



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

**Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und  
ihre Anwendung auf Probleme der Mineralogie,  
Petrographie und Geologie**

**Marc, Robert**

**Jena, 1911**

a) Die Adsorptionsreaktionen

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-77915](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-77915)

## XII. Vorlesung.

### Gleichgewichte an Oberflächen.

#### Literatur.

- Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig 1909.  
Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie. Dresden 1909.  
Doelter u. Cornu im Sammelheft: Kolloidchemie und Mineralogie. Kolloid-  
Zeitschr. 1909, H. 6, S. 275 ff.  
van Bemmelen, Das Absorptionsvermögen des Bodens, L. V. Stat. 35, 104  
(1888). — Die Zuss. der Ackererde und das kolloidale Silikat, L. V. Stat. 37, 347  
(1890). — Absorption von Stoffen aus Lösungen, Z. anorg. Chem. 23, 358 (1900).  
— Misch-Hydrogele, Z. f. anorg. Ch. 23, 353 (1900). — Beiträge zur Kenntnis  
der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton, vulkanischen und Lateritböden,  
Z. anorg. Ch. 42, 246 (1904), 62, 221 (1909) u. a. m.

Wenn wir einem beliebigen System Energie zuführen, ganz gleich in welcher Form, so wird dieses System energiereicher werden. Das ist ein Satz, der ohne weiteres einleuchtet. Führen wir dem Wasser Wärme zu, so wird es dadurch wärmer, also energiereicher. Ist es 100° warm geworden und wir führen ihm weiter Wärme zu, so wird es zwar nicht wärmer, aber es geht in Dampf über und dieser ist energiereicher als Wasser.

Um nun ein zusammenhängendes Stück eines beliebigen Stoffes zu zerkleinern, müssen wir Arbeit aufwenden. Diese Arbeit geht zwar zum großen Teil in Wärme (Reibungswärme beim Pulvern) über, ein Teil aber wird aufgewendet, um die Anziehungskraft der Moleküle zu überwinden, die Teilchen von einander zu trennen. Es muß also der feinverteilte Stoff, d. h. der Stoff mit der größeren Oberfläche energiereicher sein als der kompakte, d. h. der Stoff mit der kleineren Oberfläche.

Nun besitzt aber jedes System das Bestreben, unter Energieabgabe in ein energieärmeres überzugehen, z. B. der Dampf unter Wärmeabgabe sich zu kondensieren. Das ist ja eine einfache Folgerung unseres

bewährten Gesetzes von Actio und Reactio. Es muß also auch die größere Oberfläche das Bestreben haben, sich zu verkleinern. Bei Flüssigkeiten ist uns dies eine ganz bekannte Erscheinung. Zu Tropfen durchgeschütteltes Quecksilber läuft wieder zu einer einzigen Quecksilbermasse zusammen. Eine freischwebende Flüssigkeit, z. B. das als Regen niederfallende Wasser, nimmt Kugelgestalt an, da diese die Form der geringsten Oberfläche darstellt.

Die Eigenschaften der Oberflächenspannung können wir am besten an gespannten Flüssigkeitshäutchen studieren, z. B. an Seifenblasen. Bläst man an einem Rohr eine solche Seifenblase an und setzt dann ab, so zieht sich dieselbe zusammen und übt dabei eine blasende Wirkung aus. Die Kraft dieser blasenden Wirkung ist, wie man sich leicht überzeugen kann, von der Stärke der Dehnung der Flüssigkeitshaut unabhängig. Der Grund liegt darin, daß die Oberflächenspannung ihren Sitz in einer Schicht hat, die wesentlich dünner ist als selbst die dünnste herstellbare Flüssigkeitshaut. Wohl aber ist die Oberflächenspannung von Stoff zu Stoff sehr verschieden, sie ist also eine wohl definierte Konstante für jeden einzelnen Stoff, konstante Temperatur vorausgesetzt.

Die bekannten Erscheinungen der Meniskenbildung von Flüssigkeiten und des Aufsteigens in kapillaren Röhren sind Folgen der Oberflächenspannung und können zur Ermittlung der Größe derselben dienen.

Die Oberfläche einer solchen Flüssigkeit nimmt also einen mehr oder weniger gespannten Zustand an.

Denken wir uns eine Flüssigkeit, die Glas benetzt, in ein Gefäß aus Glas gebracht, so haben wir längs der benetzten Gefäßwand eine solche feine Flüssigkeitshaut, die sich, wie eben beschrieben, zusammenziehen trachtet. Dadurch übt dieselbe eine hebende Wirkung aus und erteilt der Flüssigkeitsoberfläche die gekrümmte Form  $a b' c' d$  (Fig. 126).

Lassen wir ein enges beiderseits offenes Rohr in eine benetzende Flüssigkeit tauchen, so wird durch das Bestreben der benetzenden Flüssigkeitshaut ihre Oberfläche zu verkleinern, die gesamte Flüssigkeitssäule gegen die Wirkung der Schwere ein Stück weit in die Höhe gehoben und zwar so weit, bis das Gewicht der Säule diesem Bestreben das Gleichgewicht hält (Fig. 127).

Die Höhe, bis zu der eine Flüssigkeit gehoben wird, die sog. kapillare Steighöhe, kann daher zur Ermittlung der Größe der Oberflächenspannung dienen. Benetzt die Flüssigkeit die Wand des Gefäßes nicht, so erhält die Oberfläche derselben eine konvexe Form (Fig. 128)

und es erfolgt in kapillaren Röhren ein Sinken unter das Niveau der Flüssigkeit (Fig. 129).

Der Energieüberschuß, den eine Flüssigkeit mit ausgedehnter Oberfläche, demnach gegenüber einer solchen mit der kleinstmöglichen Oberfläche besitzt, ist ein Produkt aus ihrer Oberflächenspannung und der Größe der Oberfläche, wir nennen sie Oberflächenenergie.

Bei starren Stoffen ist das Bestreben, die Oberfläche zu verkleinern, weniger augenfällig, muß aber nach dem Vorausgeschickten gleichwohl vorhanden sein.

Um in ein kompakteres Stück überzugehen, hat nun ein festes Pulver im allgemeinen zwei Wege. Entweder kann es verdampfen

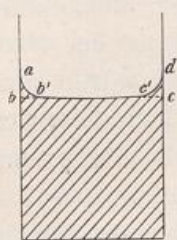


Fig. 126.

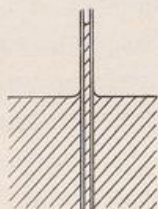


Fig. 127.



Fig. 128.

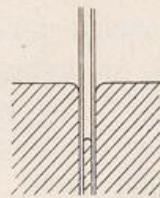


Fig. 129.

und sich auf dem kompakteren Stück wieder kondensieren, oder es kann in Berührung mit einem Lösungsmittel sich auflösen und auf dem kompakten Stück wieder zur Abscheidung gelangen. Es muß daher die Form mit der größeren Oberfläche auch die größere Löslichkeit und den größeren Dampfdruck besitzen, wie wir es in Kap. III, S. 38 ganz allgemein für energiereichere gegenüber energieärmeren Formen festgestellt hatten. Diese Voraussetzung ist mehrfach experimentell bestätigt worden.

Systeme mit gesteigertem Energieinhalt besitzen ganz allgemein die Eigenschaft einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit. So ist Wasser reaktionsfähiger als Eis, Dampf reaktionsfähiger als Wasser, warmes Wasser reaktionsfähiger als kaltes Wasser und es ist daher nicht zu verwundern, daß die Oberfläche, die also nach dem Vorhergehenden einen gesteigerten Energiezustand im Vergleich zu dem Innern des Systems darstellt, auch reaktionsfähiger ist als dieses Innere.

Ein blankes Stück Platin in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht, nimmt von diesem Wasserstoff nur wenig auf. Feinverteilter Platinschwamm dagegen außerordentlich viel. Sperren wir Ammoniakgas durch Quecksilber ab und bringen dann in dieses Ammoniakgas ein Stück stark poröser Knochenkohle, so verschwindet das Ammoniak

nahezu vollständig und das Quecksilber füllt den ganzen Raum aus. Wir sagen, der Wasserstoff wird am Platin, das Ammoniak wird an der Kohle adsorbiert. Die Adsorption ist die Reaktion der Oberfläche. Sie ist eine Folge der Betätigung der Oberflächenenergie.

Über den Zustand des adsorbierten Stoffes in der Oberfläche ist bisher nichts Sicheres bekannt, auch ist die Frage nach demselben für unsere Betrachtungen nicht von Belang. Wichtig ist es dagegen, daß wir ein Kriterium besitzen, um die Adsorptionsreaktionen von anderen Vorgängen zu unterscheiden. Dieses Kriterium ist die Adsorptionsisotherme.

Unter Adsorptionsisotherme verstehen wir den Zusammenhang zwischen der an einer bestimmten Oberfläche adsorbierten Menge und der Konzentration des betreffenden Stoffes in der Umgebung bei einer bestimmten Temperatur. Bei der Adsorption von Gasen würde also die Adsorptionsisotherme den Zusammenhang zwischen dem Gasdruck und der adsorbierten Gasmenge an einer bestimmten Oberfläche zum Ausdruck bringen, bei der Adsorption von gelösten Stoffen den Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und der Konzentration in der Lösung.

Diese Adsorptionsisotherme hat die Form:

$$a = k \cdot c^{1/n}$$

wo  $a$  die an der Einheit der Oberfläche adsorbierte Menge und  $c$  die Konzentration in der Umgebung,  $k$  eine Konstante bedeuten.  $1/n$  ist in allen Fällen ein echter Bruch, der meist zwischen 0,2 und 0,6 schwankt, bisweilen aber auch kleinere oder größere Werte besitzen kann, immer aber kleiner als 1 bleibt.

Diese Adsorptionsisotherme zeigt uns z. B. deutlich, daß der adsorbierte Stoff in der Oberfläche nicht in Form einer festen Lösung enthalten sein kann, denn wie wir bereits in Kap. II, S. 9 erwähnt haben, verteilt sich ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln — und als solches wäre ja dann die Oberfläche aufzufassen — nach dem Henryschen Gesetz. Nach diesem muß die Verteilungsisotherme die Form:

$$c_1 = k' \cdot c_2$$

haben, wo  $c_1$  die Konzentration in dem einen,  $c_2$  diejenige in dem anderen Lösungsmittel und  $k'$  wiederum eine Konstante bedeuten.

Die Reaktion der Oberfläche, die Adsorption, kann unter Umständen so energisch sein, daß sie imstande ist, chemische Verwandtschaftskräfte zu überwinden, z. B. aus Neutralsalzen den basischen oder sauren Teil teilweise herauszuziehen, so daß der Rest saurer bzw. basischer wird.

Die Oberflächenreaktionen werden, wie leicht einzusehen, eine besonders wichtige Rolle dort spielen, wo es sich um Systeme mit stark entwickelten Oberflächen handelt. Solche Systeme sind z. B. die kolloiden Lösungen, die nach jetzt allgemein anerkannter Anschauung aus Suspensionen submikroskopisch feiner Teilchen bestehen. Ihnen reihen sich naturgemäß die übrigen Suspensionen mikroskopisch und schließlich makroskopisch sichtbarer Teilchen an.

Je feiner die Verteilung ist, um so beständiger sind die Suspensionen, um so längere Zeit erfordern sie, um allein durch die Wirkung der Schwere sich zu sedimentieren. Das ist eine fast alltägliche Erfahrung; trübe Flüssigkeiten brauchen bisweilen außerordentlich lange Zeiten, um sich zu klären, und die kolloiden Lösungen scheinen uns vielfach dauernd stabil zu sein.

Die kolloiden Lösungen teilt man im allgemeinen ein in Suspensionskolloide und in Emulsionskolloide, von denen die letzteren die Stoffe in noch feinerer Verteilung enthalten als die ersteren. Der Hauptunterschied in diesen beiden Klassen besteht jedoch darin, daß die letzteren bei der Sedimentation eine große Menge des Lösungsmittels mit niedernehmen. Sie bilden gequollene oder quellbare Produkte, sog. Gele. Zu diesen Stoffen gehört z. B. Gelatine, die amorphe Kieselsäure, deren Emulsion man bekanntlich durch Dialyse erhalten kann und die beim Ausfällen die bekannte Kieselsäuregallerte bildet. Auch die Gallerten des Eisen- und Tonerdehydrats vermögen solche Emulsionen zu bilden.

Zu der Kategorie der Suspensionskolloide gehören z. B. die bekannten kolloidalen Metallösungen, die sog. Sole, z. B. das Platin-, das Silber- und Goldsol u. a. m. Die erstere Kategorie bezeichnet man auch als lyophile oder, soweit es sich um Suspensionen in Wasser handelt, als hydrophile Sole, die letzteren entsprechend als lyophobe bzw. als hydrophobe.

Den Suspensionskolloiden und Suspensionen reihen sich der Feinheit der Verteilung nach an: Lösungen von Stoffen mit sehr großem Molekulargewicht, wie komplizierte organische Verbindungen, Eiweiß, viele Farbstoffe u. a. m. und schließlich die gewöhnlichen Lösungen. Ein bestimmter Übergangspunkt ist auf der ganzen Linie von den groben Suspensionen bis zu den wahren Lösungen nicht zu bemerken, wohl aber können wir einigermaßen bestimmte Unterscheidungsmerkmale finden. Wie bereits erwähnt, setzen sich gröbere Pulver, dem Gesetz der Schwere gehorchend, ziemlich rasch zu Boden, feinere bleiben länger in der Schwebe. Es gelingt nun aber, solche feine Suspensionen

ziemlich rasch zur Abscheidung zu bringen, wenn man ein elektrisches Potential an dieselben anlegt, und zwar wandern einige Suspensionen zur Kathode, die meisten zur Anode. Man unterscheidet demnach negative und positive Suspensionen. Sie verhalten sich wie elektrisch geladene Teilchen, wie Ionen. In ganz ähnlicher Weise kann man solche Suspensionen zur Abscheidung bringen, wenn man ihnen elektrisch geladene Teilchen, Ionen, zusetzt, d. i. wenn man einen Elektrolyten zufügt. Unter der Wirkung der Elektrolyte fallen die kolloidal gelösten Stoffe aus, und zwar die hydrophoben als mehr oder weniger feine Flocken, die hydrophilen als Gele. Sowohl Flocken als Gele können in reinem Wasser wieder auflöslich oder aber nicht wieder löslich sein, man unterscheidet danach reversible und irreversible Kolloide.

Ich führe Ihnen hier eine kolloidale Lösung von Silber vor. Dieselbe ist blutrot, für das Auge klar und durchsichtig; sie wurde erhalten, indem Silbernitratlösung bei Gegenwart von Ammoniumnitrat mit zitronensaurem Eisenoxydul gefällt und das erhaltene Produkt in viel Wasser aufgeschlämmt wurde. Ferner eine durch Reduktion mit Formaldehyd aus schwach alkalischer Goldchloridlösung erhaltene kolloidale gleichfalls rote Goldlösung. Diese Lösungen habe ich schon seit einer Woche stehen, ohne daß Trübung eingetreten wäre. Ich brauche aber nur wenige Tropfen einer Bariumchloridlösung zuzugeben und alsbald tritt zunächst zunehmende Trübung und dann ziemlich rasch Abscheidung grünlicher Flocken unter Klärung der Flüssigkeit ein.

Es unterliegt jetzt kaum mehr einem Zweifel, daß der Vorgang der Koagulation auf einer Adsorption beruht, daß die Teilchen des kolloidal gelösten Stoffes, die Ionen des Elektrolyten, selektiv adsorbieren und dadurch eine elektrische Ladung an ihrer Oberfläche hervorrufen, bzw. die dort befindliche neutralisieren.

Recht mannigfaltig können sich die Verhältnisse gestalten, wenn die Lösungen außer dem kolloidal gelösten Stoff und dem Elektrolyten noch andere suspendierte Teilchen enthalten, die ihrerseits wieder den kolloidalen Stoff auf ihrer Oberfläche zu adsorbieren vermögen: Sie sehen hier vier Röhren, von denen drei mit je 1 g sehr feinkristallinischen Bleikarbonats beschickt sind, das vierte ist leer. Ich gebe in das leere und zu zwei der anderen Röhren je 10 ccm einer Farbstofflösung, Ponceaurot, zu dem vierten 10 ccm einer dreimal so stark verdünnten Farbstofflösung. Die Farbstofflösung ist in reinem Zustand unbegrenzt lange haltbar, auch durch Zusatz eines Elektrolyten,  $\text{BaCl}_2$ , wird sie, wie Sie an dem ersten Röhren sehen, nicht merklich

verändert. Wir müssen sie daher als wahre Lösung betrachten, doch von einem gelösten Stoff von hohem Molekulargewicht. Ich schüttle nun die anderen drei Röhrchen gut durch; hierbei beladen sich die Kriställchen des Karbonats an ihrer Oberfläche mit Farbstoff. Sie sehen, daß die so gefärbten Kristalle im letzten Röhrchen rasch zu Boden sinken und daß die darüber befindliche Lösung klar und nahezu farblos wird; in den beiden Röhrchen mit viel Farbstoff aber ist nur ein Teil desselben auf der Oberfläche der Kristalle verdichtet worden, ein wesentlicher Teil dagegen in der Lösung geblieben. Sie sehen, daß aus einer solchen Lösung die Kristalle sich nur äußerst langsam absetzen, die Lösung bleibt trübe und nur die groben Teile fallen zu Boden. Setze ich aber hier etwas Elektrolytlösung zu, so fällt dieselbe die Kristalle mit dem größten Teile des Farbstoffes aus. Es verhalten sich also die mit Farbstoff beladenen Kristalle wie Kolloide. Daß solche Verhältnisse bei der Beurteilung des Zustandekommens der Sedimentation eine wesentliche Rolle spielen dürften, scheint keinem Zweifel zu unterliegen; sind doch in den meisten in der Natur in Frage stehenden wäßrigen Lösungen alle Bedingungen zur Bildung von Emulsionen gegeben, ebenso wie in denselben gröbere kristallinische und nichtkristallinische Suspensionen vorhanden sein dürften. Es möge hier z. B. nur auf die Verhältnisse an größeren Flußmündungen hingewiesen werden. Diese Flüsse führen große Mengen kolloidaler Teile sowie gröberen Materiales dem Meere zu, das in seinen Salzen den fällenden Elektrolyten besitzt. So kommt es zu den bekannten plastischen marinen Uferbildungen, den sog. Litoralabsätzen.

Das Studium der kolloidalen Lösungen wird uns über die Struktur mancher Sedimente Aufschluß geben können, und umgekehrt werden wir erwarten können, aus der Struktur der Sedimente Schlüsse auf die Verhältnisse ziehen zu können, unter denen sie entstanden sind.

Auf die große Rolle, die die kolloidalen Lösungen, die abgeschiedenen Kolloide, sowie die verfestigten Gele und die Erscheinung der Adsorption in der mineralischen Natur spielen, haben bereits früher vereinzelt Forscher, in neuester Zeit aber vor allen Dingen Doelter, Cornu und deren Mitarbeiter nachdrücklich hingewiesen (vorzüglich in dem eingangs zitierten Sammelheft der Zeitschrift für Kolloidchemie). Auf einige Einzelheiten aus diesen Arbeiten werde ich nachher noch zu sprechen kommen.

Wir wenden uns zunächst einer Betrachtung zu, die in neuerer Zeit H. Schade<sup>1)</sup>, ein Mediziner, über die Entstehung der Rogen-

1) Schade, Kolloid. Ztsch. 1909, 175; Kolloid-chemische Beihefte 1910, 1, 375.



und Erbsensteine angestellt hat. Es ist vielfach beobachtet worden, daß die im tierischen Organismus sich bildenden Steine, die Gallen-, Nieren- und Blasensteine, eine konzentrisch-schalige Struktur besitzen und eine außerordentliche Ähnlichkeit mit diesen Rogensteinen haben (Fig. 130—132). Die Substanz der betreffenden Steine ist teils orga-

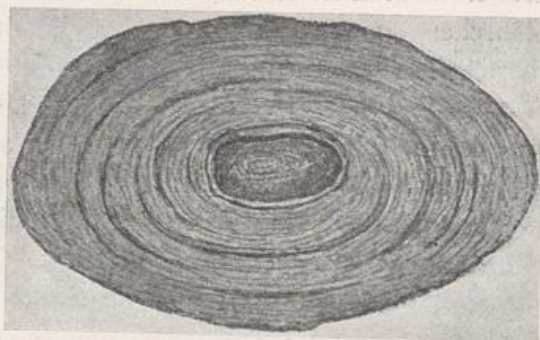


Fig. 130.

Weichelastischer Fibrin-eiweißstein. Ein pathologisches Gebilde aus der Bauchhöhle. Als Kern ein abgestorbenes Stück Gewebe umfassend.

Nach Schade l. c.

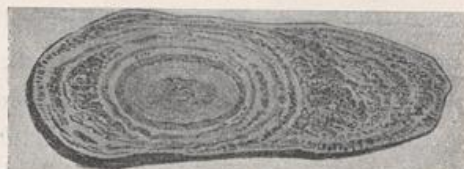


Fig. 131.

Fig. 131. Harnstein nach Ebstein u. Schwalbe. Handb. d. prakt. Medizin 1900, Bd. III, 1, S. 333. Photogr. nach Schade l. c.

Fig. 132. Harnstein nach Orth, Patholog.-anatom. Diagnostik 1900, S. 393. Photogr. nach Schade l. c.



Fig. 132.

nischer, teils anorganischer Natur. Es gelingt nun einerseits durch Chloroform die organische, andererseits durch Säuren die anorganische Substanz aus den Steinen herauszulösen, ohne daß dieselben dabei ihre Struktur verlieren. Das müßte aber der Fall sein, wenn die eine Substanz nur als Bindemittel für die andere dienen würde, wie dies ja bekanntlich bei vielen Sedimentgesteinen, z. B. den Psammiten der Fall ist. Schade konnte nun feststellen, daß solche konzentrisch-schalige Struktur stets da auftritt, wo ein Gel-bildendes Kolloid gleichzeitig mit einem kristallinen Stoff aus einer Lösung zur Abscheidung gelangt. Er stellte sich eine kolloidale Lösung von Fibrin aus Rinderblut her und schüttelte dieselbe mit einer bestimmten Menge von Kalziumphosphat oder Karbonat. Zu der milchig aussehenden Flüssigkeit setzte er nun einen Elektrolyten, Kalziumchlorid zu, wodurch die Gelbildung alsbald eintritt. Bereits nach wenigen Minuten erhält

er so einen elastisch festen Sedimentfibrinkuchen und nach einer Zeit von 14 Tagen bis 4 Wochen ist dieser vollständig steinartig hart geworden. Ganz besonders rasch erfolgte aber der Erhärtungsvorgang am Boden des Glases dort, wo sich die größeren Kristalle des Sediments abgesetzt hatten.

Die mikroskopische Beobachtung lehrt, daß das zuerst ausfallende Produkt eine ziemlich homogene Beschaffenheit besaß, während dieselbe im Laufe der Zeit immer heterogener wurde, dadurch bedingt, daß die ausgefallenen Sedimentkristalle in Berührung mit dem Gel genau wie in Berührung mit einer Flüssigkeit wuchsen und schließlich Größen bis zu 1—2 mm erreichten. „Der Querschnitt legt ausgesprochene Gerüstbildungen frei, meist unregelmäßig gelagerte Balken durchziehen



Fig. 133.

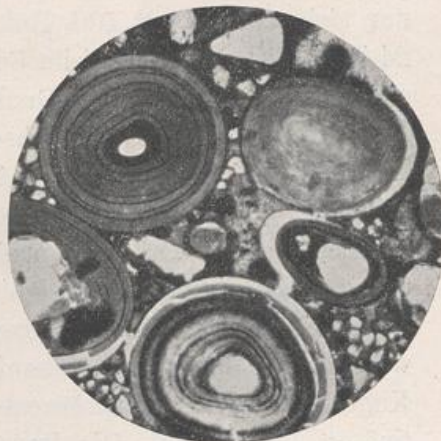


Fig. 134.

das Feld und schließen oft mit klarer Flüssigkeit gefüllte Lücken zwischen sich ein. In den Balken selbst oder an kompakteren Stellen sieht man dabei ferner gelegentlich die Bildung deutlicher Kristalle. Bei der Entstehung dieses Gerüstwerkes ist offenbar sowohl das sedimentierte Salz als auch das Fibrin beteiligt, denn nach Auflösen des Sediments in säurehaltigem Formol erkennt man noch deutlich die gleiche Struktur.“ In den älteren Präparaten tritt dann auch deutlich eine radiäre Strahlung auf. Bei schubweise mehrfach wiederholter Sedimentfibrinfällung soll dann die konzentrische Schichtung des Gebildes erhalten werden.

Die äußere Ähnlichkeit zwischen dem organogenen Harnstein und dem Rogenstein (Fig. 133—134) veranlaßt Schade nun, einen näheren

Vergleich zwischen denselben zu ziehen und er gelangt zu dem Resultat, daß dieselben vollständig analoger Bildung sein müssen. So findet sich auch bei ihnen das Kolloid als Gerüstsubstanz teilweise noch unverändert vor. Dieses Kolloid ist meist Eisenhydroxyd oder Siliciumhydroxyd, bisweilen auch beides zusammen. Bei einem Lothringer Rogenstein konnte er Eisenhydroxyd als Gerüstsubstanz nachweisen. Aus dem Karlsbader Erbsenstein bleibt beim Auflösen in Salzsäure die Gerüstsubstanz als gallertige Kieselsäure zurück.

Besonders charakteristisch ist das außerordentliche Mißverhältnis zwischen der Menge des Kolloids in dem Wasser und seinem Gehalt in den Sedimenten. Nach der allgemeinen Geologie von Roth, Bd. I, S. 580 enthält die Karlsbader Sprudelquelle nur 1,17 Teile Eisenoxydul (als Karbonat berechnet) auf 100 Teile  $\text{CaCO}_3$  und aus dieser Quelle können sich Sedimente abscheiden, die bis zu 77 Teile  $\text{FeCO}_3$  auf 100 Teile  $\text{CaCO}_3$  enthalten, während die Kieselsäure in diesen Abscheidungen nur sieben Teile auf 100 Teile  $\text{CaCO}_3$  ausmacht, obgleich im Wasser 24 Teile  $\text{SiO}_2$  auf 100 Teile  $\text{CaCO}_3$  enthalten waren. Umgekehrt haben sich aus einer badischen Quelle aus einem Wasser mit zirka gleichen Mengen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  Absonderungen gebildet, die nahezu fünfmal so viel  $\text{SiO}_2$  enthielten als  $\text{CaCO}_3$ . Ganz Analoges lehrten die Fibrinversuche, wo 0,07 % Fibrin noch zu einer Steinbildung genügten. Ganz Ähnliches sahen wir auch vorhin bei den Farbstoffversuchen, wo nahezu der gesamte Farbstoff durch das Sediment der Lösung entzogen wurde. Auch plastische Oolithe anorganischer Entstehung sind bekannt geworden. So fand z. B. Descloizeaux in einem Sinternest sphärische Kugeln in einer Kieselsäureabscheidung, die von der Art einer gelatinösen Paste war. Die Bedeutung des Kerns solcher Oolithe<sup>1)</sup> wird gleichfalls erklärlich. Kristallisationsauslösend kann derselbe zweifellos nicht gewirkt haben, da er aus vollständig anderem Material besteht als der kristallisierende Stoff, wohl aber wird er durch seine adsorbierenden Kräfte die Anhäufung der kolloiden ausfallenden Substanz bewirken.

### Die Natur der Gele und ihre Bedeutung im Mineralreich.

Wir hatten gesehen, das bestimmte kolloide Lösungen die sog. Emulsionskolloide bei ihrer Abscheidung eine große Menge Wasser

1) Siehe z. B. Abb. 134, sowie Linck Jen. Ztschr. f. Naturw. 1909, 267. Hier auch Näheres über die Theorie der Entstehung der Oolithe sowie im N. Jahrb. B.-B., (1903), Bd. XVI, 495.