

Experimente zum Thema Dendritische Salzkristalle

Matthias Ducci, Franziska Neundorfer und Marco Oetken

Werden die Tage wieder kürzer und das Wetter eisiger reichen selbst die dicksten Handschuhe oft nicht aus, um seine Hände warm zu halten. So manch einer greift in solchen Zeiten zu einem sogenannten wiederverwendbaren Taschenwärmer, um dem klammen Gefühl in den Fingerspitzen kurzfristig Abhilfe zu verschaffen. Diese Taschenwärmer bestehen üblicher Weise aus einem flexiblen, stabilen Kunststoffbeutel, der mit einer Lösung aus Wasser und einem hydratisierten Salz, meist Natriumacetat-Trihydrat (chemische Formel: $\text{NaCH}_3\text{COO} \times 3\text{H}_2\text{O}$), gefüllt ist. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist von der Temperatur abhängig. Bei Raumtemperatur löst sich nur eine geringe Menge des Salzes in Wasser, erhöht man dagegen die Temperatur, indem man den Beutel in einem Wasserbad erhitzt, so löst sich das in dem Beutel enthaltene Salz vollständig in seinem wässrigen Lösungsmittel auf. Lässt man den Beutel nun wieder abkühlen ist ein erstaunliches Phänomen zu beobachten: Das Natriumacetat bleibt trotz der Temperaturerniedrigung gelöst und kristallisiert nicht aus. Entstanden ist eine sogenannte unterkühlte (und übersättigte) Salzlösung. Dieses Phänomen tritt auf, wenn keine sogenannten Kristallisationskeime (z.B. Partikel, die selbst eine kristalline Struktur aufweisen) in der Lösung vorhanden sind, an deren Strukturen sich erste Kristalle bilden können und so die „Kettenreaktion“ einer Kristallisation auslösen. Knickt man allerdings das in dem Beutel ebenfalls befindliche Metallblättchen, breitet sich in der Lösung eine Schallwelle aus. Diese führt auf der Ebene der kleinsten Teilchen zu Verdichtungen, welche eine schlagartige Kristallisation des gelösten Salzes in Gang setzen können. Binnen Sekunden kristallisiert das Natriumacetat im Kunststoffbeutel und gibt dabei Energie in Form von Wärme an die Umgebung ab. So werden die Hände im Winter zumindest über einen kurzen Zeitraum hinweg wohligh warm gehalten. Möchte man den Taschenwärmer wiederverwenden, muss man ihn lediglich in besagtem Wasserbad solange erhitzen, bis sich das kristallisierte Salz wieder vollständig in dem im Kunststoffbeutel enthaltenem Wasser gelöst hat. Jetzt kann das Schauspiel der Kristallisation wieder von vorne beginnen. Was bei der als Hobby betriebenen Kristallzucht Tage und Wochen in Anspruch nimmt geschieht in unserem Taschenwärmer folglich innerhalb weniger Sekunden!

Die Kristallisation von manchen übersättigten Salz-Lösungen kann besonders eindrucksvoll gestaltet werden, wenn sie im Mikromaßstab herbeigeführt wird. Beobachtet man den Vorgang durch ein normales Lichtmikroskop ist auf diese Weise zu erkennen, wie der Kristall in Form ästhetisch reizvoller Salzbäumchen zwischen Deckglas und Objektträger wächst.

Theoretischer Hintergrund zur Kristallisation von Salzen

Soll aus einer konzentrierten wässrigen Lösung Salz auskristallisiert werden, so muss die Sättigungskonzentration überschritten werden. Bei der sogenannten Verdunstungsmethode nutzt man hierfür die Verdunstung des Lösungsmittels. Infolge des Entweichens von Wasser-

Molekülen in die Atmosphäre steigt die Konzentration der in der Lösung zurückbleibenden Ionen, bis schließlich die Sättigungskonzentration überschritten wird und die Kristallisation beginnt. Die Verdunstungsmethode eignet sich besonders gut für die Gewinnung von regelmäßig geformten, symmetrischen Kristallen für Forschungs- und Anwendungszwecke. Auch in der bereits erwähnten hobbymäßig betriebenen Kristallzucht, z.B. mit käuflich zu erwerbenden Experimentierkästen orientiert man sich an diesem Verfahren. Hierfür werden im Allgemeinen kleine Impfkristalle in eine gesättigte Lösung getaucht. Sofern bei niedrigen und konstanten Temperaturen gearbeitet wird, erfolgt die Verdunstung des Lösungsmittels so langsam, dass sich das Löslichkeitsgleichgewicht kontinuierlich neu einstellen kann. Die Sättigungskonzentration wird folglich zu jedem Zeitpunkt immer nur geringfügig überschritten, und das Wachstum der Kristalle erfolgt sehr langsam und gleichmäßig über einen Zeitraum von Tagen oder sogar Wochen.

Anstelle der Verdunstung des Lösungsmittels kann die Sättigungskonzentration im Allgemeinen aber auch durch eine *Temperaturerniedrigung* der Salz-Lösung erreicht werden. Die Abb. 1 zeigt das Löslichkeitsverhalten ausgewählter Salze in Abhängigkeit von der Temperatur.

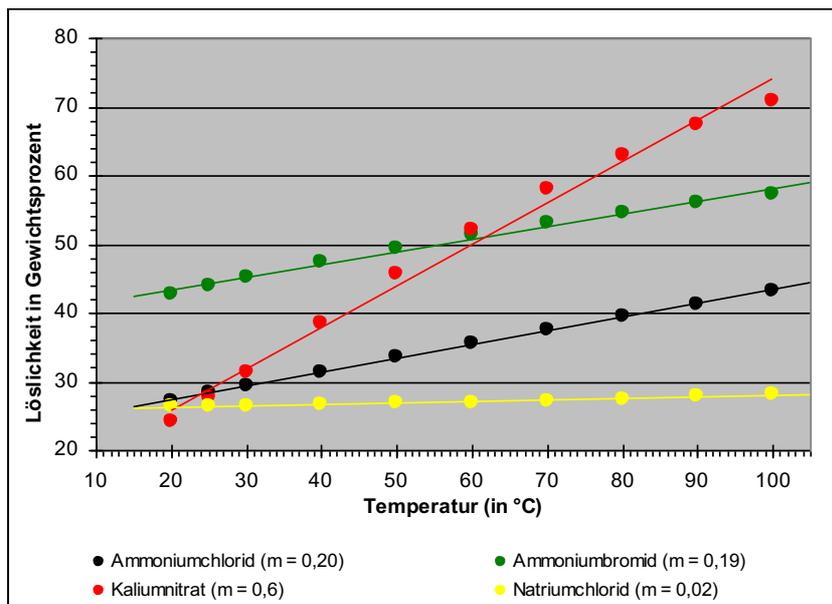


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser

Man erkennt, dass die Löslichkeit der meisten Salze wie z.B. Ammoniumchlorid und Kaliumnitrat mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Ausnahme stellt unser Kochsalz - Natriumchlorid - dar, dessen Löslichkeit kaum steigt. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit kann über das Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier erklärt werden: Eine Temperaturerhöhung stellt einen Zwang dar, dem das System ausweicht, indem ein endothermer Vorgang (d.h. mehr Energie wird aufgenommen als abgegeben) abläuft. Bei den meisten Salzen ist dieses der Vorgang der Auflösung: Die Energie, die für das Aufbrechen der Bindungen im Kristall beim Lösen aufgebracht werden muss (sog. Gitterenthalpie), ist bei

ihnen größer als die Energie, die bei der Bildung der Hydrathülle beim Lösen des Salzes in Wasser freigesetzt wird (sog. Hydratationsenthalpie). Insgesamt betrachtet wird also Energie in Form von Wärme aufgenommen. Wird nun aber eine warm gesättigte Lösung von beispielsweise Kaliumnitrat oder Ammoniumchlorid stark abgekühlt, so wird entsprechend des Prinzips von Le Chatelier ein exothermer Vorgang begünstigt, d.h. die Umkehrung der Auflösung – die Kristallisation. Die Konzentration der gelösten Ionen ist also für die neue, sich einstellende Temperatur zu hoch! Es entsteht eine Übersättigung und das Löslichkeitsgleichgewicht verschiebt sich weit auf die Seite des festen Kristalls. Dieser Vorgang hält an, bis sich die Konzentration der gelösten Ionen in Folge der Kristallisation wieder unter die Sättigungskonzentration verringert hat.

Bäume aus Salz

Das Kristallisationsverhalten von warm gesättigten Salz-Lösungen bei schneller Abkühlung lässt sich besonders eindrucksvoll unter einem Lichtmikroskop beobachten. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit sollte sich dabei eine deutliche Übersättigung der Lösungen einstellen und demzufolge eine sehr schnelle Kristallisation zu beobachten sein, die eine faszinierende Bildung dendritischer, teilweise baumartiger Strukturen begünstigt. Für diese Methode sind diejenigen Salze besonders geeignet, die eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit besitzen.

Für das Experiment wird zunächst eine warm gesättigte Lösung des jeweils untersuchten Salzes hergestellt. Hierzu werden in einen Erlenmeyerkolben 50 mL dest. Wasser eingefüllt und die in Tab. 1 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** angegebene Salzmenge zugegeben.

Salz	Salzmenge (in g) pro 50 mL Wasser	Temperatur (in °C)
Ammoniumchlorid (Versuch 1)	21	30
	23	40
	28	60
Ammoniumbromid (Versuch 2)	41	30
	45	40
Kaliumnitrat (Versuch 3)	27	35
Ammoniumnitrat (Versuch 4)	35	50
	35	> 85
Kaliumbromid (Versuch 5)	41	50

Tab. 1: Geeignete Salze zur dendritischen Kristallisation

Anschließend wird die Lösung solange auf die entsprechende Temperatur erwärmt, bis sich das Salz vollständig gelöst hat. Die Salz-Lösung ist nun bei dieser Temperatur gesättigt. 1 – 2 Tropfen der gesättigten Lösung werden dann auf einen Objektträger pipettiert und schnell ein Deckglas aufgelegt (vgl. Abb. 2). Der Objektträger wird zügig unter das Mikroskop gelegt und die auf Raumtemperatur abkühlende Lösung zwischen Deckglas und Objektträger beobachtet. Hier zählt jede Sekunde, da einige der Salzlösungen mit enormem Tempo auskristallisieren, sobald sie abkühlen, sodass der Prozess der Kristallisation eventuell schon abgeschlossen ist, bevor man den Objektträger überhaupt erst unter dem Mikroskop platziert hat. Hilfreich kann es daher sein, den Objektträger kurz vor dem Auftropfen der Salzlösung für wenige Sekunden auf der Platte des Heizrührers aufzuwärmen, hier besteht allerdings Verbrennungsgefahr!

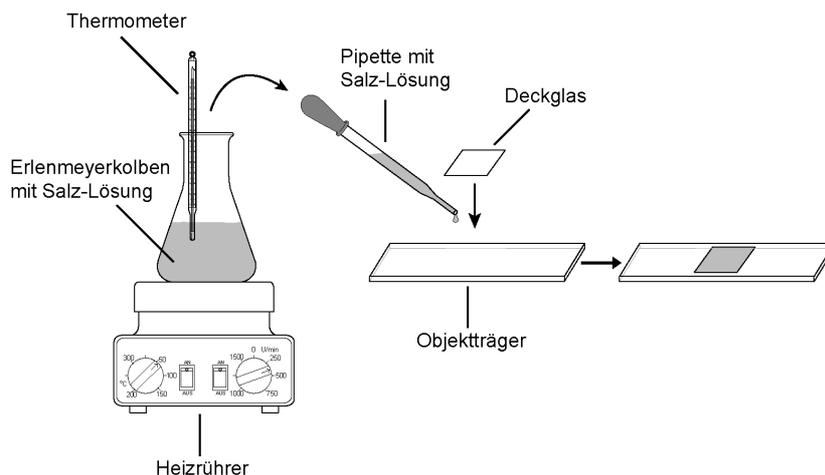


Abb. 2: Versuchsaufbau

Tipps und Hinweise zur Durchführung und Beobachtung:

- Der Ansatz kann problemlos auf kleinere Lösungsvolumina (z.B. 10 mL) umgerechnet werden.
- Zum schnelleren Lösen der zugegebenen Salz-Portion kann die Lösung im Erlenmeyerkolben auch ca. 10-15°C höher als die jeweils angegebene Sättigungstemperatur temperiert werden. Die Lösung ist dann zwar zunächst untersättigt, erreicht die Sättigungstemperatur aber wieder während der Abkühlung.
- Die anschließenden Beobachtungen unter dem Mikroskop sind am eindrucksvollsten, wenn die Kristallisation erst auf dem Mikroskop-Teller startet. Besonders bei den Durchführungen mit höheren Temperaturen fällt jedoch leicht schon feinkristallines Salz bei dem Auftropfen der warmen Lösung auf den kalten Objektträger aus. In diesem Fall ist es hilfreich, den Objektträger kurz vor dem Auftropfen für *wenige Sekunden* auf der Platte des Heizrührers oder in einem Heizbad aufzuwärmen (Vorsicht: Verbrennungsgefahr!).
- Falls dennoch die Kristallisation zu früh beginnt, kann der Objektträger mit der bereits aufgetragenen Salz-Lösung kurzfristig auf die Heizplatte gelegt werden, bis sich das Salz zwischen Objektträger und Deckglas wieder vollständig gelöst hat. (Ein Sieden der Lösung sollte jedoch vermieden werden!)
- Auf gleiche Weise kann auch jedes Präparat für eine weitere Beobachtung „regeneriert“ werden, in dem das bereits vollständig kristallisierte Salz auf dem Objektträger erneut in Lösung gebracht wird.

Experimentieranleitung

- Sofern die Lösung im Erlenmeyerkolben für längere Zeit auf dem Heizrührer bei erhöhter Temperatur bereit gehalten werden soll, empfiehlt es sich, die Öffnung mit einem Uhrglas oder PE-Folie abzudecken, um das Verdunsten des Lösungsmittels Wasser einzuschränken.

Bei der Betrachtung des Objektträgers fällt häufig als erstes die Bildung einer feinkristallinen Salzkruste am den Rändern des Deckglases auf, die sich in der Folgezeit auf dem Objektträger weiter ausbreiten kann (Abb. 3).



Abb. 3: Bildung einer Salzkruste am Rand des Deckglases

Für die Beobachtung der dendritischen Salzkristalle sollte die Aufmerksamkeit jedoch auf die Lösung zwischen Objektträger und Deckglas gelenkt werden. Hier kann in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen häufig schon nach sehr kurzer Zeit die Entstehung von Kristallen beobachtet werden. Diese Kristallbildung beginnt gelegentlich scheinbar spontan mitten in der Lösung, vor allem aber an den Rändern des Deckglases. Die Kanten des Deckglases, sowie kleine Staubkörner oder Kratzer auf der Oberfläche des Objektträgers fungieren hierbei als Wachstumskeime bzw. –kanten, an denen sich die Salz-Ionen anlagern können (vergleichbar mit dem Knick-Metallblättchen im Taschenwärmer). Von hier breiten sich die Kristalle dann während ihres Wachstums großflächig zwischen Objektträger und Deckglas aus. Je nach Salz und Übersättigungsgrad bzw. Sättigungstemperatur der Salzlösung bilden sich unterschiedliche kristalline Muster aus, die alle samt durch ihre Regelmäßigkeit, Filigranität und die hohe Wachstumsgeschwindigkeit beeindrucken und überraschen.

Während der Abkühlung der bei 30°C gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung (Abb. 5) lässt sich beispielsweise nach einigen Sekunden die Bildung erster Kristalle beobachten, die sich anschließend langsam mit einer verzweigten, dendritischen Form ausbreiten. Einige Kristalle wachsen mit zick-zack-förmiger Struktur, wobei die Seitenäste näherungsweise mit 60°-Winkeln abzweigen. Bei der Abkühlung einer bei 40°C gesättigten Lösung (Abb. 4) verläuft das Wachstum der Kristalle dagegen deutlich schneller. Die Ammoniumchlorid-Kristalle

bilden ein fast ausschließlich rechtwinkliges Verzweigungsmuster aus, das an die Blätter von Farnen erinnert.

Auch Kaliumnitrat kristallisiert mit einer verzweigten, dendritischen Form (Abb. 8). Im Vergleich zu den Dendriten aus Ammoniumchlorid fällt allerdings ein anderes Kristallmuster auf, das relativ lange unverzweigte Abschnitte aufweist, deren Oberfläche sägeblattartig aufgeraut und facettiert ist. Besonders bemerkenswert ist neben der Form der Kristalle die enorme Wachstumsgeschwindigkeit.

Ähnlich skurrile dendritische Verzweigungsmuster sind bei der Abkühlung einer bei 50°C gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat zu beobachten (Abb. 6). Ein erstaunliches Phänomen kann beobachtet werden, wenn die bei 50°C gesättigte Lösung zunächst im Erlenmeyerkolben auf über 85°C erhitzt wird und erst dann 1 – 2 Tropfen davon bei der Abkühlung mikroskopiert werden. Es wachsen dann rechtwinklig verzweigte Ammoniumnitrat-Kristalle, die den Dendriten von Ammoniumchlorid sehr ähnlich sehen. Das Wachstum dieser Kristalle ist extrem schnell.

Im Gegensatz zu den restlichen untersuchten Salz-Lösungen weist Kaliumbromid kein dendritisches Kristallwachstum auf (Abb. 7). Bei höherer Mikroskop-Vergrößerung ist dafür eine nahezu quadratische Grundform der Kristalle zu erkennen. Es fällt auf, dass bei dem Wachstum in periodischer Abfolge erst die Ecken der quadratischen Form etwas auswachsen und dann die Flächenmitten aufgefüllt werden. So bleibt die Quadratform erhalten.

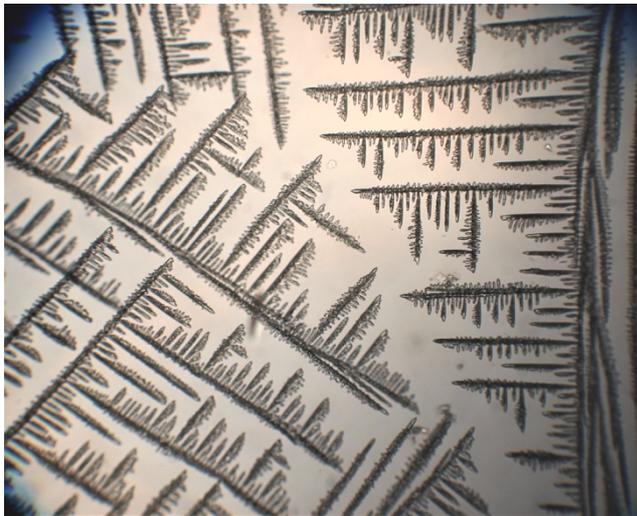


Abb. 4: Ammoniumchlorid-Kristalle, 40°C gesättigten Lösung. Aufgenommen bei mit 40facher Vergrößerung.

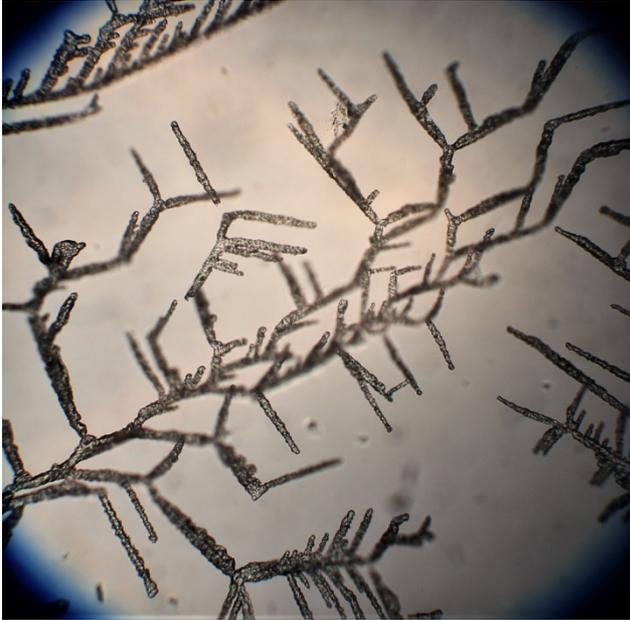


Abb. 5: Ammoniumchlorid-Kristalle, 30°C gesättigten Lösung. Aufgenommen mit 40facher Mikroskop-Vergrößerung.

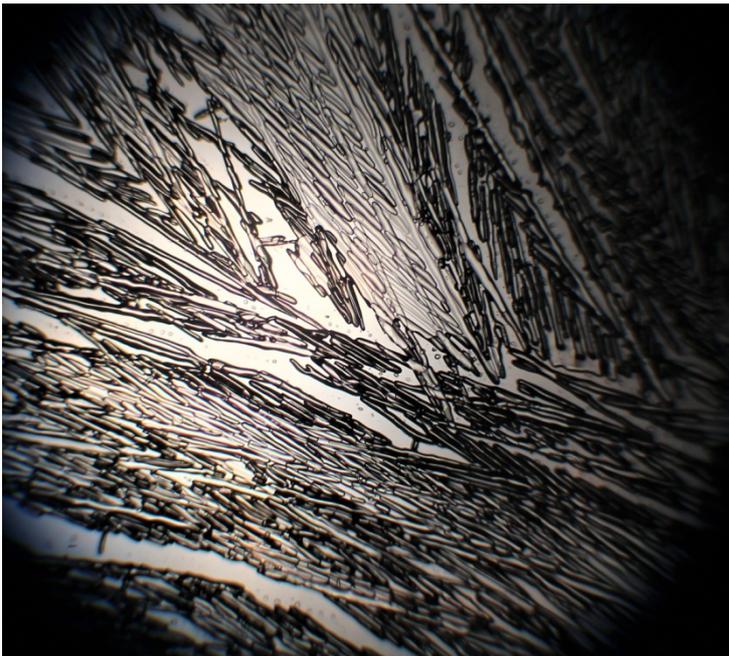


Abb. 6: Ammoniumnitrat-Kristalle, 50°C gesättigten Lösung. Aufgenommen bei 40facher Vergrößerung.

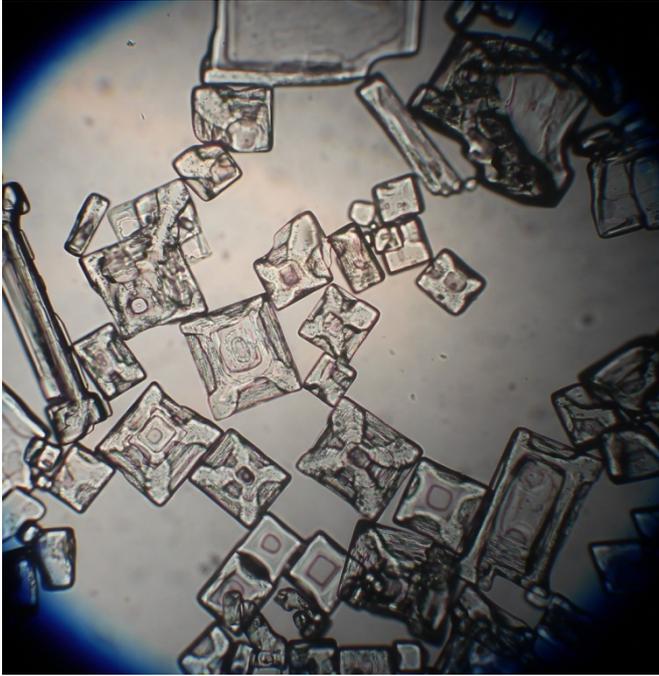


Abb. 7: Kaliumbromid-Kristalle, 50°C gesättigten Lösung. Aufgenommen bei 40facher Vergrößerung.

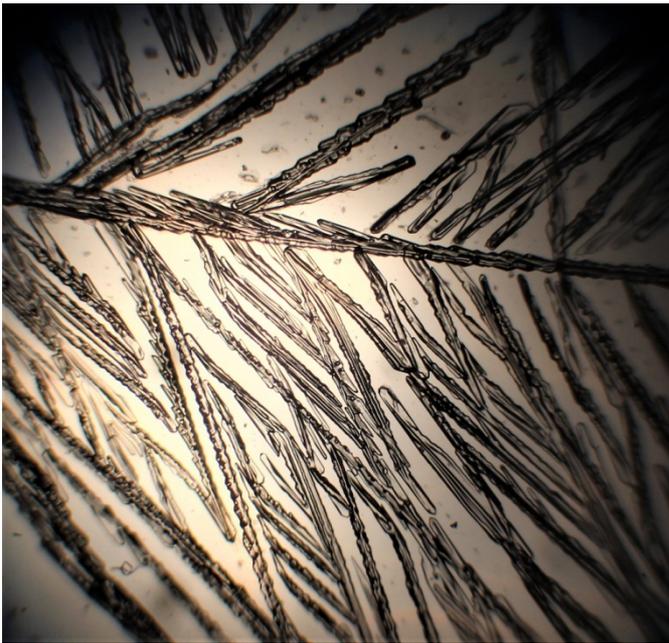


Abb. 8: Kaliumnitrat-Kristalle, 35°C gesättigten Lösung. Aufgenommen bei 40facher Vergrößerung.

Winterliche Sprösslinge

Dieses simple Experiment veranschaulicht den Prozess der Züchtung von Salzkristallen auf sehr reizvolle und kurzweilige Art und Weise und lässt den Betrachter in die mikroskopische Welt des dendritischen Wachstumsverhaltens von Kristallen abtauchen. Falls Sie also an einem eisigen Januartag auf die rasche warme Abhilfe eines Taschenwärmers setzen sollten,

dann erinnern Sie sich vielleicht mit etwas Glück, an die unzähligen, winzigen Bäume, die trotz der winterlichen Temperaturen zwischen Ihren Fingern sprießen.

Literatur

- [1] Höltkemeier, D.; Oetken, M.: Diffusionsgesteuerte Wachstumsprozesse – Didaktische und methodische Überlegungen zur Implementierung diffusionsgesteuerter Wachstumsphänome in den Chemieunterricht; CHEMKON 10/4 (2003) 187-193
- [2] Witten, T. A., Sander, L. M.: Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. - Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1400 - 1403
- [3] Witten, T. A., Sander, L. M.: Diffusion-limited aggregation. - Phys. Rev. B 27 (1983) 5686 - 5697
- [4] Chernov, A. A.: Modern Crystallography III: Crystal Growth. - Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984