



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

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

Marc, Robert

Jena, 1911

Gleichgewichte an Oberflächen

[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

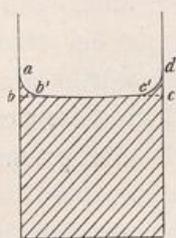


Fig. 126.

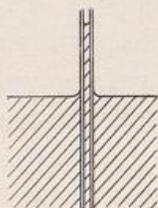


Fig. 127.



Fig. 128.

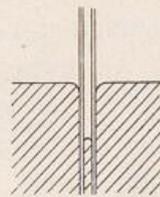


Fig. 129.

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 Verteilungisotherme 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, 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 Röhren gut durch; hierbei beladen sich die Kriställchen des Karbonats an ihrer Oberfläche mit Farbstoff. Sie sehen, daß die so gefärbten Kristalle im letzten Röhren rasch zu Boden sinken und daß die darüber befindliche Lösung klar und nahezu farblos wird; in den beiden Röhren 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 Materials 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. Schade¹⁾, 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-

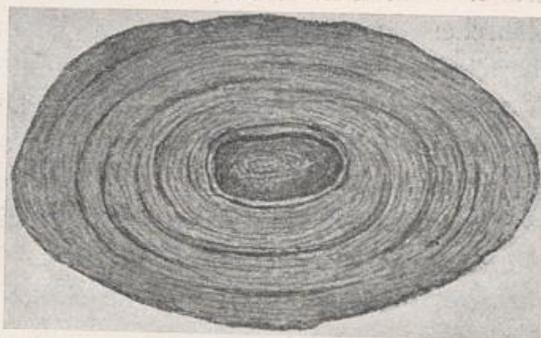


Fig. 130.

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

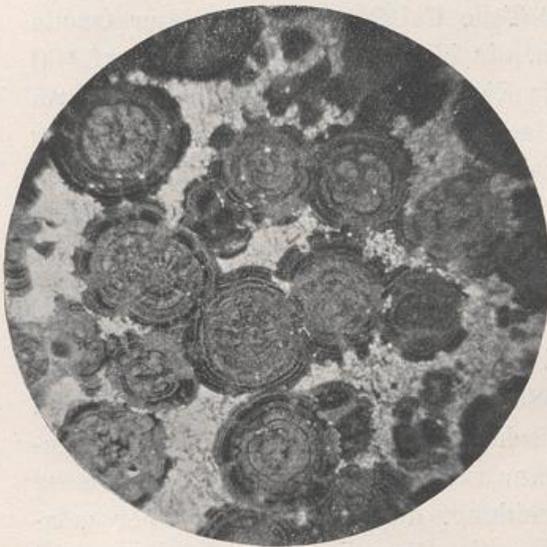


Fig. 133.

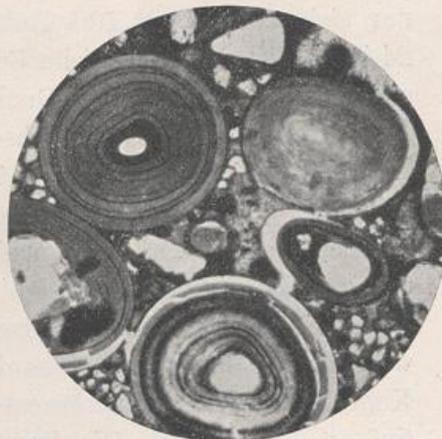


Fig. 134.

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 CaCO_3 und aus dieser Quelle können sich Sedimente abscheiden, die bis zu 77 Teile FeCO_3 auf 100 Teile CaCO_3 enthalten, während die Kieselsäure in diesen Abscheidungen nur sieben Teile auf 100 Teile CaCO_3 ausmacht, obgleich im Wasser 24 Teile SiO_2 auf 100 Teile CaCO_3 enthalten waren. Umgekehrt haben sich aus einer badischen Quelle aus einem Wasser mit zirka gleichen Mengen SiO_2 und CaCO_3 Absonderungen gebildet, die nahezu fünfmal so viel SiO_2 enthielten als CaCO_3 . Ganz Analoges lehrten die Fibrinversuche, wo 0,07 % Fibrin noch zu einer Steinbildung genügte. 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 Oolithe¹⁾ 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 geworden¹⁾. 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 Bemmels¹⁾ 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 erfolgen²⁾, 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 Cornu¹⁾ 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 Druckkonzentrationsdiagramm²⁾ 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 ist³⁾. Die Entwässerung eines Gels erfolgt zunächst entlang einer zur Konzentrationsachse parallelen Linie, also bei konstantem Druck, bis alles in den Zellräumen vorhandene Wasser ent-

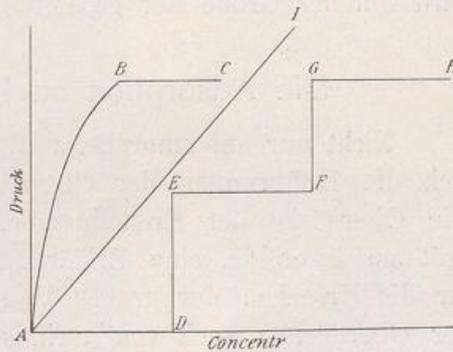


Fig. 135.

- 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 schließen¹⁾, 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.

Kugelgestalt. Ähnlich wie alle Eigenschaften kristallinischer Stoffe, so ist nämlich auch die Oberflächenspannung in kristallographisch verschiedenen Richtungen verschieden. Sei z. B. ein Stoff befähigt, eine

Reihe von kristallographischen Formen, die wir a, b, c, d nennen wollen, zu entwickeln und seien die Oberflächen derselben m_a , m_b , m_c , $m_d \dots$ ihre

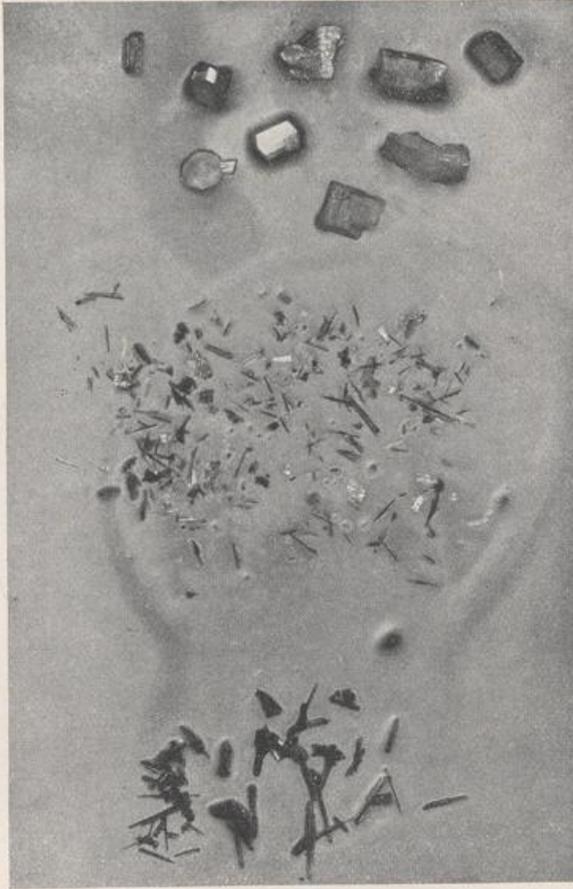


Fig. 136.



Fig. 137.
Kaliumsulfatkrystalle aus Ponceaurot-haltiger Lösung. Vergr. ca. 5 mal. Nach Wenk, Zeitschr. f. Krist. 47, 125.

Fig. 136!
Kaliumsulfatkrystalle aus reiner Lösung (oben), aus Chinolingelb-haltiger Lösung (Mitte) und aus Bismarckbraun-haltiger Lösung (unten) kristallisiert. ($\frac{2}{3}$ natürlicher Größe; in Paraffin gebettet).

Oberflächenspannungen $x_a, x_b, x_c, x_d \dots$ so wird der Kristall nach dem oben Gesagten diejenige Gesamtform anzunehmen streben, bei der die Summe der einzelnen Oberflächenenergien, also $m_a x_a + m_b x_b + m_c x_c + m_d x_d \dots$ ein Minimum ist. Je größer das x der einen oder anderen Flächenart ist, um so stärker muß diese Fläche im Vergleich zu den anderen zurücktreten.

Diese Erkenntnis verdanken wir in erster Linie Gibbs¹⁾ sowie dem französischen Physiker Curie²⁾.

1) Thermodyn. Studien übers. von W. Ostwald, Leipzig 1892.

2) Bull. soc. Acad. fr. S, 145 (1885).

Wir hatten nun gesehen, daß die erhöhte Oberflächenenergie, die also in dem Bestreben, die Oberfläche zu verringern, zum Ausdruck kommt, den Stoff zu einer bestimmten Reaktion, der Adsorption, befähigt. Auch kristallinische Stoffe können ganz ebenso wie amorphe adsorbieren, nur ist hier der Vorgang infolge der meist geringeren Oberfläche vielfach weniger bemerkbar. Es konnte nun gezeigt werden¹⁾, daß diese Eigenschaft bis zu einem gewissen Grade eine Funktion der kristallographischen Fläche ist, d. h., daß ein Kristall denselben Stoff in verschiedenen Richtungen sehr verschieden stark zu adsorbieren vermag. Nun ist es aber ohne weiteres klar, daß, da der Adsorptionsvorgang eine Betätigung der Oberflächenenergie ist, diese durch den



Fig. 138.
Harnsäurekristalle aus reiner Lösung.

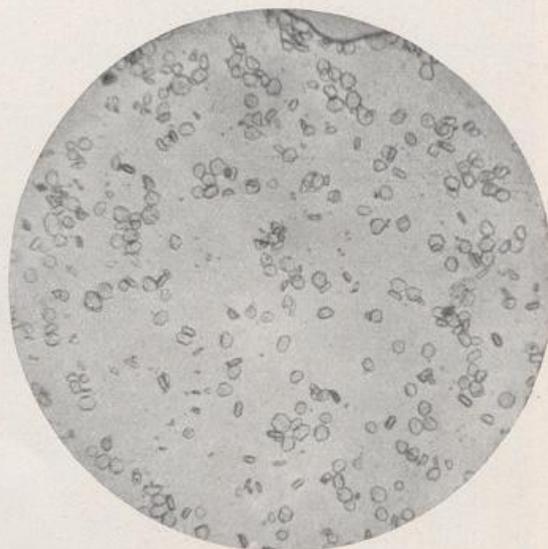


Fig. 139.
Harnsäurekristalle aus relativ conc. (0,01 g in 100 ccm) Methylenblaulösung.

Vorgang selbst abnehmen muß. Je stärker also ein beliebiger Stoff adsorbiert wird, um so stärker wird er die Oberflächenenergie verringern und zwar, da die Oberfläche konstant bleibt, die Oberflächenspannung. Die verschieden starke Adsorption an kristallographisch verschiedenen Flächen bedingt also, daß das Verhältnis von $x_a : x_b : x_c : x_d \dots$ verschoben wird und es muß sich, damit die Gibbs-Curiesche Beziehung ihre Gültigkeit behält, demnach das Verhältnis von $m_a : m_b : m_c : m_d \dots$ verschieben, d. h. der Kristall wird bei Gegenwart adsorbierbarer Stoffe seinen Habitus ändern müssen. Diese Voraussetzung hat sich in weitgehendem Maße bestätigen lassen²⁾.

1) Marc, Zeitschr. f. phys. Ch. 75, 710 (1911).

2) Marc u. Wenk, Zeitschr. f. phys. Ch. 68, 104 (1909); Wenk, Zeitschr. f.

Bei langsamem Eindunsten einer gesättigten Kalisulfatlösung erhält man schöne allseitig ausgebildete Kristalle, wie sie in Fig. 136 oben



Fig. 140.



Fig. 142.

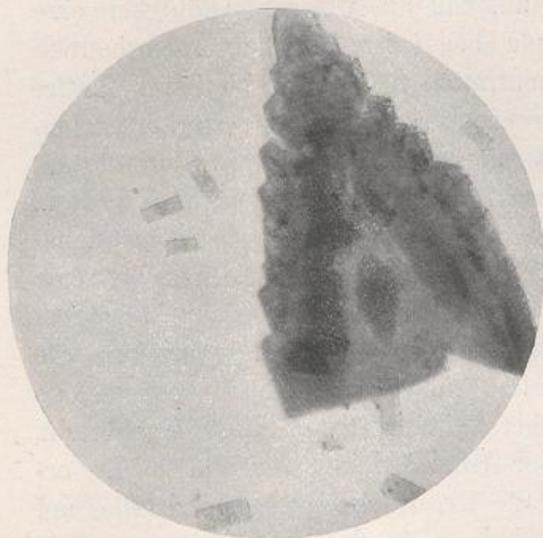


Fig. 141.

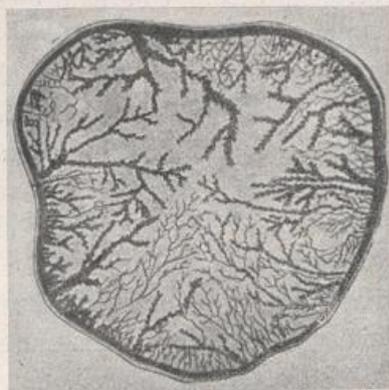


Fig. 143.

Fig. 140. Harnsäurekristalle aus einer rel. verdünnten Methylenblaulösung. Man sieht in der Mitte eines jeden Kristalls einen Kern, ähnlich den Kristallen von Fig. 139. Infolge der Verarmung der Lösung an Farbstoff nähern sich die Kristalle bei weiterem Wachsen in ihrem Äußeren den Kristallen aus reiner Lösung (Fig 138).

Fig. 141 u. 142. Harnsäurekristalle aus Bismarckbraun-haltiger Lösung (0,01 g in 100 ccm) bei gleicher Vergrößerung wie die Fig. 138—140. Wie dünnblättrig diese Kristalle sind, erkennt man daran, daß die darunterliegenden kleineren Kristalle noch vollständig scharf abgebildet sind (z. B. in Fig. 141 unten).

Kristallogr. 47, 125 (1909). Retgers, Zeitschr. f. phys. Ch. 9, 269 (1892). O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Ch. 8, 543.

dargestellt sind, setzt man aber der Lösung eine Spur eines Farbstoffes zu, der an den Kaliumsulfatkristallen adsorbiert wird, so erhält man unter den gleichen Bedingungen nur ein Gewirr feiner Kristalle von ganz dünnblättriger Beschaffenheit nach der seitlichen Endfläche, die sämtlich Durchkreuzungszwillinge nach dem Aragonitgesetz bilden (Fig. 137), während bei Gegenwart von gleichfalls anfärbendem Chinolingelb und Bismackbraun feine leicht zerbrechliche Nadeln entstehen (Fig. 136, mitte und unten). Zusätze von Farbstoffen, die nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße adsorbiert werden, zeigten keinen Einfluß auf den Kristallhabitus. Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen die beistehend abgebildeten Harnsäurekristalle, die sämtlich bei gleicher Vergrößerung abgebildet sind. Fig. 138 zeigt die Form der Kristalle aus reiner Lösung, Fig. 139 und Fig. 140 eine solche bei Gegenwart eines adsorbierbaren Zusatzes (Methylenblau) und zwar ist im ersteren Fall viel Farbstoff, ca. 1 cg in 100 ccm Lösung, im letzteren Fall wenig zugesetzt. Noch auffälliger ist die Veränderung des Habitus in Fig. 141 und Fig. 142, die Harnsäurekristalle bei Gegenwart von Bismackbraun zur Darstellung bringen.

Es ließ sich nun ferner dartun, daß die Adsorptionsfähigkeit eine obere Grenze besitzt¹⁾, die gerade bei kristallinen Adsorbentien teilweise bei recht niedrigen Konzentrationen des adsorbierbaren Stoffes erreicht wird. Oberhalb dieser Grenze wird bei noch so starker Steigerung der Konzentration des adsorbierbaren Zusatzes in der Lösung nichts mehr adsorbiert. Solche Oberflächen wollen wir gesättigte nennen. Hier ist die gesamte verfügbare Oberflächenenergie bei der Adsorptionsreaktion verbraucht worden. Solche gesättigte Oberflächen besitzen daher nicht mehr das Bestreben, sich zu verkleinern²⁾.

Gleichzeitig mit dieser Sättigung der Oberfläche verlieren die Kristalle die Eigenschaft als Keime zu wirken. Man kann solche Kristalle mit einer ziemlich stark übersättigten Lösung tagelang schütteln, ohne daß eine Entspannung dieser Übersättigung einträte³⁾. Es erklärt sich dies dadurch, daß auch die Keimwirkung eines Kristalles auf seiner Oberflächenenergie beruht, d. h. dadurch zustande kommt, daß

1) Marc, l. c. (1911); G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 74, 689 (1910).

2) Da die obere Grenze nicht kontinuierlich, sondern in scharfem Knick erreicht wird, so können wir nicht annehmen, daß die Oberflächenspannung durch die Adsorptionsreaktion asymptotisch auf einen sehr geringen Wert herabsinkt, sondern wir müssen tatsächlich annehmen, daß die Oberflächenspannung gesättigter Oberflächen gegen die betreffende Lösung gleich Null ist. Siehe hierüber Marc, Zeitschr. f. phys. Ch. 76, 58 (1911).

3) Marc u. Wenck, l. c.; Marc, Zeitschr. f. phys. Chem. 73, 685 (1910).

der Kristall den kristallisierbaren Stoff adsorbiert. Es ist ja im Grunde die Keimwirkung nichts anderes als das Bestreben, die Oberfläche zu verkleinern, statt zahlreicher kleiner einen großen Kristall zu bilden.

Die gesamten vorstehenden Betrachtungen sind auf einer experimentellen Grundlage aufgebaut; sie sind geeignet, uns Aufschluß über die Vielgestaltigkeit der Kristallwelt zu geben. In der Natur sind die Bedingungen, die zu einer vollständigen oder partiellen Immunisierung von Kristallkeimen führen können, natürlich zahlreich vorhanden. Überall da, wo gleichzeitig mit der kristallisierenden Substanz adsorbierbare Kolloidsubstanz vorkommt, werden die eigentümlichsten Zerrbilder von Kristallen entstehen können und wenn die Kolloidsubstanz in größerer Konzentration vorliegt, so wird die Ausbildung größerer zusammenhängender Kristalle überhaupt zur Unmöglichkeit werden. Wir gelangen dann zu Gebilden, die aus lauter feinsten Einzelindividuen bestehen. Solche Gebilde werden z. B. erhalten, wenn ein kristallinischer Stoff auf einem erstarrenden Gel zur Abscheidung gelangt. Es sind das die vielfach auf Opalen und anderen Gelen beobachteten Dendrite, wie man sie nach Liesegang¹⁾ auch künstlich erhalten kann, wenn man z. B. auf erstarrender Gelatine Kaliumchromatlösung kristallisieren läßt. Man erhält dann die in Fig. 143 abgebildeten schönen Dendritformen.

Wir wollen nun die Frage noch diskutieren, ob die Oberflächenspannung der einzige Faktor ist, der auf die äußere Form der Kristalle Einfluß hat.

Diese Frage muß nach unserer jetzigen Kenntnis verneint werden. Theoretisch läßt sich nämlich voraussehen, daß eine Fläche mit einer größeren Oberflächenspannung auch eine größere Löslichkeit besitzen muß, genau so, wie von zwei Stoffen, die energetisch verschieden sind, wie rhombischer und monokliner Schwefel, stets der energiereichere auch die stärkere Löslichkeit besitzt. Groß braucht aber dieser Unterschied nicht zu sein, und tatsächlich erscheint der Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Flächen desselben Kristalles im allgemeinen sehr unbedeutend, denn bisher konnte ein solcher von den verschiedensten Experimentatoren nicht nachgewiesen werden. Erst Ritzel²⁾ ist es geglückt, einwandfrei zu zeigen, daß man z. B. an Steinsalz verschiedene Löslichkeit findet, je nachdem man an demselben eine Würfel- oder eine Oktaederfläche anschleift. Dieses Resultat läßt sich ohne

1) Geschichtete Strukturen, Zeitschr. f. anorgan. Ch. 48, 364 (1906). Siehe hierüber auch Leitmeier, Kolloid.-Zeitschr. 1909, H. 6.

2) Zentralbl. f. Mineralogie 1910, 498. Zeitschr. f. Kristallogr. 1911.

weiteres auf alle Kristalle ausdehnen; dieselben besitzen in kristallographisch verschiedenen Richtungen verschiedene Löslichkeit. Diese Löslichkeitsdifferenz muß nun auch einen Einfluß auf die definitive Kristallform haben. Wie wir gesehen hatten, hat die Oberflächenspannung das Bestreben, dem Kristall die Form zu geben, bei welcher seine Oberflächenenergie ein Minimum ist. Dies würde ihr aber nur gelingen, wenn die Löslichkeit sämtlicher Flächen die gleiche wäre. Die verschiedene Löslichkeit ihrerseits besitzt das Bestreben, den Kristall so wachsen zu lassen, daß die löslichere Fläche verschwindet, die weniger lösliche sich bildet. Die Form, die der Kristall tatsächlich annimmt, wird eine Resultante aus diesen beiden Wirkungen sein. Auf den Kristallhabitus werden also zwei Faktoren ändernd einwirken können: Erniedrigung der Oberflächenspannung durch adsorbierbare Zusätze und Änderung der Löslichkeit.

Auf die Oberflächenspannung wirken gerade kleine Zusätze im allgemeinen stark beeinflussend. Das Gegenteil gilt von der Beeinflussung der Löslichkeit; diese erfolgt meist nur durch eine wesentliche qualitative Veränderung des Lösungsmittels, also durch starke Zusätze. Die Beeinflussung der Oberflächenspannung bewirkt, wie wir gesehen hatten, im allgemeinen Verzerrungen des Kristalls, während eine Änderung in den relativen Löslichkeitsverhältnissen das Auftreten neuer Formen begünstigt. So fand bekanntlich Hauy, daß Gegenwart größerer Mengen von Harnstoff die Abscheidung des Kochsalzes als Oktaëder bedingt und spätere Autoren¹⁾ konnten zeigen, daß eine Reihe weiterer Zusätze wie Formamid, CuCl_2 , Essigsäure, Ammoniumacetat und andere dieselbe Wirkung besitzen. Die Untersuchungen Ritzels haben deutlich gezeigt, daß diese Tatsache darauf zurückzuführen ist, daß die Oktaëderfläche bei Gegenwart dieser Zusätze weniger löslich wird als die Würfelfläche.

So werden also kleine Verunreinigungen Verzerrungen, wesentliche Änderung in der Zusammensetzung der Lösung das Auftreten neuer Formen begünstigen. In der Natur finden wir beides vertreten. Wir finden stark verzerrte, vielfach in Spießen und haarfeinen Nadeln ausgebildete Kristalle, wir finden aber auch das Auftreten neuer Formen; so konnte z. B. in den Staßfurter Salzlagerstätten oktaëdrisch ausgebildetes Steinsalz von Precht aufgefunden werden.

Selbstverständlich können sich auch bei Abwesenheit von Verunreinigungen Zerrkristalle abscheiden, dann nämlich, wenn die Kristal-

1) Körbs, Zeitschr. f. Kristallogr. 43, 451 (1907).

lisation rasch erfolgt, denn rasche Vorgänge führen meist zu instabilen Produkten.

Auf die Rolle, die die Adsorption der in der Atmosphäre vorhandenen Agentien, namentlich des Wasserdampfes, und des Ammoniaks an den Oberflächen der Gesteine bei der Verwitterung derselben zu spielen vermag, hat wohl zuerst Linck¹⁾ und in einer Experimentalarbeit auf seine Veranlassung Gabriel²⁾ hingewiesen. Namentlich das Auftreten der dunklen Verwitterungsrinden der Gesteine in niederschlagsarmen Gegenden wie in den tropischen Wüsten dürfte im wesentlichen durch eine Adsorption der atmosphärischen Agentien zu erklären sein.

Ich glaube, daß die vorstehenden Erörterungen genügen werden, um Ihnen die Bedeutung der Oberflächenchemie, dieses neuesten Zweiges der physikalischen Chemie, für die Mineralogie und Petrographie, zu vergegenwärtigen. Es ist ein großes Verdienst Doelters³⁾, auf diese Bedeutung nachdrücklich hingewiesen zu haben.

1) Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch. 35 (1900).

2) Diss., Jena 1909.

3) Aus dem Grenzgebiet des Organischen u. Anorganischen. Graz, Rektoratsrede (1906).