

Grenzflächenvorgänge an Natriumchloridkristallflächen in wäßrigen Lösungen

Von M. HILLE, CH. JENTSCH und I. N. STRANSKI

Max-Volmer-Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
und Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. **19 a**, 133—135 [1964]; eingegangen am 17. August 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Die für das Dendritenwachstum und die Trachtänderung durch Lösungsgenossen bedeutsame Frage nach den tatsächlichen Adsorptionsverhältnissen an den Phasengrenzen Kristall/Lösung läßt sich mit prinzipiell einfachen experimentellen Methoden beantworten. Die bereits erzielten Ergebnisse zeigen, daß sowohl der Lösungsgenosse als auch das Lösungsmittel selbst infolge des Zusatzes von Lösungsgenossen adsorbiert werden kann. Den sich in beiden Fällen ausbildenden Adsorptionsfilmen muß man gittermäßige Anordnungen zuschreiben. Die Art dieser Schichten und die Beteiligung der betreffenden Fläche an der Gleichgewichtsform hängt entscheidend vom Zustand in der Lösung ab.

1. Die Untersuchungen über das dendritische Wachstum von Alkalihalogeniden führten zu Beziehungen, die eine geschlossene Übersicht lieferten, ohne jedoch die Vorgänge theoretisch ganz exakt zu erfassen¹. Beim dendritischen Wachstum kommt es danach in erster Linie darauf an, die Richtung des Hauptstammes zu ermitteln. Man deutet den Vorgang als Ergebnis von zweidimensionalen Kristallkeimbildungen auf der Oberfläche eines Würfels (Gleichgewichtsform beim NaCl-Typ) bzw. eines Rhombendodekaeders (Gleichgewichtsform beim CsCl-Typ). Im folgenden beschränken wir uns einfachheitshalber auf den NaCl-Kristall. In der VOLMERSchen Gleichung

$$J = H_i \cdot \exp\{-A_i/kT\}$$

nehmen die Häufigkeitsfaktoren H_i wie auch die Keimbildungsarbeiten A_i bei gegebener Übersättigung in der Reihenfolge Ecke, Kante, Fläche zu. Mit steigender Übersättigung nehmen die Keimbildungsarbeiten ab, womit auch der Einfluß des Faktors $\exp\{-A_i/kT\}$ gegenüber dem Häufigkeitsfaktor H_i zurücktritt. In Abb. 1 ist das Ergebnis graphisch wiedergegeben. Bei geringeren Übersättigungen ist die Keimbildung an der Ecke dominierend, d. h. der Stamm richtet sich senkrecht zur Fläche 111 aus. Mit steigender Übersättigung geht die Führung auf die Keimbildung an den Kanten (d. h. der Stamm richtet sich senkrecht zur Fläche 110 aus) und zum Schluß auf die an der Flächenmitte über (d. h. der

Stamm richtet sich senkrecht zur Fläche 100 aus). Mit steigender Übersättigung nehmen die Faktoren $\exp\{-A_i/kT\}$ so stark zu [bei $A_i=0$ ist $\exp\{-A_i/kT\}=1$], daß allein der Häufigkeitsfak-

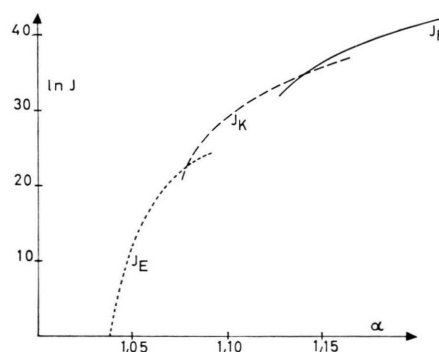


Abb. 1. Zweidimensionale Keimbildungshäufigkeiten für die Würfecke (J_E), für die Kante (J_K) und für die Flächenmitte (J_F) als Funktion der Übersättigung α .

tor entscheidet, der augenscheinlich für die Fläche selbst diejenigen für Ecken und Kanten bei weitem übertrifft.

Die weitere Entwicklung führte zur Untersuchung der Rolle von Lösungsgenossen, bei denen man annimmt, daß sie Oberflächen- (σ) und Randenergien (ϱ) beeinflussen². Zunächst wurden die Untersuchungen mit Harnstoff, Formamid und Glykokoll durchgeführt. Das Ergebnis war qualitativ übereinstimmend. Bei konstanter Übersättigung mußte erwartet werden, daß die Faktoren $\exp\{-A_i/kT\}$ mit

¹ M. HILLE, H. RAU u. J. SCHLIPF, Z. Elektrochem. **63**, 283 [1959]; Growth and Perfection of Crystals, Verlag John Wiley & Sons, New York 1958, S. 325.

² M. HILLE u. I. N. STRANSKI, Z. Elektrochem. **65**, 789 [1961].



steigender Konzentration des Lösungsgenossen ebenfalls zunehmen. Damit erhält man das gleiche Bild wie bei der vorhergehenden Untersuchung mit variabler Übersättigung, aber ohne Lösungsgenossen.

Abb. 2 gibt die graphische Darstellung einer theoretischen Analyse, die nahezu der oberen Darstellung entspricht. Man gelangt zu dieser durch gleichmäßige Verkleinerung der q -Werte. Dabei ergibt sich, daß die Kurve für die Kantenkeimbildung nie zur Führung gelangt, weil sie unterhalb des Schnittpunktes der Kurven für die Ecken- und Flächenkeimbildung verläuft. Auch dieses Detail stimmt überraschend gut mit dem Experiment überein.

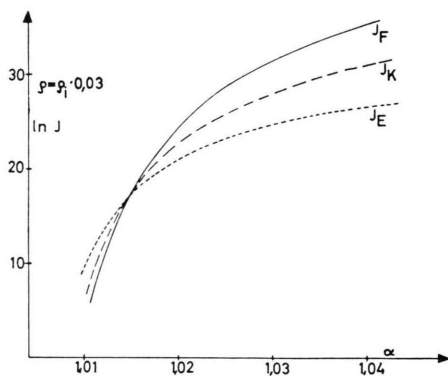


Abb. 2. Keimbildungshäufigkeiten wie in Abb. 1 bei erniedrigten Randspannungen.

Die hier wiedergegebenen Vorgänge beim dendritischen Wachstum der Alkalihalogenide haben den Wert eines besonders instruktiven Beispiels. Bei diesen offenbar heterogen-katalytischen Vorgängen kann man in anschaulicher Weise Häufigkeitsfaktoren und Aktivierungsenergien in weiten Grenzen variieren.

2. Bei den Versuchen mit Lösungsgenossen haben wir es offenbar mit einer Erniedrigung von freien Oberflächen- bzw. Randenergien zu tun. Bisher nahm man allgemein an, daß in einem solchen Fall der zugefügte Lösungsgenosse an den betreffenden Flächen bzw. Rändern positiv adsorbiert (angereichert) wird. Diese Annahme ist aber durchaus nicht zwingend. Eine Erniedrigung von σ oder q findet statt, und eine entsprechende Adsorption muß angenommen werden, es braucht aber nicht die des zugefügten Lösungsgenossen zu sein. Es ist z. B. denkbar, daß der Lösungsgenosse nur dazu beiträgt, den Verteilungszustand innerhalb der Lösung (hauptsächlich des Lösungsmittels) zu ändern, wodurch eine entsprechende Adsorption initiiert wird, etwa die einer Lösungsmittelkomponente.

Um an diese Vorgänge näher heranzukommen, wurde eine Reihe von prinzipiell sehr einfachen Untersuchungen durchgeführt³. Die Grundlage dieser Untersuchungen bildet die Methode der Herstellung größerer Mengen von Salzkörnern mit definierter gleicher Kristallform, nämlich nur aus Hexaedern, Oktaedern oder Rhombendodekaedern bestehend. Eine bestimmte Menge dieses homogenen Kristallgutes wurde einer an dem Salz gesättigten Lösung mit einer variablen Konzentration an Lösungsgenossen zugesetzt. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde die Lösung abgetrennt. Von der adhärierenden Lösung wurde das Lösungsmittel verdampft und dessen Menge bestimmt. Der am Kristallgut verbliebene Lösungsgenosse wurde anschließend analytisch ermittelt. Je nachdem, ob die ermittelte Menge des Lösungsgenossen größer oder kleiner ist, als es der Konzentration in der Lösung entspricht, ergibt sich die Adsorption positiv oder negativ.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse sind zum Teil sehr überraschend. Es gibt Fälle der positiven Adsorption, wie z. B. beim Glykokoll. Beim Harnstoff dagegen ist die Adsorption gerade an der Oktaederfläche negativ (Abb. 3 a). An der Würfelfläche ist sie zunächst positiv, um bei höheren Harnstoffkonzentrationen abrupt auf negative Werte abzusinken (Abb. 3 b). Es läßt sich nun folgende Rechnung durchführen. Nimmt man an, daß unmittelbar oberhalb der Kristallfläche der Lösungsgenosse ganz fehlt, um in einer entsprechenden Höhe diskontinuierlich die Konzentration in der Flüssigkeitsphase anzunehmen, so kommt man zu Dicken einer von Lösungsgenossen freien Schicht in der Größenordnung von 10 bis 30 Gitterkonstanten. Legt man jedoch eine annähernd atmosphärische Verteilung zugrunde, ergeben sich selbstverständlich bedeutend größere Schichtdicken verminderter Konzentration. Schichten beträchtlicher Dicke ergeben sich rechnerisch.

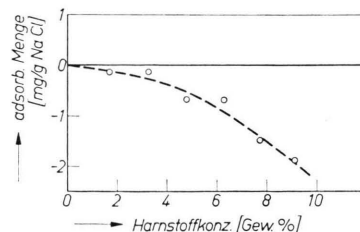


Abb. 3 a. Adsorption von Harnstoff an NaCl-Oktaedern.

³ M. HILLE u. CH. JENTSCH, Z. Krist. **118**, 283 [1963].

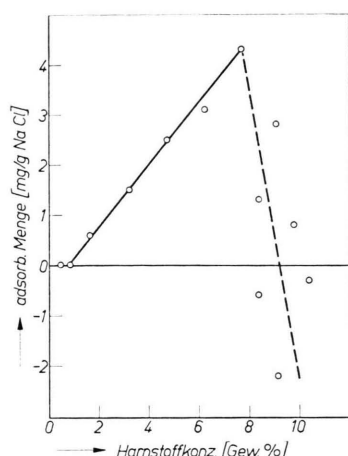


Abb. 3 b. Adsorption von Harnstoff an NaCl-Würfeln (beim Ordinatenwert 0 ist die Konzentration in der Phasengrenze jeweils gleich der in der Lösung).

risch auch für Harnstoff bei dessen positiver Adsorption an der Würfel­fläche.

Entsprechende Messungen wurden auch mit einigen Salzen durchgeführt⁴, deren trachtändernde Wirkung bekannt ist (CdCl_2 , MnCl_2 und HgCl_2). Hier ist die Adsorption durchweg negativ. Eine entsprechende Ermittlung der Adsorption der eigenen Ionen, an die man hierbei in erster Linie denken könnte, ist mit dieser Methode nicht möglich. Die Resultate bei fremden Ionen legen aber den Schluß nahe, daß auch die eigenen Ionen negativ adsorbiert sein müssen. Dieses Ergebnis stützt überraschend gut Überlegungen, die vor längerer Zeit angestellt wurden⁵. Wenn man nämlich davon ausgeht, daß an der Oberfläche eines Ionenkristalls die polaren Moleküle des Lösungsmittels eine Anordnung erhalten, die einer Quasi-Fortsetzung des Gitters mit anderen Bausteinen entspricht, so muß man diesem induzierten Gitter eine Gitterenergie zuordnen. Sie würde aber ihr Maximum nur bei ungestörtem Gitter haben, d. h. es müßte sich die Tendenz bemerkbar machen, auch die eigenen Ionen von der Grenzschicht fernzuhalten. Freilich würde dies an den verschiedenen Kristallflächen in einem sehr unterschiedlichen Maße stattfinden, besonders ausgeprägt natürlich an Oberflächen mit hoher Feldstärke. Am NaCl-Kristall trifft dies für die Oktaederfläche zu, auch wenn sie in einem vergrößerten Zustand vorliegt⁶.

An der Würfel­fläche hingegen ist die Feldstärke am kleinsten.

Es sei nochmals auf den bemerkenswerten Unterschied im Verhalten der Flächen 111 und 100 gegenüber Harnstoff hingewiesen. Die Adsorption ist an 100 zunächst positiv, und zwar ebenfalls mehrschichtig positiv, sinkt aber dann plötzlich ganz stark auf negative Werte ab. Auch hier lassen sich dicke Adsorptionsschichten berechnen, diesmal des reinen Lösungsmittels. Der Umschlag findet bei Harnstoffkonzentrationen statt, bei denen die Trachtänderung zum Vorschein kommt.

Die zu Trachtänderungen führenden Adsorptionseffekte treten stets an der gesamten Oberfläche des wachsenden Kristalls⁷ auf. Bei einfachen Modellbetrachtungen geht die Wachstumsverzögerung an stark adsorbierenden Flächen sogar gleichzeitig mit einer Wachstumsbeschleunigung an wenig oder gar nicht adsorbierenden Flächen einher. Im allgemeinen läßt sich dieser Schluß jedoch nur für das Verhältnis der Geschwindigkeitswerte ziehen, nicht aber für die Absolutwerte derselben; denn alle Geschwindigkeitsausdrücke sind mit Faktoren zu multiplizieren, die dem Austausch adsorbierter Moleküle durch eigene Kristallbausteine Rechnung tragen.

Die am NaCl-Kristall in wäßriger Lösung stattfindenden Vorgänge bieten wegen ihrer Kompliziertheit noch kein klares Bild. Man könnte sagen, daß wir heute ein weniger klares Bild haben als wir noch unlängst zu haben glaubten. Es steht aber fest, daß hier kaum Adsorptionsschichten von monomolekularer Dicke auftreten, sondern daß man es mit gittermäßig-geordneten Bereichen beträchtlicher Dicke zu tun hat, deren Beschaffenheit nicht nur von der jeweiligen Kristallfläche, sondern auch vom Zustand in der Lösung abhängt, d. h. von der Gesamtionen- und Lösungsgenossenkonzentration. Bekanntlich verschieben sich die verschiedenen Assoziationsgewichte des Wassers mit steigender Ionenkonzentration empfindlich zugunsten der monomeren Form. Diese dürfte auf Grund ihrer Eigenschaften am ehesten für den Aufbau derartiger Gitter geeignet sein.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Dr. W. GANS für viele fruchtbare Diskussionen.

⁴ CH. JENTSCH, Dissertation, Technische Universität Berlin 1963.

⁵ I. N. STRANSKI, Z. Phys. Chem. (B) **17**, 127 [1932].

⁶ I. N. STRANSKI, Z. Phys. Chem. **136**, 266 [1928]; (B) **17**, 148 [1932].

⁷ I. N. STRANSKI, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. **79**, 360 [1956]; VDI-Ber. **20**, 5 [1957]. — O. KNACKE u. I. N. STRANSKI, Growth and Perfection of Crystals, Verlag John Wiley & Sons, New York 1958, S. 427.