie wegen des Eisenoxyds und es bilden sich Wasser und Kohlensäure. Als Übergangsstoffe scheint die Erzeugung von Siderit und Manganspath unvermeidlich. Aber die Kieselsäure wird auf die frischen Carbonate reagiren und Silicate hervorbringen, die mit der noch freien Kieselsäure zur Cementirung der Gesteine beitragen werden; die verhärtete kieselartige Schicht unterbricht die Berührung des Eisenoxydulsalzes mit dem Sauerstoff und verhindert so seine weitere Oxydation. Die Sedimente sind also mit Eisenoxydoxydulverbindungen durchdrungen, die ihre Anwesenheit durch die blau- oder grünartige Farbe verrathen. Noch zu bemerken ist, dass die Menge der humussauren Eisensalze mit mehreren Factoren sich ändert. Sie hängt nicht nur vom relativen Gehalt der Eisenverbindungen im Wasser ab, sondern auch von der Stärke der Beleuchtung. Übertrifft sie um vieles die der Kieselsäure, welche in den Sedimenten einzieht, so bleibt zuletzt nach beendeter Verbrennung der Humusstoffe Eisenoxyd übrig, weil es mit anderen Oxyden nicht mehr chemisch gebunden ist. Ganze Erdschichten werden also die Farbe des festen Oxyds annehmen, d. i. Violettroth. Ist anstatt Überschuss an Eisenverbindungen Mangel, so vermag die Kieselsäure alles vorkommende Oxyd festzuhalten. So versteht es sich, dass ganze Schichten grün sein können und

mit rothen abwechseln. Desto häufiger wird es so sein, wenn ihr Gehalt an SiO_2 grösser ist. Dieses haben wir oben bestätigt gefunden, insofern alle grünen Gesteine reicher an SiO_2 sind. Endlich lässt sich das Farbengemisch gewisser Felsen durch die Ungleichheiten des Eindringens der kieselsäurehaltigen Wässer in einer und derselben Schicht leicht erklären. Hier entsprechen auch die rothen Theile den am wenigsten kieselsäurehaltigen Stellen.

Nicht so steht es mit der Bildung der gelben Gesteine. Wie oben gezeigt, lösen diese sich in Salzsäure, ohne einen grünen Rückstand zu hinterlassen. Es kann also von einer Übereinanderlagerung von Eisenverbindungen nicht die Rede sein und die Sedimentirung muss auf einmal ohne Reductionserscheinungen stattgefunden haben. Die Humusstoffe haben hier keine Rolle gespielt; man muss also annehmen, dass die Eisenverbindungen nicht aufgelöst in den Wässern waren, sonst hätte die chemische Wirkung der Humusstoffe stattgefunden; sie mussten vor dem Niederfallen mit SiO_2 oder anderen Oxyden verbunden oder wenigstens beigesellt sein. Diese festen Verbindungen reagiren nicht mit den Humusstoffen, wie ich mich in meiner oben erwähnten Arbeit versichert habe. Kurz, sie waren wohl als gelber Schlamm im Wasser vorhanden, wie wir es auch heute an trüben Gewässern beobachten. Nach der Niederfällung haben sie ihre gelbe Farbe sogar in Salzlösungen beibehalten können wegen ihrer grösseren Festigkeit. Die gelben Absätze stammen also aus trüben Wässern, die rothen aber aus klaren, belichteten. Einleuchtend ist, dass, wenn das Wasserregim der Flüsse, der Seen und der Flussmündungen eine Veränderung in der Trübung der Wässer hervorbringt, die gelben und die rothen Sedimente abwechselnd vorkommen können.

Schliesslich möchte ich noch auf einen Punkt aufmerksam machen. Wenn auch die gelben Sedimente nicht allmählich in der Natur wegen ihrer grösseren chemischen Festigkeit in rothe übergehen, so ist der umgekehrte Process nicht ausgeschlossen. Eindringungen von sauren Wässern können ein merkliches Resultat hervorbringen, sie können sogar den rothen Überzug der Gesteine abwaschen und so den grünen Grund blossstellen, aber ihre Ladung werden sie

als gelbe kieselhaltige bezw. kohlensäurehaltige Verbindungen abgeben, welche nur dann wieder roth werden, wenn das Eisenoxyd chemisch frei wird. Bekanntlich wird gelber Ocker beim Brennen roth, aber kein Eisenoxydsilicat widersteht als Verbindung der Wärme, solange nicht besondere Verhältnisse eingehalten werden. Geschmolzen geht im Glasofen das Eisenoxydsilicat ganz in Eisenoxydulverbindungen über.

Lüttich, chemisches Institut, April 1898.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1899

Band/Volume: 1899

Autor(en)/Author(s): Spring Walthère Victor

Artikel/Article: Ueber die eisenhaltigen Farbstoffe sedimentärer Erdboden und über den wahrscheinlichen Ursprung der rothen Felsen 47-62