

Kristalllumineszenz von Erdalkalisalzen

Einige Erdalkalisalze zeigen zuverlässig Kristalllumineszenz (kurz "XTL") beim Abkühlen ihrer heiß gesättigten Lösungen. Die Lumineszenz wird für Strontiumnitrat und diejenigen Halogenate beschrieben, bei denen Max Trautz^[1] Anfang des 20. Jahrhunderts die besten Ergebnisse erzielte.

Chemikalien:

Bariumbromat (O, Xn)



Bariumchlorat (N, O, Xn)



Strontiumbromat

Strontiumnitrat (O, Xi)



Wasser

Hinweis: Bromate stehen im Verdacht, krebserregend zu sein.

Geräte: Magnetheizrührer, Erlenmeyerkolben, Filtrationszubehör, Glasstab, Uhrgläser, Pfanne mit Deckel, Backofen

Durchführung:

1. Kristalllumineszenz

Folgende heiß gesättigte Lösungen wurden angesetzt:

Bariumchlorat: 200 g $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 240 ml Wasser

Bariumbromat: 8 g $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser

Strontiumbromat: 110 g $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 180 ml Wasser

Strontiumnitrat: ca. 400 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 450 ml Wasser

Die Substanzen sollten möglichst rein sein. Das Strontiumbromat muss frei von Barium sein.

^[1] Die Salze wurden grundsätzlich unter Rühren und Erhitzen in der angegebenen Menge Wasser aufgelöst, die Lösungen in einen trockenen Erlenmeyerkolben filtriert und abgedeckt bei Raumtemperatur abkühlen gelassen. Nachdem erste kleine Kristalle auf dem Boden zu sehen waren, wurde der Raum vollständig abgedunkelt (nach wenigen Minuten bis ca. 1 Stunde). Nur beim Strontiumnitrat wurde anders verfahren, indem die in einer Pfanne befindliche heiß gesättigte Lösung im Backofen bei 40-50 °C^[2] eingedampft wurde bis einige mm große Kristalle zu sehen waren (Dauer: 10 Stunden). Anschließend wurde die Pfanne mit einem Glasdeckel abgedeckt und im Dunklen betrachtet.

Sobald die Kristalle eine gewisse Größe erreicht hatten, waren in völliger Dunkelheit schwache Lichtblitze erkennbar, die nach einiger Zeit heller und zahlreicher wurden und anschließend wieder abklangen. Beim Bariumchlorat und Strontiumnitrat waren nur wenige und meist schwache, beim Bariumbromat viele und mäßig helle und beim Strontiumbromat wenige, aber sehr helle Blitze erkennbar. Die Farbe war kaum erkennbar, meist erschien sie weiß. Nur beim Strontiumbromat war sie hell genug, dass man einen blauen Schimmer erkennen konnte. Die meisten Blitze wurden von einem Knackgeräusch begleitet, welches beim Bariumbromat kaum und beim Strontiumbromat mit Abstand am deutlichsten zu hören war.

Variationen der Ansatzgröße sind meist möglich, z.B. beim Bariumbromat.^[3] Mit Strontiumbromat war die XTL auch noch in einem 50 ml-Ansatz zu sehen, allerdings mit geringerer Blitzfrequenz. Laut Literatur benötigt man beim Strontiumnitrat ein sehr großes Volumen an Lösung, um die Lumineszenz zu sehen.^[4]

Die Ergebnisse hängen in allen Fällen von verschiedenen, z.T. schwer beeinflussbaren Faktoren ab (wie Volumen, Abkühlungsgeschwindigkeit, Vorhandensein von Kristallkeimen, usw.), sodass je nach Bedingungen die Helligkeit und Frequenz der Blitze von den beschriebenen Beobachtungen abweichen kann. Von den hier untersuchten Salzen erfolgt die XTL mit Barium- und Strontiumbromat nach bisherigen Erfahrungen am zuverlässigsten.

2. Tribolumineszenz

Nach Ende der XTL zerdrückt man die auf dem Boden der Gefäße liegenden Kristalle mit einem Glasstab oder dekantiert die überstehende Lösung ab und schüttelt den Inhalt kräftig. Dabei leuchten die Kristalle weiß bis leicht bläulich auf. Die Helligkeit ist ungefähr vergleichbar mit der XTL-Helligkeit der jeweiligen Salze. Beim Strontiumnitrat ließ sich jedoch nur eine extrem schwache TL feststellen. Möglicherweise führt gut isoliertes Abkühlen zu besseren Ergebnissen oder es werden große Kristalle benötigt. Die Fähigkeit zur TL nimmt bei allen Salzen mit der Zeit mehr oder weniger schnell ab und sollte am besten innerhalb weniger Stunden nach dem Abkühlen beobachtet werden. In allen Fällen leuchten die Kristalle nur bei erstmaliger mechanischer Belastung, aber nicht mehr bei weiterer Zerteilung zu kleineren Fragmenten oder gar zu Pulver.

Entsorgung:

Die Lösungen und Kristalle können für eine Wiederholung der Versuche verwendet werden oder man dampft die Lösungen ein und gibt die Salze zum anorganischen Feststoffabfall.

Erklärung:

Einiges deutet darauf hin, dass die Kristallolumineszenz hier auf Tribolumineszenz beruht, wie es für Bariumchlorat angenommen wird.^[5] Die Kristalle könnten z.B. während des Wachstums Fehlstellen ausbilden, welche ab Erreichen einer gewissen Kristallgröße zu so großen Spannungen führen, dass die Kristalle zerbrechen und dabei Licht aussenden. Es ist unklar, weshalb gerade die Halogenate der Erdalkalimetalle das Phänomen besonders gut zeigen. Bei Iodaten und anderen Kombinationen der Ionen, z.B. bei Strontiumchlorat oder Magnesiumbromat, lässt sich die Lichtentwicklung jedoch meist nicht reproduzieren, nicht ohne mechanische Einwirkung von außen oder überhaupt nicht beobachten.

[1]

Die XTL von Strontiumnitrat wird nur in wenigen sehr alten Veröffentlichungen beschrieben. Versuche mit diesem Salz waren damals oft nicht reproduzierbar, bis Gernez herausfand, dass das gewöhnliche Tetrahydrat nicht tribolumineszent ist, sondern nach seinen Untersuchungen nur ein Dihydrat diese Eigenschaft hat.^[2] Das bei der XTL entstandene Salz mit der hier beschriebenen sehr schwachen TL zeigte allerdings beim Erhitzen praktisch keinen Gewichtsverlust und war demnach das Anhydrat. Laut neuerer Literatur gibt es keine Hinweise auf ein Dihydrat, sodass die Behauptung von Gernez vermutlich falsch war und er ebenfalls das Anhydrat erhielt.

Für Strontiumbromat gibt es trotz der besonderen Helligkeit der XTL keine aktuellen Untersuchungen. In der Korrekturanmerkung eines Artikels, der eine Liste von Lumineszenzphänomenen enthält, wurde das Leuchten als Tribolumineszenz bezeichnet, ohne jedoch eine Quelle zu nennen. Laut Definition handelt es sich jedoch zweifelsfrei um XTL (auch wenn diese auf einem TL-Mechanismus beruhen sollte), da Licht während der Kristallisation ausgesandt wird.

Die Beobachtungen zur Helligkeit der Halogenate stimmen mit den Beschreibungen von Trautz in der Reihenfolge überein. Allerdings ist beim Strontiumbromat die Frequenz der Blitze deutlich kleiner als beim Bariumbromat. Die Vorschriften von Trautz für Bariumchlorat und Strontiumbromat erwiesen sich als nicht praxistauglich, da die Kristallisation wegen zu großer Verdünnung oft nicht erfolgte, sodass hier höher konzentrierte Lösungen verwendet wurden. Da sich Bariumbromat am leichtesten herstellen lässt, nur geringe Mengen benötigt werden und die Durchführung relativ einfach ist, eignet es sich von den vier Salzen am besten zum Ausprobieren.

Die Tribolumineszenz von Halogenaten (und wohl auch dem Strontiumnitrat) beruht vermutlich auf dem gleichen Mechanismus wie bei den meisten TL-aktiven Stoffen. Durch Rissbildung im Kristall entstehen gegensätzlich geladene Oberflächen, woraufhin eine Gasentladung (Stickstoff der Luft) folgt, die für das bläulich-weiße Licht verantwortlich ist.^[6]

Anmerkung zu folgendem Foto und Videos: Nur bei Strontiumbromat war die Helligkeit ausreichend, um gute Bilder zu liefern. Die Farbe wird im Folgenden nicht richtig wiedergegeben. Das Licht von XTL und TL ist bläulich weiß, aber nicht so intensiv blau, wie es in den Videos wirkt.

Bild:



Langzeitbelichtung der Tribolumineszenz von Strontiumbromat. Nach der XTL wurde, ohne abzudekantieren, im Kristallkuchen auf dem Gefäßboden ca. 20 Sekunden lang mit einem Glasstab herumgestochert. Durch die Bewegung ist der Glasstab auf dem Foto nicht zu erkennen.

Video:

`<iframe width="700" height="394" src="https://www.youtube.com/embed/QwiWjSK4tfc?rel=0" frameborder="0" allowfullscreen></iframe>`

Kristallolumineszenz (Audiofrequenz im Video unverändert)

`<iframe width="700" height="394" src="https://www.youtube.com/embed/RA1ppEGp2ng?rel=0" frameborder="0" allowfullscreen></iframe>`

Tribolumineszenz nach Abdekantieren der überstehenden Lösung

Quellen:

[1] Max Trautz (1910) BERICHT ÜBER DIE TRIBOLUMINESZENZ. ION - Zeitschrift für Elektronik, Atomistik, Ionologie, Radioaktivität und Raumchemie. Vol. II, No. 2. S. 88-89. (Volltext)

[2] M.D. Gernez (1908) Recherches sur la Triboluminescence. 2. Triboluminescence de l'azotate de strontium. (S. 534-536). In: Annales de Chimie et de Physique, Huitième Série. - Tome XV. Paris. (Volltext)

[3] O. M. Olgin (1988) Experiments without Explosions, S. 230-231. ISBN 5030005617 (Volltext)

[4] Eduard Stieren (1836) Erfahrungen über Lac Sulphuris, Ferrum oxydulatum nigrum, Strontia nitrica und Jodium - brieflich mitgetheilt, S. 229-230 (4. Strontiana nitrica.). In: Repertorium für die Pharmacie. Hrsg.: Buchner, Johann Andreas. 55. Band oder 2. Reihe, 5. Band, 2. Heft, 2. Abschnitt. Nürnberg. (Auszug, Volltext)

[5] B.P. Chandra, P.K. Verma & M.H. Ansari (1997) Crystalloluminescence produced during the micro-fracture of growing crystallites. Crystal Research and Technology, 32, 677-688. doi:

10.1002/crat.2170320511

[6] B.P. Chandra & R.D. Verma (1980) Mechanoluminescence of halogenate crystals. *Crystal Research and Technology*, 15, 1197-1204. doi: 10.1002/crat.19800151024