

Hydrazinhydratlösung hinzufügt, wobei man den Kolbeninhalt umschwenkt und in dem Momente, in dem die Bildung des Hydrosols vollzogen ist, gut abkühlt. Es ist klar, daß das letztgenannte Verfahren nur bei großer Vorsicht befriedigende Resultate liefert; in den meisten Fällen wird das Sol auf diese Weise nicht vollkommen rein, sondern mit etwas Gel verunreinigt gewonnen.

Das nach der einen oder anderen Methode erhaltene Sol wird in einen bereits vorbereiteten Dialysator gegossen und kann sehr weitgehend dialysiert werden.

In gereinigtem Zustande stellt das Hydrosol des Selens eine im durchfallenden Lichte rot gefärbte, im auffallenden Lichte blau fluoreszierende Flüssigkeit dar; diese läßt sich durch Kochen konzentrieren und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, filtriert werden. Auf Zusatz von Elektrolyten wird das Gel ausgeschieden, und zwar zeigt sich dies deutlich dadurch an, daß die ursprünglich rot gefärbte Flüssigkeit im durchfallenden Lichte bläulich rot wird. In diesem Augenblicke beginnt der Zerfall des Hydrosols, und das elementare

Selen scheidet sich in der roten Modifikation ab, die dann beim Erhitzen in die schwarze übergeht.

Bei dem langsam erfolgenden Eindunsten des Hydrosols über konzentrierter Schwefelsäure im evakuierten Exsikkator erhält man bisweilen auch das feste Hydrosol, allerdings sehr oft und zum größten Teile mit dem Gel vermenget, in Gestalt einer rot gefärbten, bröckeligen Masse, die sich von reinem Wasser wieder — aber, wie gesagt, meist nur zum Teil — zu dem flüssigen Hydrosol auflösen läßt.

Weiter angestellte Versuche haben ergeben, daß aus wässrigen Lösungen von Selendioxyd in der nötigen Verdünnung auch mit Hilfe von Hydroxylaminchlorhydrat und von unterphosphoriger Säure das flüssige Hydrosol des Selens gewonnen werden kann. Indessen halten sich diese Sole, genau wie es bei dem flüssigen Tellurhydrosol angegeben worden ist, ohne gleichzeitige Anwesenheit eines Schutzkolloids nicht sehr lange, da die in den Flüssigkeiten enthaltenen Elektrolyte selbst durch die Dialyse nur schwierig und unvollständig entfernt werden können. (Fortsetzung folgt.)

## Zur Entstehung der Harnsteine und ähnlicher konzentrisch geschichteter Steine organischen und anorganischen Ursprungs.

(Schluß)

Von Heinrich Schade.

Bedeutung der zeitlichen Aufeinanderfolge der Niederschläge.

Wenn der Vorgang der Kolloidgerinnung mit einem deutlichen Abstand zeitlich vorhergeht, d. h. wenn das Fibrin erst nach bereits erfolgter Ausbildung eines zusammenhängenden Kuchens in die Lösung mit dem entstehenden Sediment hineingebracht wird, so kommt es nicht zur Bildung jener kompakten steinartigen Masse. Das Kristalloidsediment setzt sich zur Hauptsache nur an die Oberfläche der kolloiden Masse; im Inneren bleibt diese im wesentlichen unverändert. Die Art des oberflächlichen Ansatzens ist aber verschieden je nach dem Festigkeitsgrad, der dem Fibrin zur Zeit des Hineingelagens in die sedimentierende Lösung eigen ist. Je lockerer noch die geronnene Masse ist, um so inniger zeigt sich auch die Verbindung mit dem dazutretenden Sediment. Bei sehr weichen Gerinnseeln finden in der Randzone des Kolloids sogar derartig intensive Sediment-

imprägnationen statt, daß die Oberflächenschicht hernach als harte Schale ihren Fibrinkern umschließt.

Nimmt man die Reihenfolge der Vorgänge umgekehrt, d. h. tritt zunächst die Ausfällung des Kristalloids ein, so ist es von Bedeutung, ob das Sediment noch im amorphen feinstkörnigen Zustand ist oder sich bereits in Form mehr oder weniger deutlicher Kristalle abgesetzt hat. Denn wenn größere Kristalle zur Ausbildung gelangt sind, so werden diese bei hernach eintretender Kolloidgerinnung nur als Fremdkörper vom Netzwerk des Fibrins umschlossen. Derartige Kolloidgebilde stellen aber ein von zahlreichen charakteristisch geformten Lücken durchsetztes Gerüst dar und unterscheiden sich somit durchaus von der organischen Grundsubstanz, die wir bei den Harnsteinen vorfinden. Mit feinstkörnigen Salzniederschlägen gibt dagegen auch die nachträglich eintretende Fibringerinnung bei der üblichen mikroskopischen

Untersuchungsweise der Steingerüste eine als lückenlos sich darstellende Grundmasse.

#### Nähere Struktur der Sediment-Fibrinsteine.

Die Oberfläche der Sediment-Fibrinsteine entspricht der Wandbeschaffenheit des Gefäßes, in welchem die Gerinnung sich vollzieht; sie ist glatt bei Versuchen in gläsernen Behältern. Wird aber ein Sedimentfibringerinnsel, noch bevor eine stärkere Schrumpfung eingetreten ist, aus dem Glas, in dem es entstand, herausgenommen und freiliegend in Wasser (oder Salzlösung) hineingebracht, so erfährt die Oberfläche während des langsam vor sich gehenden Schrumpfungs-Prozesses noch weitere Veränderungen. Die glatte Fläche wird allmählich mehr oder weniger rau, von zementartiger Beschaffenheit oder von einem Aussehen, als wenn die Oberflächenschicht aus zahlreichen kleinen, festaufgeklebten, unregelmäßig kugeligen Gebilden entstanden wäre; auch kann die Oberfläche durch nachträglich aus der Masse herauswachsende Kristalle (z. B. bei Tripelphosphat bis zu 1—2 mm Größe beobachtet) eine spitzige Beschaffenheit annehmen oder bei minder deutlich einsetzender Kristallbildung einem wirr verflochtenen Maschenwerke gleichen.

Im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Aenderungen vollzieht sich auch eine deutliche Umwandlung der inneren Masse. In den ersten Tagen ist das Gerinnsel völlig homogen, festgekäster Milch vergleichbar. Allmählich wird die Schnittfläche ungleichmäßiger, zunächst nur mit feinsten Körnung leicht rau. Bei 4—6 Wochen langer Aufbewahrung unter Wasser findet man häufig (besonders schön bei Tripelphosphatsteinen) deutliche Strukturbildungen der inneren Masse: der Querschnitt legt ausgesprochene Gerüstbildungen frei; meist unregelmäßig gelagerte Balken durchziehen das Feld und schließen oft mit klarer Flüssigkeit gefüllte Lücken zwischen sich ein; in den Balken selbst oder an kompakteren Stellen sieht man ferner dabei 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 zeigt die restierende organische Grundsubstanz noch deutlich die gleiche Struktur. Dabei ist charakteristisch, daß auch hier, ebenso wie es R. E. Liesegang<sup>12)</sup> bei den Niederschlags-

bildungen in Gelatine beobachtete, allemal dort das Fibrin am dichtesten angehäuft lag, wo das Sediment sich zu Balken oder ähnlichen festen Bildungen zusammengezogen hatte. Das Fibrinbild ist nicht etwa das Negativ der Sedimentorientierung, sondern es ist — ebenso wie zumeist bei den natürlichen Harnsteinen — in der räumlichen Anordnung mit der Struktur des Sediments identisch.

Die näheren Bedingungen und Verhältnisse dieser sekundären Umbildungen, bei denen offenbar die Schrumpfung des Kolloids und das Kristallisationsbestreben des Sediments die Hauptrolle spielen, sind nicht von mir untersucht worden. Nur will es mir scheinen, daß im allgemeinen bei großem Sedimentgehalt und geringer Menge des Kolloids die Kristallbildung, bei umgekehrtem Verhältnis das Entstehen amorpher maschiger Strukturen begünstigt war.

Eine deutliche Schichtenbildung zumal eine solche von konzentrischer Anordnung, habe ich bei den bisher beschriebenen schnell und einzzeitig entstandenen Sediment-Fibrinfällungen nicht beobachtet<sup>13)</sup>.

Andeutungen einer radiären Strahlung waren in den älteren Präparaten, wo auch sonst Strukturbildungen aufgetreten waren, zuweilen vorhanden; in den frisch niedergeschlagenen Massen fehlte stets jede radiäre Anordnung.

#### Frage der Schichtenbildung.

Bei schubweise mehrfach wiederholter Sedimentfibrinfällung ergibt sich die Schichtung des erhaltenen Gebildes als notwendige, fast selbstverständliche Folge.

Diese Befunde der Schichtung lehnen sich eng an manche auch sonst aus der Pathologie bekannte Beispiele an, in denen das Fibrin sich in geschichteten Zonen niederschlägt. So beobachtet man z. B. bei Krankheitsprozessen der Brust- oder Leibeshöhle nicht selten, daß das in den krankhaften Flüssigkeits-Ausschwitzungen

<sup>13)</sup> Betreffs der Möglichkeit, daß auch in einzzeitig entstandenen Gallertbildungen durch nachträglich entstehende Kristalloidniederschläge ausgesprochene Schichtenbildungen zustande kommen können, sei auf die interessanten Arbeiten R. E. Liesegang's („Ueber chemische Reaktionen in Gallerten“, Düsseldorf 1898, und ferner Koll.-Zeitschr. 2, 70—75, 1907) verwiesen. Die von diesem Forscher erhobenen und in der letztgenannten Arbeit z. T. photographisch wiedergegebenen Befunde geben sicherlich zu denken, ob nicht auch an natürlichen Harnsteinen — abgesehen von den durch die schubweise Entstehung bedingten Schichtenbildungen (s. u.) — noch Schichtungen durch sekundäre Diffusionsvorgänge oder dergl. entstanden sein könnten.

<sup>12)</sup> Koll.-Zeitschr. 1, 365 (1907).

dieser Höhlen enthaltene Fibrin sich an den Wandflächen oder auch sonst um einen „Kern“ in der Gestalt deutlich geschichteter Ablagerungen absetzt. Fig. 1 stellt ein derartiges Fibrineiweißkonkrement mit schön ausgebildeter vielfacher Schichtung dar, welches sich in der freien, mit Flüssigkeit gefüllten Leibeshöhle eines Kranken gebildet hat. Formverwandte geschichtete Fibrineiweißkonkremente sieht man auch häufig sich an den Wandungen der Blutgefäße aus dem strömenden oder gestauten Blut absetzen („geschichtete Thromben“); oft bestehen diese Gerinnsel aus reiner Fibrineiweißmasse, oft aber sind sie auch von Einschlüssen, so z. B. Kalkniederschlägen oder roten Blutkörperchen durchsetzt, ohne daß durch diese Beimengungen eine Störung in der Schichtstruktur eintritt. Der Uebergang von diesen Gebilden zu den oben beschriebenen experimentell erzeugten „Harnsteinen“ ist offenbar nur ein gradueller; die Masse der „organischen Gerüstsubstanz“ tritt dabei mehr und mehr zugunsten der Menge an Einlagerungsmaterial (Kristalloidsediment) zurück.

Es stellt sich nun die Frage zur Prüfung, ob die natürlich im Harn vorkommenden Steine mit den hier künstlich erhaltenen Gebilden nur mehr zufällig die äußere Form und die Art des Aufbaus gemeinsam haben oder ob dieser Formverwandtschaft auch eine verwandte Genese zugrunde liegt. Schon der Umstand, daß alle für die künstliche Entstehung der Steine erforderlichen Vorbedingungen sich in den Harnwegen, speziell im Nierenbecken und in der Blase, realisiert finden, scheint sehr für die gleiche Art der Genese zu sprechen. Eine solche Auffassung liegt um so näher, als nachgewiesenermaßen schon ganz minimale Mengen von Kolloid (z. B. 0,07 Proz. Fibrin) ausreichen, so daß sogar dann noch „Steinbildung“ im Sediment entstehen kann, wenn in der Flüssigkeit nichts von einer Gerinnung bemerkbar ist. Diese Theorie des Steinbildungsprozesses ist aber auch direkten Beweisen zugänglich. Aus pathologischen Befunden weiß man, daß das Steinbildungsmaterial sich vorübergehend statt in festem Zustande in Form einer noch plastischen, zementähnlichen Masse vorfindet. Der plastische Zustand ist aber reinen kristalloiden Sedimenten niemals eigen; er ist vielmehr, wie namentlich die neueren Untersuchungen an Ton, Lehm, Zement und ähnlichen Stoffen ergeben haben, stets ein Charakteristikum dafür, daß fein verteilten Kristalloiden kolloide Stoffe untermengt sind. Außerdem sind aber

in der pathologischen Literatur, obwohl sicherlich nicht mit speziellem Interesse nach dieser Richtung hin geforscht wurde, doch einige Fälle verzeichnet, in denen als „Abarten“ Uebergangsformen von den Sedimentkolloidsteinen zu mehr oder weniger reinen Kolloidgerinnungen beobachtet wurden, so in den Arbeiten von Küster und Morawitz und Adrian u. a. Besonders aber sei hier auf die interessanten Mitteilungen von Peipers verwiesen, in denen bei einem Fall von Schrumpfniere als „besondere Formen von Nierensteinen“ eine sehr bemerkenswerte Reihe jener Uebergangsformen beschrieben worden ist: es fanden sich bei einem und demselben Patienten 1. normal aussehende feste Steine; 2. ein noch plastischer Stein (4:3:1,5 cm) von derartig weicher Konsistenz, daß mit dem Fingernagel ohne Mühe Substanz sich abschaben ließ; 3. „fibrinartige“ weiche, zusammengeballte Eiweißgerinnsel von hellziegelgelber Farbe; 4. ein Gebilde mit einem geschichteten harten Stein als Kern (7:11 mm) und einem sich peripher ansetzenden, ebenfalls geschichteten, fast sedimentfreien Eiweißmantel. — Wir sehen somit, wie bei dem Vorhandensein dieser Uebergangsformen durch das klinische Beobachtungsmaterial die Verbindung hergestellt wird zwischen den reinen „Harnsteine“ und den eigentlichen Harnsteinen. Kurz, man ist, wie unter weiterer Berücksichtigung der speziell medizinischen Seite dieser Frage an anderem Orte<sup>14)</sup> des Näheren ausgeführt wurde, berechtigt, auch die Harnsteine als den oben beschriebenen künstlichen Präparaten analoge Mischfällungen von Kolloiden und Kristalloiden anzusehen und dabei dem Fibrin als irreversiblen Kolloid eine Hauptrolle zuzusprechen. Hiermit aber fallen zugleich der ärztlichen Therapie zur Verhütung und Beeinflussung des Harnsteinleidens Aufgaben zu, welche, ähnlich den oben bei Besprechung der Harnsäurelöslichkeit angegebenen Problemen, in der experimentellen Prüfung kolloidchemischer Fragen beruhen.

Von dem hier gewonnenen Standpunkt rückschauend erkennt man leicht einen mehr als äußeren Zusammenhang der Harnsteine mit den formverwandten Gebilden der anderen oben genannten Körperflüssigkeiten, mit dem „Gehirnsand“ und mit den „Reiskörperchen“ der Gelenke. Die Ähnlichkeit der Struktur entspringt offenbar einem gemeinsamen Moment der Genese: der Entstehung der Konkreme aus kolloidhaltigem Medium. Wenn aber hierin die Ursache der Eigenart der Harnsteine und der genannten

<sup>14)</sup> Münch. med. Woch. 1909, No. 1. u. 2.

strukturähnlichen Gebilde gegeben ist, so kann es nicht wundernehmen, daß diese Eigenarten gleichfalls bei manchen sonst im Körper entstehenden Kristalloidausfällungen in mehr oder minder deutlicher Ausbildung wiederkehren. Auch den Gallensteinen, den Pankreassteinen, den Speichelsteinen, kurz allen Steinbildungen, welche in den Ausfuhrwegen der sezernierenden Organe vor sich gehen, ist eine organische Grundsubstanz und ebenfalls oft eine konzentrische Schichtung eigentümlich; die „Gerüstmasse“ entstammt aber immer den Kolloiden, welche sich, sei es normal oder pathologisch in jenen Sekreten finden. Ja selbst in der Interzellularflüssigkeit des Gewebes können sich Konkreme der gleichen Struktur bilden, so u. a. auch im Bindegewebe, wovon Fig. 5 mit



Fig. 5

Kalkkonkrement mit Schichtung, aus der Interzellularmasse des Bindegewebes, Vergr. 1:200, Zeichnung nach Ziegler, Lehrb. d. allg. patholog. Anatomie 1892, Bd. I, p. 151.

dem Beispiel eines schön geschichteten Kalkkonkrements Zeugnis ablegen möge. Offenbar zeigt der menschliche Körper, da er in allen seinen Flüssigkeiten Kolloide beherbergt, nicht die Ausfällungserscheinungen der reinen Kristalloidlösungen, sondern die durch das Kolloid bedingten Modifikationen derselben, und zwar als eine der häufigsten Formen diejenige der hier besprochenen konzentrischen Schichtung.

Auch auf rein anorganisches Gebiet lassen sich diese Resultate übertragen; auch hier vermag die Wechselwirkung zwischen Krystalloiden und Kolloiden bei den Ausfällungsvorgängen den genannten organischen Konkrementen verwandte Gebilde zu erzeugen, wie mit besonderer Deutlichkeit einige mineralogische Befunde lehren. Fig. 6 stellt im mikroskopischen Bilde die Körnchen des bekannten, ganze Gebirgsmassen bildenden Lothringer „Rogensteins“ dar, Fig. 7 zeigt die Schlifffläche eines Karlsbader „Pisolithen“ in  $\frac{3}{4}$  natürlicher Größe. Auch diese Schichtsteine, welche in ihren Formen mit organischen Konkrementen, besonders den Harnsteinen, eine nicht zu verkennende Ähnlichkeit aufweisen, sind aus wässriger Lösung herausgedimentiert. Ihre Entstehung läßt sich auch heute noch beobachten. „Die Bildung von

Erbsenstein, besonders in Karlsbad, wird dadurch bewirkt, daß das wallende Wasser der Quelle so lange Sandkörner, Granitblöckchen usw. suspendiert erhält, bis sie durch Inkrustation zu groß und schwer geworden endlich zu Boden sinken. Die einzelnen Erbsen werden dort durch weiteren kristallinisch-faserigen Niederschlag zu einer festen Masse verkittet.“ (Zitiert nach F. Roth, Allg. u. chem. Geol. I, 581, 1879). Auch die rezente Bildung von Rogensteinen läßt sich aus der Literatur belegen<sup>15)</sup>.



Fig. 6

Lothringer Rogenstein, Vergr. 1:75, Photographie nach Original im mineralogischen Institut zu Kiel. (Mit konzentrischer Schichtung.)



Fig. 7

Karlsbader Erbsenstein,  $\frac{3}{4}$  natürl. Größe, Photographie nach Original im mineralogischen Institut zu Kiel, mit konzentrischer Schichtung und radiärer Strahlenbildung. (Außergewöhnlich großes Exemplar; zumeist von der Größe einer natürlichen Erbse).

<sup>15)</sup> Beiträge zur Geologischen Karte der Schweiz, Lieferung 11, 431, 1872 (Kaufmann). Die hier beob-

Je auffallender nun die Schichtung und der konzentrische Aufbau dieser Steine ist und je mehr sie sich dadurch von den Sedimenten kristalloider Natur unterscheiden, um so interessanter muß der Umstand sein, daß sich in ihnen wiederfindet, was wir in obigen Versuchen bei den organischen Konkrementen als das eigentlich Formgebende erkannt haben, nämlich der Gehalt an kolloider Substanz. So bestehen die im mikroskopischen Bilde gut kenntlichen konzentrischen Schichten der einzelnen „Oolithe“ des Rogensteins neben mehr oder minder reichlich mitgerissenen Karbonaten vorwiegend aus konzentrisch niedergeschlagenem Eisenoxydhydrat, also in der „Gerüstsubstanz“ aus einem offenbaren anorganischen Kolloid. Ein ähnliches gilt für die Erbsensteine Karlsbads, Vichys und anderer Quellorte. Hier haben wir als Kolloidsubstanz gleichfalls wiederum das Eisenoxydhydrat, daneben aber noch an Menge erheblich überwiegend die Kieselsäure. Diese Kolloide finden sich zunächst mitsamt den Kristalloiden in dem kohlensauren Wasser gelöst. Ihre Ausfällung kommt in einfacher Weise dadurch zustande, daß die Quelle beim Zutagetreten ihre Kohlensäure verliert, wodurch zugleich mit den Kolloiden der Kalk in Form seines Karbonates zur Absonderung gebracht wird, womit die Vorbedingungen zur Entstehung der Pisolithen gegeben sind. Dabei ist es besonders charakteristisch, daß die prozentuale Zusammensetzung der aus dem Quellwasser ausfallenden Bestandteile für das Mengenverhältnis, in dem sich die Stoffe zum Stein zusammenfügen, nur in beschränktem Sinne maßgebend ist.

Auch bei den anorganischen Kolloiden kommt es, ähnlich wie oben bei den Fibrinversuchen, zu ganz auffallenden Anreicherungen im Sediment. Aus einer Quelle, die wie der Karlsbader Sprudel 0,032 Proz. Kalziumkarbonat und nur 0,0071 Proz. Kieselsäure enthält, können feste Absätze entstehen, die auf 100 Teile Kalziumkarbonat bis zu 52 Teile Kieselsäure enthalten<sup>16)</sup> und die, wie ich in eigenen Versuchen an den Erbsensteinen beobachtete, bei Säurezusatz eine erhebliche Menge gallertiger oder krümeliger Kieselsäure freigeben. Diese Anreicherung des Kolloids geht aber gelegentlich noch erheblich

achten Bedingungen der Entstehung der Rogensteine sind derart einfach und übersichtlich; daß diese Beobachtung fast den Wert eines Experiments besitzt, jedenfalls für eventuelle Versuche zu einer experimentellen Erzeugung dieser Schichtsteine gute Anhaltspunkte bietet.

<sup>16)</sup> Vgl. Roth, *Allgem. u. chem. Geologie*, 1879. Analyse p. 580.

weiter; so wurde z. B. an einer Quelle zu Baden beobachtet, daß sich aus einem Wasser mit 0,01151 Proz. Kalziumkarbonat und 0,0119 Proz. Kieselsäure ein Absatz gebildet hatte, bei dem auf 100 Teile Kalziumkarbonat die erstaunliche Menge von 459 Teilen Kieselsäure kam<sup>17)</sup>. Aber auch sonst bieten diese Sedimentierungsvorgänge der Mischungen von kristalloider und kolloider Substanz an den Ausmündestellen der Quellen vielerlei an Interessantem. So sei hier nur kurz auf die fast spezifische Auslese hingewiesen, welche durch die Beziehungen der Kolloide zueinander und zu Elektrolyten hervorgerufen wird. So fällt z. B. in Karlsbad die Kieselsäure sogleich mit dem ersten eisenreichen Absatz aus und pflegt in dem späteren eisenarmen, aber kalkreicheren zu fehlen<sup>18)</sup>; ähnlich geht auch in Nauheim die Arsensäure zum Eisenoxydhydrat, so daß in den Sedimenten ihre Menge sogar in direktem Verhältnis zur Menge des Eisens gefunden wird<sup>19)</sup>. Auch die Bedeutung des „Kerns“ als Ansatzzentrum des Schichtsteines erscheint vom Standpunkt der Kolloidchemie in neuer Beleuchtung. Von einer Keimwirkung auf den Kristallisationsprozeß wird bei der chemischen Verschiedenartigkeit der Kerne (Sandteilchen, Quarzstücke, Pflanzenteile, Luftblasen usw.) wegen der spezifischen Natur dieses Einflusses nur in selteneren Fällen die Rede sein können. Dagegen verdienen Adsorptionswirkungen bei der Erklärung dieser Erscheinung eine eingehende Berücksichtigung. Denn es ist sehr wahrscheinlich, daß in den meisten Fällen die Fremdschubstanz einfach dadurch zum Zentrum der steinbildenden Ausscheidungen wird, daß die ausfallenden Massen durch die relativ große Oberflächenspannung an der Grenzfläche von Fremdkörper zu Wasser in dieser Grenzschicht zur Anhäufung gelangen. Als auf eine letzte interessante Besonderheit sei noch kurz auf den Umstand verwiesen, daß das hier besprochene steinbildende Material, ähnlich wie es oben für die Harnsteinmasse berichtet werden konnte, gelegentlich auch in dem Uebergangsstadium der noch plastischen Härte angetroffen wurde.

So fand u. a. Des Cloizeau<sup>20)</sup> in einem „Sinternest“ zahlreiche sphärische Kügelchen in einer Kieselsäureabscheidung liegen, welche von der Art einer gelatinösen Paste war; auch Mischungen von Eisenoxydhydrat und Kieselsäure

<sup>17)</sup> Ibidem p. 582.

<sup>18)</sup> Ibidem p. 580.

<sup>19)</sup> Ibidem p. 577.

<sup>20)</sup> Vgl. Roth, *ibidem* p. 591, Anm.

nach einer Analyse von Bischof (z. B. 75 Proz. Eisenoxyd, 14 Proz. Manganoxyd, 9,7 Proz. Kieselsäure) wurden in der Natur als „feuchte, knetbare, braune Masse“ gefunden<sup>21)</sup>. Bei einem solchen Zwischenstadium der reinen<sup>22)</sup> und der mit Kristalloiden durchmengten Kolloidfällungen ist naturgemäß die Möglichkeit großer Formvariationen gegeben<sup>23)</sup>; eine der häufigsten Anordnungen scheint — in weitgehender Analogie zu den organischen Schwesterngebilden — die schichtförmige Ablagerung zu sein, sei es nun in konzentrischen Kugelschalen um geeignet suspendiert erhaltene Zentren oder mehr flächenhaft ausgebreitet am Boden der Flüssigkeitsbecken<sup>24)</sup>. Die gelegentlich dabei zu be-

<sup>21)</sup> Ibidem p. 546.

<sup>22)</sup> So finden sich in den heißen „Kieselquellen“ schön geschichtete, zum Teil auch lamellenartig blätternde Absätze, welche bis zu 95 Proz. aus Kieselsäure bestehen. Roth, ibidem p. 590 592 usw.

<sup>23)</sup> Es sei gestattet, hier anhangsweise der Vermutung Raum zu geben, daß etwa auch die ganz eigentümliche Formung der sogenannten „Eisenblüte“ mit Kolloiderscheinungen verwandt sein könnte. Die Bildungen haben einen Charakter, der den Kolloidchemiker nachdrücklich an die sogenannten „Myelinformen“ erinnern muß.

<sup>24)</sup> Wenn es zur Bildung der genannten Schicht-

obachtende strahlige Struktur, welche übrigens bei den anorganischen konzentrischen Schichtsteinen ebenso wie bei den Harnsteinen (vergl. Fig. 7 und 4) zumeist eine radiäre Richtung aufzuweisen pflegt, gehört den kristalloiden Beimengungen an und wird ohne Zwang hier wie dort (s. o.) als eine sekundäre Umformung zu betrachten sein. An der Entstehung der Schichtung hat sie sicherlich keinen Anteil, höchstens auf dieselbe einen störenden Einfluß insofern, als sie, wie ich aus Beobachtungen an alten Harnsteinen (besonders aber Gallensteinen) schließen zu können glaube, zuweilen imstande ist, bereits bestehende konzentrische Ringe zu durchbrechen und zu verwischen. Das Zustandekommen der Schichtung bei den hier genannten Gebilden ist vielmehr lediglich eine Wirkung des Kolloids. Die Schichtlagerung ist eine der Eigenarten der Kolloidfällung, und diese Eigenart bleibt auch wirksam beim Zusammentreffen von in der Bildung begriffenen Gelen mit gleichzeitig ausfallenden Kristalloiden.

steine kommt, ist zumeist auch die Gelegenheit zum Absatz einer ähnlichen Masse am Boden des Quellbeckens gegeben. Vgl. oben „Sinternester“.

## Referate.

### Arbeiten allgemeinen Inhalts.

Perrin, Jean, **Ueber den Mechanismus der Berührungselektrisierung und die kolloiden Lösungen. II.** (Journ. de Chim. phys. 2, 50 bis 110, 1904.)

Die von ihm gefundenen Regeln der Berührungselektrisierung wendet Perrin auf die Erscheinungen des kolloiden Zustandes an. In erster Annäherung zeigt sich, daß eine Seifenlösung, die das für kolloide Lösungen typische trübe und opaleszierende Aussehen hat, durch Zusatz irgendeines Salzes gerinnt, und zwar um so leichter, je höher die Wertigkeit des Metalls ist. Gemäß dieser Regel ist auch die Seife in sogenanntem harten Wasser, das Spuren von Kalksalzen enthält, unlöslich. Die kolloiden Lösungen können also einstweilen definiert werden als Lösungen, die dem Seifenwasser vergleichbar, wie dieses trübe sind und durch Zusatz irgendeines Salzes gerinnen. Dazu kommt noch, daß sie beim Eindampfen stets einen amorphen Rückstand geben, während er bei allen wahren Lösungen kristallinisch ist. Die trüben Flüssigkeiten verhalten sich ganz

so wie ein rauch- oder stauberfüllter Gasraum und anders als eine „optisch leere“ Flüssigkeit einem durchtretenden Lichtstrahl gegenüber. Dieser wird in den trüben Lösungen wie im Rauche sichtbar, während er in einer von Staubteilchen oder Rauch befreiten Atmosphäre wie in einer klaren Flüssigkeit unsichtbar bleibt, solange er nicht in gerader Richtung etwa das Auge trifft. Zudem erweist sich das diffuse Licht durch solche Trübungen polarisiert (im Gegensatz zu den fluoreszierenden Flüssigkeiten, in denen es ja obendrein von anderer Wellenlänge wird). Man kann also zunächst annehmen, daß die in den kolloiden Lösungen enthaltene Substanz in Tröpfchen oder äußerst feinen Stäubchen verteilt ist. Sie sollen „Körnchen“ genannt werden. Diese zunächst hypothetischen Körnchen in einer kolloiden Lösung sind auch mit Hilfe der stärksten Mikroskope in der sonst üblichen Weise nicht zu bemerken. Allein die Erkenntnis von Siedetopf und Zsigmondy, daß zu ihrer Sichtbarmachung eine grelle, seitliche Beleuchtung er-