



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

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

**Marc, Robert**

**Jena, 1911**

b) Die Natur der Gele und ihre Bedeutung im Mineralreich

---

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

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.

mit niedernehmen und zu stark wasserhaltigen amorphen Gebilden erstarren, solche Gebilde nannten wir Gele. In der Natur spielen solche Gele eine nicht unbedeutende Rolle und wir fragen uns zunächst: Wie kommen dieselben hier zustande?

Zur Beantwortung dieser Frage halten wir uns an ein konkretes Beispiel: die Kieselsäure. Kolloide Kieselsäureemulsionen und Kieselsäuregele lassen sich in recht verschiedener Weise im Laboratorium erhalten. Wenn wir Salzsäure zu einer stark verdünnten Lösung von Wasserglas (Alkalisilikat) hinzufügen, so wird durch die Salzsäure die Kieselsäure ausgetrieben, die Lösung bleibt aber klar, weil die Kieselsäure kolloidal gelöst bleibt. Durch Wasserentziehung können wir dann in einfacher Weise zum Gel gelangen. Ist die Wasserglaslösung konzentrierter, so erhalten wir unmittelbar das Gel. Die Vorbedingungen für die Bildung solcher kolloider Lösungen bzw. Gele sind in der Natur vielfach gegeben: alkalische Wässer, die mit Kieselsäure in Berührung stehen, bilden die nötigen verdünnten Alkalisilikatlösungen, aus denen die Kieselsäure durch die Wirkung der Kohlensäure ausgetrieben werden kann.

Es hat sich nun gezeigt, daß wenn man frisch mit Salzsäure versetzte Alkalisilikatlösung durch eine Pergamentmembran diffundieren ließ, die Kieselsäure gleichfalls hindurchdiffundiert. Erst nach einiger Zeit wird dieselbe nicht mehr hindurchgelassen. Es kommt also nicht gleich nach Zusatz der Salzsäure zu der Bildung einer kolloidalen Lösung, sondern es entsteht zunächst eine echte Kieselsäurelösung, die naturgemäß bei der geringen Löslichkeit der Kieselsäure stark übersättigt ist. Durch die plötzliche Entspannung dieser übersättigten Lösungen gelangen wir dann zu den kolloiden Zuständen (Lösungen bzw. Gelen), ganz analog wie durch eine plötzliche Abkühlung Schmelzen zu amorphen Gläsern erstarren. Auch der kolloidale Zustand ist gegenüber dem kristallisierten labil.

Über die Natur der Gele, die sich bei langsamer Eintrocknung aus den kolloiden Lösungen abscheiden, ist in neuerer Zeit Genaueres bekannt geworden<sup>1)</sup>. Der Wassergehalt dieser Gele ist zunächst recht bedeutend; so kann ein frisch dargestelltes Kieselsäuregel auf 1 Mol Kieselsäure 50—300 Mole Wasser enthalten, es hat dann die bekannte quallige Konsistenz. Beim systematischen Entwässern ändert sich die Eigenschaft ziemlich stetig; bei ca. 30—40 Molen Wasser kann man das

1) Bütschli, Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Proto-  
plasma, Leipzig 1892. Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1900.

Gel schneiden, bei 12 Molen pulvern, bei 10 Molen wird es bröcklig, bei 6—7 Molen hart und spröde.

Nach den Untersuchungen von Quincke und Bütschli sowie den Messungen van Bemmels<sup>1)</sup> sind diese Gele dadurch entstanden zu denken, daß die kolloidal verteilte Substanz, indem sie sich sedimentiert, große Mengen Wasser an ihrer Oberfläche adsorbiert hält. Diese mit adsorbiertem Wasser beladene, feinverteilte Substanz bildet eine Art festen schaumartigen Gerüsts, in dessen Hohlräumen weiteres Wasser eingeschlossen ist.

Diese Gerüststruktur konnte Bütschli direkt mikroskopisch nachweisen. Dementsprechend werden wir auch zweierlei Stadien bei der Entwässerung solcher Gele bei konstanter Temperatur beobachten. Der eine Teil des Wassers wird bei konstantem Druck entweichen können, während der adsorbierte Teil nur bei Druckabnahme zu entweichen vermag und zwar wird der Wasserdampfdruck dieses Teiles der  $1/n$ -Wurzel aus der noch gebundenen Wassermenge proportional sein.

Bringt man solche entwässerte Gele mit Wasser in Berührung, so findet wiederum Wasseraufnahme statt, und zwar kann sowohl Wasser adsorbiert werden als auch in die noch vorhandenen Hohlräume eindringen. Dieser Vorgang wird als Quellung bezeichnet.

Bei der Quellung findet ganz allgemein Volumabnahme statt, d. h. das Volumen des entstehenden Geles ist geringer als die Summe der Volumina von entwässertem Gel und aufgenommenem Wasser. Es ist daher klar, daß Drucksteigerung die Quellung begünstigen muß.

Wie wir sahen, ist das Gel gegenüber dem kristallinen Stoff labil. Der Übergang muß, da der kristallinische Stoff wasserfrei ist, unter Wasserabgabe erfolgen<sup>2)</sup>, d. h. es muß Arbeit gegen die Adsorptionskräfte geleistet werden. Es ist daher zu erwarten, daß ein Kristallinischwerden um so leichter eintreten wird, je weitgehender ein solches Gel bereits entwässert ist. Ferner wird im allgemeinen das Kristallinischwerden eines stark wasserhaltigen Geles unter Volumzunahme erfolgen (indem Summe von entbundenem Wasser und kristallinischer Substanz ein größeres Volumen einnimmt als das wasserhaltige

1) van Bemmelen, Zeitschrift für anorgan. Chemie, 5, 466 (1894); 13, 233 (1897); 18, 14 u. 98 (1898); 30, 265 (1902). Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 7, 37 (1888).

2) Unter Umständen kann natürlich das Wasser teilweise bei der Kristallisation chemisch gebunden werden. So ist nach van Bemmelen der Hydrargyllit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als ein Produkt der Kristallisation wasserhaltigen Tonerdegels zu betrachten und findet sich vielfach in Begleitung von solchem.

Gel). Es wird daher im allgemeinen Druck die Kristallisation eines Gels verzögern.

Diese Tatsachen sind von Wichtigkeit, wenn wir uns das häufige gemeinschaftliche Vorkommen chemisch identischer Substanzen in kristallinischem und kolloidem Zustand in der Natur erklären wollen. So trifft man vielfach, wie Cornu<sup>1)</sup> dargetan hat, den kristallisierten Quarz und Chalcedon in paragenetischem Vorkommen mit den Gelen Opal oder Kacholong, und zwar lassen sich Fälle aufzählen, wo der kristallisierte Stoff erst sekundär aus dem Gel und andere, wo er direkt aus der Lösung entstanden zu denken ist.

Wir haben in den Gelen eine dritte Art von wasserhaltigen Produkten kennen gelernt. Die eine dieser Arten waren die Hydrate, die eine chemische Verbindung mit Wasser darstellten, die andere die nach dem Typus der Zeolithe gebildeten Stoffe, die das Wasser in Form einer festen Lösung enthielten und schließlich die Gele, die das Wasser teils in adsorbierter Form, teils als eine Art Einschluß in einem äußerst feinen Zellgewebe enthalten.

Diese drei Arten wasserhaltiger Stoffe werden sich durch ihre Entwässerungskurven am eindeutigsten unterscheiden (Fig. 135).

Für die Hydrate besitzt die im Druckkonzentrationsdiagramm<sup>2)</sup> eingetragene Entwässerungskurve eine treppenförmige Gestalt, wie wir dies in Kap. 1 (Fig. 76) gesehen hatten, bei den festen Lösungen wird sie durch eine stetige durch den Nullpunkt gehende Linie zum Ausdruck gebracht, die, die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes vorausgesetzt, eine Gerade ist<sup>3)</sup>. Die Entwässerung eines Gels erfolgt zunächst entlang einer zur Konzentrationsachse parallelen Linie, also bei konstantem Druck, bis alles in den Zellräumen vorhandene Wasser ent-

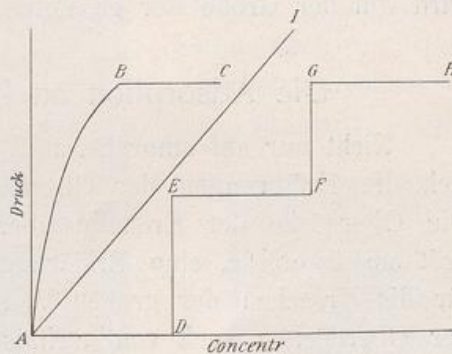


Fig. 135.

- CBA* Entwässerungskurve von Gelen.
- CB* Entweichen des in den Schaumwänden eingeschlossenen Wassers.
- BA* Entweichen des adsorbierten Wassers.
- IA* Entwässerungskurve für feste Lösungen.
- HGFEDA* Entwässerungskurve für Hydrate-

1) Kolloid.-Zeitschr. 1909, 285.

2) Konzentration hier in allen Fällen: Menge homogen und nicht homogen gebundenen Wassers in Menge fester Substanz.

3) Tatsächlich weichen diese Kurven von einer Geraden stark ab. Vgl. Löwenstein, Z. f. anorg. Ch. 63 (1909), S. 69.

wichen ist und nun schließt sich in einem Knick eine kontinuierliche logarithmische Kurve an, die die Abgabe des adsorbierten Wassers zum Ausdruck bringt (Linie *ABC* der Fig. 135). Der Knickpunkt *B* hat nicht wie die Knickpunkte *E* und *G* der Entwässerungskurve des Hydrats eine stöchiometrische Bedeutung, man darf also nicht aus seinem Auftreten auf die Existenz einer Verbindung schließen<sup>1)</sup>, seine Lage wird von der Größe der gesamten Oberfläche des Gels abhängig sein.

### Die Adsorption an kristallinen Stoffen.

Nicht nur auf amorphe, auch auf kristallinische Oberflächen lassen sich die Erfahrungen der Oberflächenchemie in Anwendung bringen. Die Oberfläche der Kristalle aber ist für den Kristallographen von größtem Interesse, eine Erklärung und ein vollständiges Verständnis für die Ursachen der großen Verschiedenartigkeit in der Ausbildung der Oberflächen auch von technischer Wichtigkeit. Sehen wir doch, daß die äußere Form, der Habitus der Kristalle, oft von den unfaßbarsten Zufällen abhängig ist, daß man bisweilen unter scheinbar vollständig gleichen Umständen bald spießig ausgebildete Nadeln, bald Tafeln, bald in drei Dimensionen gut ausgebildete Kristalle zu erhalten vermag.

Wir wollen diese Tatsachen zunächst vom theoretischen Standpunkt betrachten:

Um einen Kristall zu zerteilen, ist ganz ebenso wie zur Zerteilung amorpher Stoffe Energieaufwand erforderlich. Es ist also der feinverteilte Kristall gegenüber dem großen Kristall energiereicher, er besitzt einen Überschuß an Oberflächenenergie und ist bestrebt, diese Oberflächenenergie auf ein Minimum zu reduzieren. Steht der verteilte Kristall mit einem Lösungsmittel in Berührung, so wird sich das Pulver auflösen und zu einem großen Kristall abscheiden müssen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß große Kristalle auf Kosten der kleinen wachsen.

Der bei genügend langsamem Wachsen entstehende stabilste Kristall wird also stets die Form annehmen, bei der seine Oberflächenenergie ein Minimum ist. Diese Form ist bei kristallinen Stoffen nun aber nicht mehr wie bei amorphen Stoffen und Flüssigkeiten die

1) Nichtberücksichtigung dieser Tatsache hat kürzlich zu einer gänzlich unrichtigen Theorie der Kieselsäurehydrate geführt. Siehe hierüber: Tschermak, Z. f. phys. Ch., 53, 349—67 (1905) und seine Schüler Sitzungsber. K. Akad. d. Wissensch., Wien 112, 355 (1906); 115, S. 217, 697, 1081, 1177 (1907), Jordis, Ztschr. f. angew. Ch. 19, 1697. Mügge, Zentralbl. f. Miner. u. Geol. (1908) 129, 225, 325. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Ch. 59 (1908) 225, 62 (1909), 1. Tschermak, Z. f. anorg. Ch. 63 (1909) 230.