

## Faszinierende Salzkristalle im Eilzugtempo

Dirk Höltkemeier, Jens Henning Kreker und Marco Oetken

### 1. Theoretische Hintergrund zur Kristallisation von Salzen

Soll aus einer konzentrierten wässrigen Lösung Salz auskristallisiert werden, so muss die Sättigungskonzentration überschritten werden. Bei der sog. Verdunstungsmethode nutzt man hierfür die Verdunstung des Lösungsmittels. Infolge des Entweichens von Wassermolekülen in die Atmosphäre steigt die Konzentration der 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. Aber auch in der als Hobby betriebenen Kristallzucht, z.B. mit käuflich zu erwerbenden Experimentierkästen (z.B. KOSMOS® „Kristalle züchten“) 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 *Temperaturniedrigung* der Salz-Lösung erreicht werden. Die Abb. 1 zeigt das Löslichkeitsverhalten ausgewählter Salze in Abhängigkeit von der Temperatur.

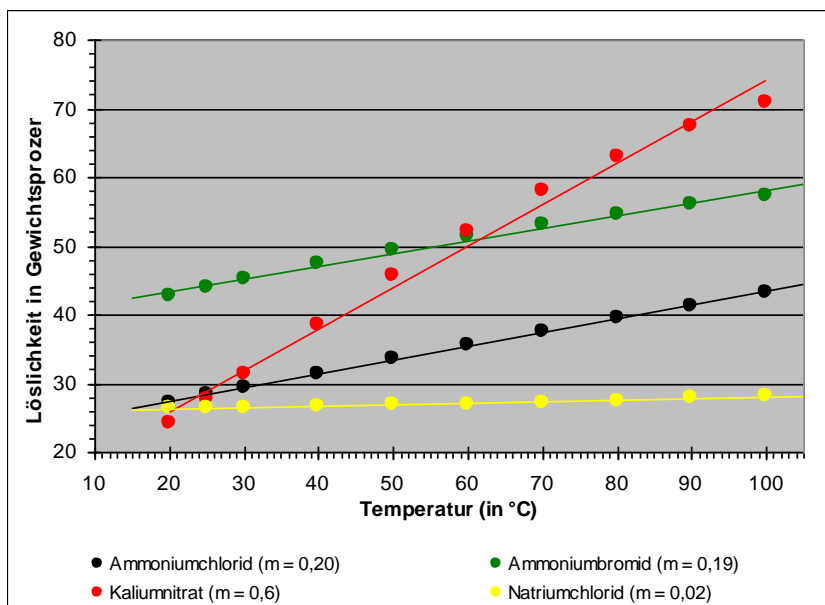


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser ( $m$  = Steigung der linearen Regression [nach: CRC Handbook of Chemistry and Physics, LIDE 1997])



Man erkennt, dass die Löslichkeit der meisten Salze wie z.B. Ammoniumchlorid und Kaliumnitrat mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Ausnahme stellt 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 abläuft. Bei den meisten Salzen ist dieses der Vorgang der Auflösung: Die Gitterenthalpie, die für das Aufbrechen der Bindungen im Kristall beim Lösen aufgebracht werden muss, ist bei ihnen größer als die Hydratisierungsenthalpie, die bei der Bildung der Hydrathülle freigesetzt wird. 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.

Für die technische Zucht von Kristallen mittels der Unterkühlungsmethode nutzt man Thermostat-Bäder, mit deren Hilfe warm gesättigte Salz-Lösungen um wenige, definierte Temperatur-Grade abgekühlt werden und so das Wachstum von Impfkristallen eingeleitet wird. Damit so regelmäßig geformte Kristalle mit einem Höchstmaß an Symmetrie entstehen, darf die Abkühlung jedoch nicht zu stark sein, da sonst schnell Unregelmäßigkeiten und Verwachsungen entstehen.

## **2. Experimentelle Untersuchungen**

Aus den oben vorgestellten Informationen lässt sich ableiten, dass sich zur Erzeugung dendritischer Salzkristalle die Unterkühlungsmethode anbietet.

Die folgenden Versuche zeigen das Kristallisationsverhalten von warm gesättigten Salz-Lösungen bei schneller Abkühlung. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit sollte sich dabei eine deutliche Übersättigung der Lösungen einstellen und demzufolge eine sehr schnelle, gleichgewichtsferne Kristallisation zu beobachten sein, die eine Bildung dendritischer Strukturen begünstigt. Naturgemäß erscheinen für diese Methode diejenigen Salze als besonders geeignet, die eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit besitzen.

### *Allgemeiner Versuchsansatz zur dendritischen Kristallisation von Salzen*

#### *Geräte und Materialien:*

Heizrührer, Erlenmeyerkolben (50 mL), Thermometer (0-100°C), Messzylinder (100 mL), Waage, Tropfpipetten, Glas-Objektträger (76 x 26 mm), Deckgläser, Lichtmikroskop, Lampe bzw. Stereomikroskop

#### *Chemikalien:*

dest. Wasser, Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ , Ammoniumbromid  $\text{NH}_4\text{Br}(\text{s})$ , Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3(\text{s})$ ,

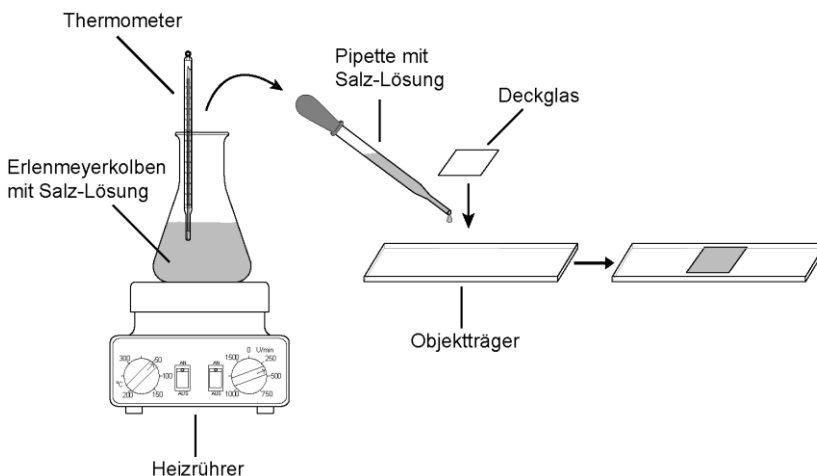
*Durchführung:*

Zunächst wird eine warm gesättigte Lösung des jeweils untersuchten Salzes hergestellt. Hierzu werden in einen Erlenmeyerkolben 50 mL dest. Wasser eingefüllt und die in Tab. 1 Tab angegebene Salzmenge zugegeben. 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.

Salz	Salzmenge (in g) pro 50 mL Wasser	Temperatur (in °C)
<b>Ammoniumchlorid (Versuch 1)</b>	21	30
	23	40
	28	60
<b>Ammoniumbromid (Versuch 2)</b>	41	30
	45	40
<b>Kaliumnitrat (Versuch 3)</b>	27	35

**Tab. 1: Geeignete Salze zur dendritischen Kristallisation**

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.



**Abb. 2: Aufbau und Durchführung**

*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 Heizrührer 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.
- 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.

*Allgemeine Beobachtungen:*

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



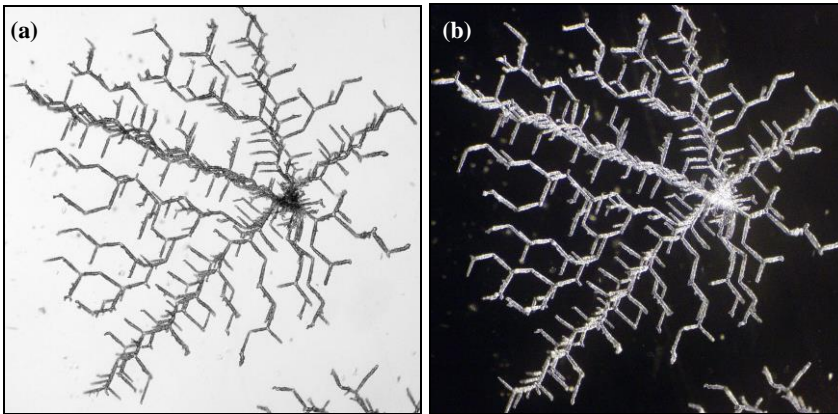
**Abb. 3: Bildung einer Salzkruste am Rand des Deckglases**

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. Von hier breiten sich die Kristalle dann während ihres Wachstums großflächig zwischen Objektträger und Deckglas aus.

**Versuch 1: Kristallisation von Ammoniumchlorid**

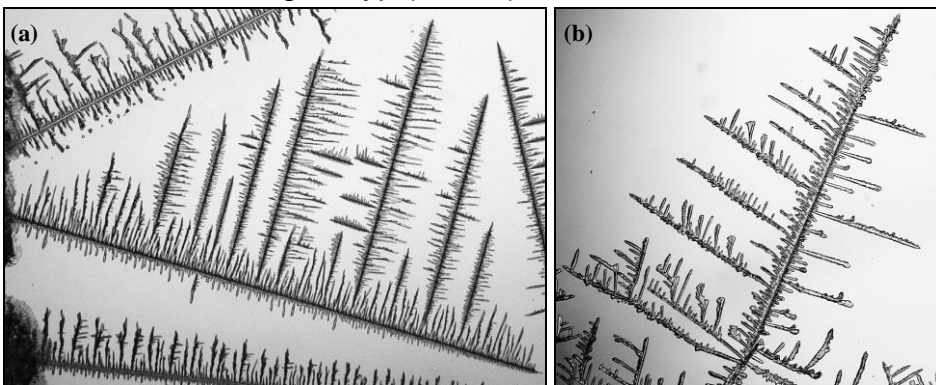
*Beobachtungen:*

Während der Abkühlung der bei 30°C gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung setzt nach einigen Sekunden die Bildung erster Kristalle zwischen Objektträger und Deckglas ein. Die Kristallbildung beginnt häufig an mikroskopischen Verunreinigungen (z.B. Staubpartikeln) oder aber an den Rändern des Deckglases. Anschließend breiten sich die Kristalle langsam mit einer verzweigten, dendritischen Form zwischen Objektträger und Deckglas aus. Zunächst lässt sich nur schwer ein einheitliches Verzweigungsmuster erkennen. Einige Kristalle wachsen mit zick-zack-förmiger Struktur, wobei Seitenäste näherungsweise mit 60°-Winkeln abzweigen (Abb. 4).



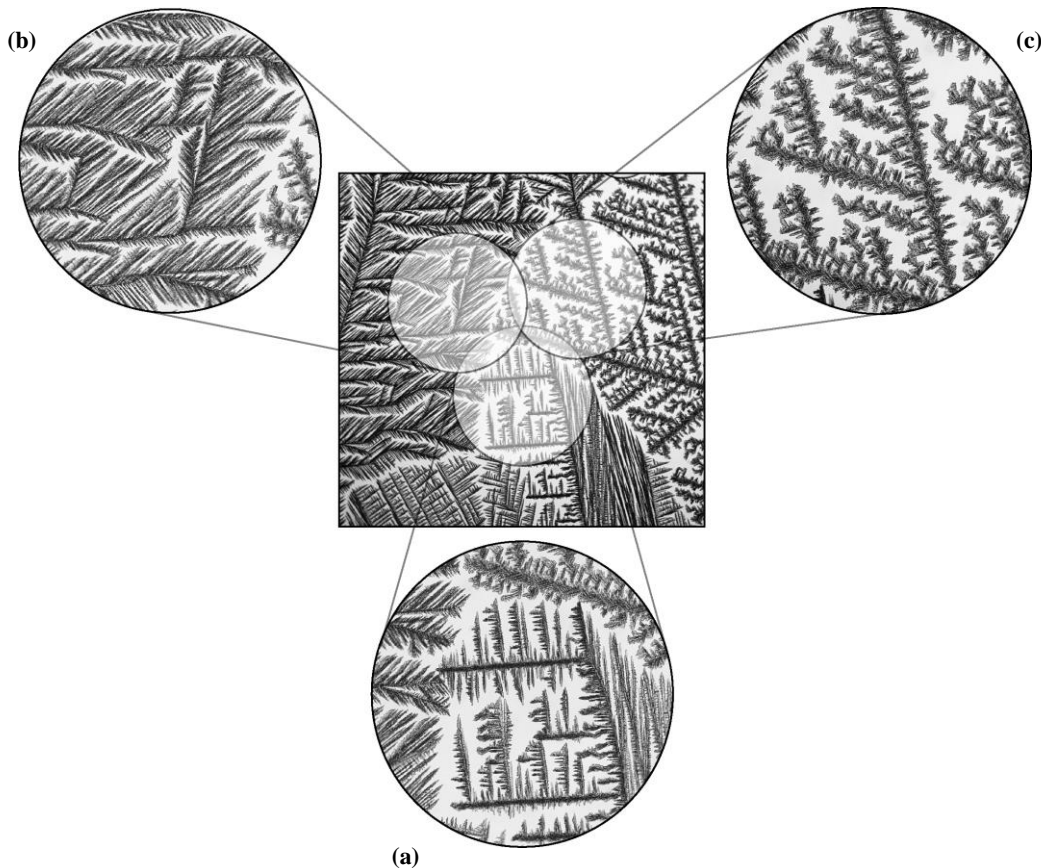
**Abb. 4:** Ammoniumchlorid-Kristalle gewachsen bei der Abkühlung einer bei 30°C gesättigten Lösung auf Raumtemperatur. Aufgenommen mit 32facher Mikroskop-Vergrößerung bei (a) Durchlicht, (b) Auflicht.

Bei der Abkühlung einer bei 40°C gesättigten Lösung auf Raumtemperatur verläuft das Wachstum der Kristalle deutlich schneller. Die Ammoniumchlorid-Kristalle bilden wiederum eine dendritische Morphologie aus, das Verzweigungsmuster entspricht nun fast ausschließlich dem rechtwinkligen Typ (Abb. 5).



**Abb. 5:** Ammoniumchlorid-Kristalle gewachsen bei der Abkühlung einer bei 40°C gesättigten Lösung auf Raumtemperatur. Aufgenommen bei Durchlicht mit (a) 32facher (b) 100facher Vergrößerung.

Das Wachstum von Ammoniumchlorid-Kristallen bei der Abkühlung einer bei 60°C gesättigten Lösung auf Raumtemperatur beschleunigt sich noch einmal und die Kristalle breiten sich schließlich mit rasanter Geschwindigkeit aus, so dass die Kristallisation schon nach wenigen Sekunden abgeschlossen ist. Vor allem während der Endphase der Kristallisation fallen nun bei genauer Betrachtung unterschiedliche Verzweigungsmuster der Ammoniumchlorid-Kristalle auf:



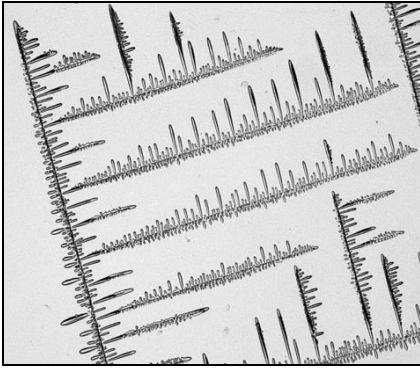
**Abb. 6:** Unterschiedliche Verzweigungsmuster der Ammoniumchlorid-Kristalle, gewachsen bei der Abkühlung einer bei 60°C gesättigten Lösung auf Raumtemperatur.

Neben der rechtwinkligen Verzweigungsstruktur (Abb. 6a), wachsen teilweise Kristalle, bei denen die Seitenverzweigungen zu beiden Seiten eines Hauptastes in 45°-Winkeln abzweigen, die selbst aber überwiegend unverzweigt sind. Es entsteht ein sehr regelmäßiges Muster, das an die Form von Vogelfedern oder Kiefernzweige erinnert (Abb. 6b). Bei einer dritten unterscheidbaren Form zweigen die Nebenäste annähernd in 60°-Winkeln ab und sie sind selbst wiederum verzweigt, so dass die Kristalle ein relativ buschiges Muster bilden (Abb. 6c). Teilweise dominiert in einer Region eine bestimmte Form, gelegentlich sind aber auch spontane Übergänge beobachtbar.

### **Versuch 2: Kristallisation von Ammoniumbromid**

#### *Beobachtungen:*

Während der Abkühlung der bei 30°C gesättigten Lösung beginnt nach kurzer Zeit das Wachstum von rechtwinklig verzweigten, dendritischen Ammoniumbromid-Kristallen (Abb. 7). Die Form der Dendriten erinnert dabei stark an das ebenfalls rechtwinklige Verzweigungsmuster der Ammoniumchlorid-Kristalle, allerdings sind die Seitenverzweigungen beim Ammoniumbromid weniger filigran und häufig lanzettförmig oval geformt. Besonders bei einer Betrachtung mit Auflicht bietet sich durch den farblos durchsichtigen, fast glasartigen Charakter der Kristalle ein ästhetischer Eindruck. Bei der Abkühlung einer bei 40° C gesättigten Lösung wachsen Ammoniumbromid-Kristalle mit gleichem Verzweigungsmuster.



**Abb. 7: Ammoniumbromid-Kristall, gewachsen bei der Abkühlung einer bei 30°C gesättigten Lösung auf Raumtemperatur. Aufgenommen mit 32facher Vergrößerung bei Durchlicht.**

Verschiedene Muster wie bei der Kristallisation von Ammoniumchlorid können hier nicht beobachtet werden. Allerdings ist das Wachstum der Kristalle deutlich schneller und das Verzweigungsmuster dichter ausgeprägt. Die hohe Regelmäßigkeit im übergeordneten Muster der wachsenden Ammoniumbromid-Dendriten ist dabei beeindruckend.

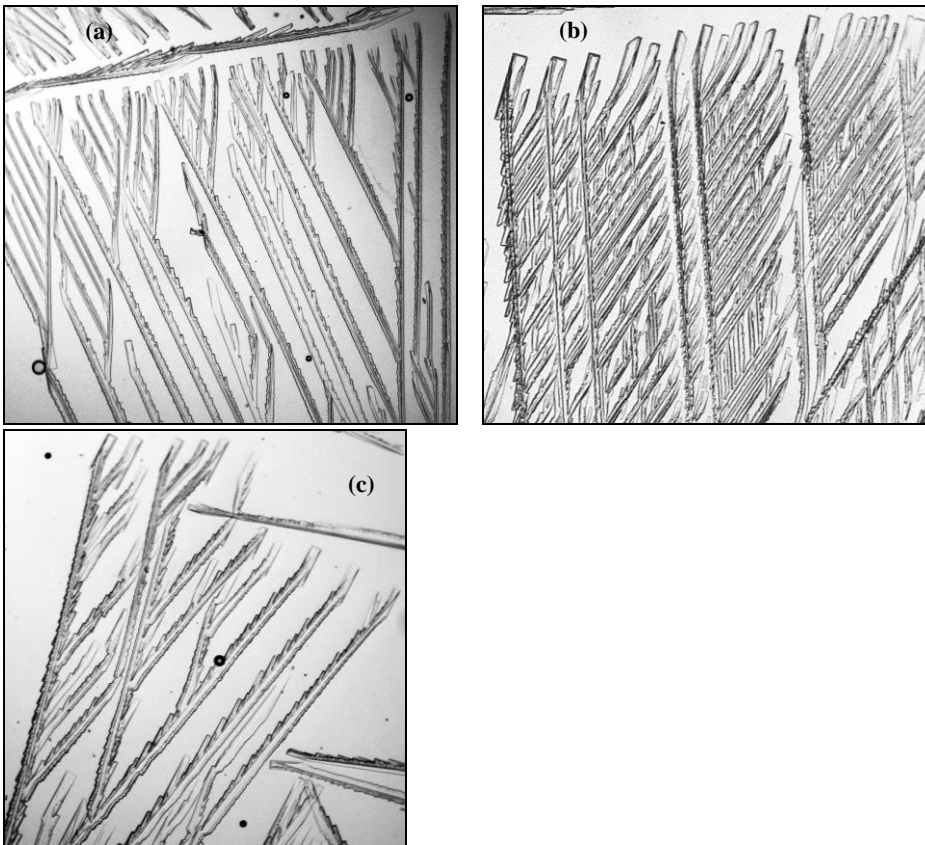
### **Versuch 3: Kristallisation von Kaliumnitrat**

#### *Beobachtungen:*

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen kristallisiert auch Kaliumnitrat mit einer verzweigten, dendritischen Form (Abb. 8). Im Vergleich zu den Dendriten aus Ammoniumchlorid und -bromid fällt allerdings ein anderes Verzweigungsmuster auf. Die Seitenäste zweigen hier häufig in ca. 30°-Winkeln von den Hauptästen ab. Die Kristalle weisen außerdem relativ lange unverzweigte Abschnitte auf, deren Oberfläche sägeblattartig aufgeraut und facettiert ist. Besonders bemerkenswert ist neben der Form der Kristalle die enorme Wachstumsgeschwindigkeit. Die Spitzen der Hauptäste sprießen teilweise sehr schnell in die Lösung unter dem Deckglas und verzweigen sich dann blitzartig zu dem dendritischen Muster. Das Wachstum stoppt aber schlagartig vor dem Kontakt mit anderen Dendriten. Dabei ist gleichzeitig zu beobachten, dass sich die Verzweigungsspitzen, die während des Wachstums nadelförmig zugespitzt sind, nun zu prismatisch verdickten Enden formen. Hierdurch und durch die facettiert gesägten Oberflächen wirkt die Morphologie der Kaliumnitrat-Dendriten kantiger und „kristalltypischer“ als die Dendriten des Ammoniumchlorids und -bromids.

### **3. Ausblick**

Im vorliegenden Beitrag wurde ein einfacher experimenteller Ansatz vorgestellt, mit dem dendritische Salzkristalle aus Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Kaliumnitrat und Ammoniumnitrat unter dem Lichtmikroskop gezüchtet werden können. Die Beobachtung der Kristallisation ist auf Grund der beeindruckenden Regelmäßigkeit in den Verzweigungsmustern und der hohen Wachstumsgeschwindigkeit sehr reizvoll und kurzweilig. Die vorgestellten Experimente bieten deshalb eine interessante Ergänzung der klassischen Schulversuche zum Thema der Salzkristallisation, mit denen symmetrisch geformte Kristallkörper über einen sehr langen Zeitraum gezüchtet werden.



**Abb. 8: Kaliumnitrat-Kristalle, gewachsen bei der Abkühlung einer bei 35°C gesättigten Lösung auf Raumtemperatur. Aufgenommen (a-b) 32facher (c) 100facher Vergrößerung.**