



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

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

**Marc, Robert**

**Jena, 1911**

c) Die Adsorption an kristallinen Stoffen.

---

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

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.

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 Gibbs<sup>1)</sup> sowie dem französischen Physiker Curie<sup>2)</sup>.

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 werden<sup>1)</sup>, 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.

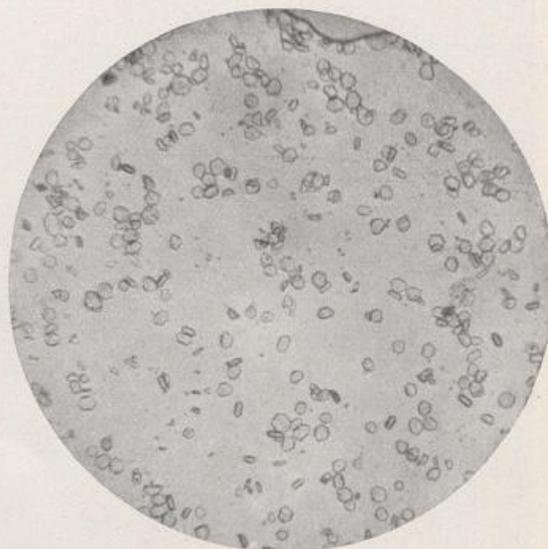


Fig. 139.  
Harnsäurekristalle aus relativ conc. (0,01 g in 100 ccm) Methylenblaulösung.

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 lassen<sup>2)</sup>.

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.

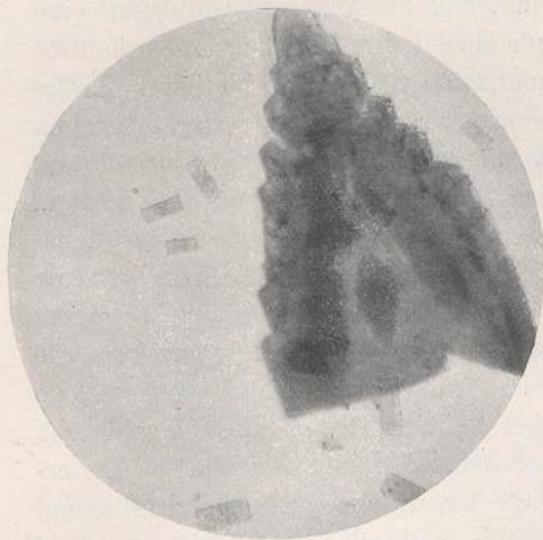


Fig. 141.

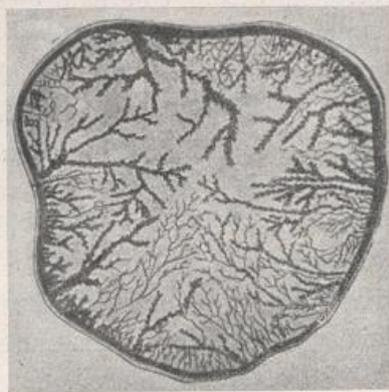


Fig. 143.

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 besitzt<sup>1)</sup>, 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 verkleinern<sup>2)</sup>.

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 einträte<sup>3)</sup>. 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 Liesegang<sup>1)</sup> 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 Ritzel<sup>2)</sup> 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 Autoren<sup>1)</sup> konnten zeigen, daß eine Reihe weiterer Zusätze wie Formamid,  $\text{CuCl}_2$ , 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 Linck<sup>1)</sup> und in einer Experimentalarbeit auf seine Veranlassung Gabriel<sup>2)</sup> 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 Doelters<sup>3)</sup>, 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).