

# Kristallolumineszenz von Kaliumnatriumsulfat

Das folgende Experiment kommt ohne gefährliche Chemikalien aus und ist trotzdem eines der eindrucksvollsten Beispiele für die Kristallolumineszenz.

## Geräte:

Kochtopf mit Deckel, Erlenmeyerkolben (1 L), Kaffefilter mit Halter

## Chemikalien:

Kaliumsulfat

Natriumsulfat

Wasser

## Durchführung:

Eine Mischung aus 174 g Kaliumsulfat mit 71 g wasserfreiem Natriumsulfat (oder 161 g Natriumsulfat-Decahydrat / Glaubersalz) wird in 900 ml Wasser einige Zeit bis zum Sieden erhitzt bis eine klare Lösung entstanden ist.<sup>1</sup> Das funktioniert am besten in einem Kochtopf mit Deckel. Wenn sich nicht alles löst, werden noch wenige Dutzend ml Wasser hinzugefügt. Die noch fast kochende Lösung wird schnell über einen gut durchlässigen Filter (z.B. Kaffefilter) in einen Erlenmeyerkolben gegossen und dieser zügig mit Frischhaltefolie abgedeckt. Man lässt auf einer hitzebeständigen, mäßig isolierenden Unterlage (z.B. Pappe) abkühlen. Nach einiger Zeit bilden sich auf dem Boden des Kolbens kleine Kristalle, die langsam größer werden. Der Kolben wird in einen vollständig abgedunkelten Raum gestellt und man gewöhnt die Augen möglichst lange an die Dunkelheit. Nach ca. einer Stunde leuchten am Boden des Kolbens kleine Lichtblitze auf, die mit der Zeit zahlreicher und heller werden und nach einer weiteren Stunde ihre größte Helligkeit und Frequenz erreichen. Pro Sekunde sind einige Dutzend Blitze zu sehen, welche hell genug sind, um in der Dunkelheit die Umrisse des Kolbens erkennen zu lassen. Bei einigen Blitzen ist ein sehr leises Knacken zu hören. Anschließend nimmt das Leuchten ab, um nach etwa 4 - 5 Stunden ganz zu verschwinden. Wird die überstehende Lösung abgegossen und die Kristalle im Kolben geschüttelt oder die Kristalle zwischen zwei Urgläsern zerdrückt, blitzt es erneut auf. Nach einigen Stunden verlieren die Kristalle diese Fähigkeit jedoch.

Wenn man das Experiment wiederholen möchte, indem man den Kolbeninhalt erneut zum Sieden erhitzt bis sich die Kristalle lösen, ist häufig keine Lumineszenz beim Abkühlen mehr zu beobachten. Man muss stattdessen die heiße gesättigte Lösung erneut in ein sauberes, trockenes Gefäß filtrieren, damit die Wiederholung gelingt. Sollte sie auch dann erfolglos sein, sind entweder bereits Kristallkeime im Kolben, der dann ausgewaschen und getrocknet werden muss. Oder die Konzentration an Sulfationen ist zu groß. In diesem Fall kann man Kochsalz statt Natriumsulfat einsetzen, wodurch das Experiment mit größerer Zuverlässigkeit gelingen soll.<sup>2</sup>

Je nach Durchführung kann die Zeit bis zum Erscheinen der ersten Blitze variieren. Bei sehr langsamer Abkühlung, z.B. in einem isolierten Gefäß, bilden sich große Kristalle und die einzelnen Blitze werden heller, während ihre Frequenz abnimmt.

## Erklärung:

Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert ein Doppelsulfat mit der Zusammensetzung  $K_4Na_2(SO_4)_3$  bzw.  $2 K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ . Der Mechanismus der Kristallolumineszenz ist kaum erforscht. Die Lichtemission ist unter anderem abhängig von der Anwesenheit von Sauerstoff und/oder Peroxiden, deren Zersetzung durch frisch gebildete, katalytisch wirksame Kristalloberflächen zur Chemolumineszenz führen könnte.<sup>3</sup> Aufgrund der Knackgeräusche, die einige Blitze begleiten, erscheint auch eine Bildung von Mikrorissen denkbar, wobei ähnlich der Tribolumineszenz Energie in Form von Licht freigesetzt wird. Eine allgemeine Theorie geht davon aus, dass während der Kristallisation Kristallkeim-Cluster mit einander kollidieren und so angeregte Zustände entstehen, die beim Übergang in den Grundzustand die Lumineszenz hervorrufen.<sup>4</sup> Das beim anschließenden Zerbrechen der Kristalle auftretende Leuchten ist Tribolumineszenz.

Bei erneutem Auflösen und Abkühlen kann es passieren, dass statt des Doppelsulfats die beiden Salze Kalium- und Natriumsulfat getrennt von einander kristallisieren, ohne eine Lichterscheinung dabei zu zeigen. Die ersten Beobachter gingen davon aus, dass das Doppelsalz immer durch Zusammenschmelzen frisch hergestellt werden muss, da eine Phasenumwandlung vom amorphen zum kristallinen Zustand als Ursache für das Lichtphänomen vermutet wurde.<sup>2</sup> Diese Annahme wurde später jedoch widerlegt.<sup>5</sup> Das erneute Filtrieren in einen sauberen Kolben könnte durch die schnelle lokale Abkühlung der heißen Lösung beim Kontakt mit dem kalten Gefäßboden dafür sorgen, dass sich Natrium- und Kaliumionen relativ "unordentlich" gemeinsam im Kristallgitter einfügen, sodass sich mit größerer Wahrscheinlichkeit das Doppelsulfat bildet.

Die entstehenden Kristalle sind isomorph mit Kaliumsulfat. Die Anleitung (Quelle 1) gibt an, dass es sich um ein Decahydrat handelt, was jedoch nicht richtig ist. Beim Erhitzen einer Probe von 0,76 g auf ca. 300 °C ergab sich kein messbarer Gewichtsverlust und in anderen Quellen gibt es ebenfalls keinen Hinweis auf ein Hydrat.

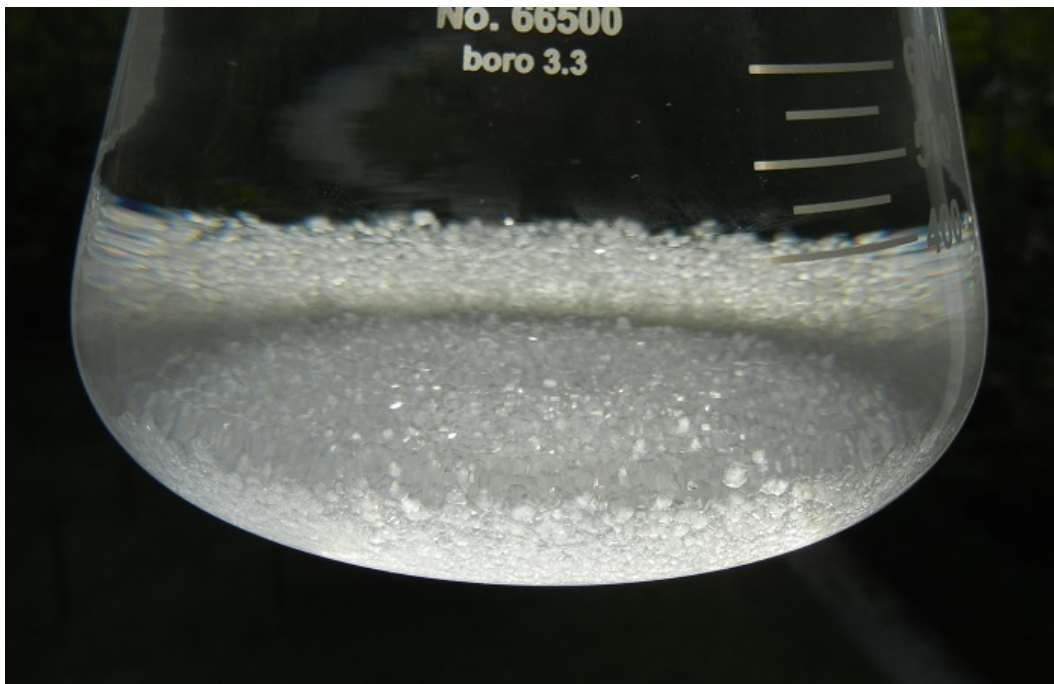
## Entsorgung:

Lösung und Kristalle können wiederverwendet oder verdünnt über das Abwasser bzw. den Hausmüll entsorgt werden.

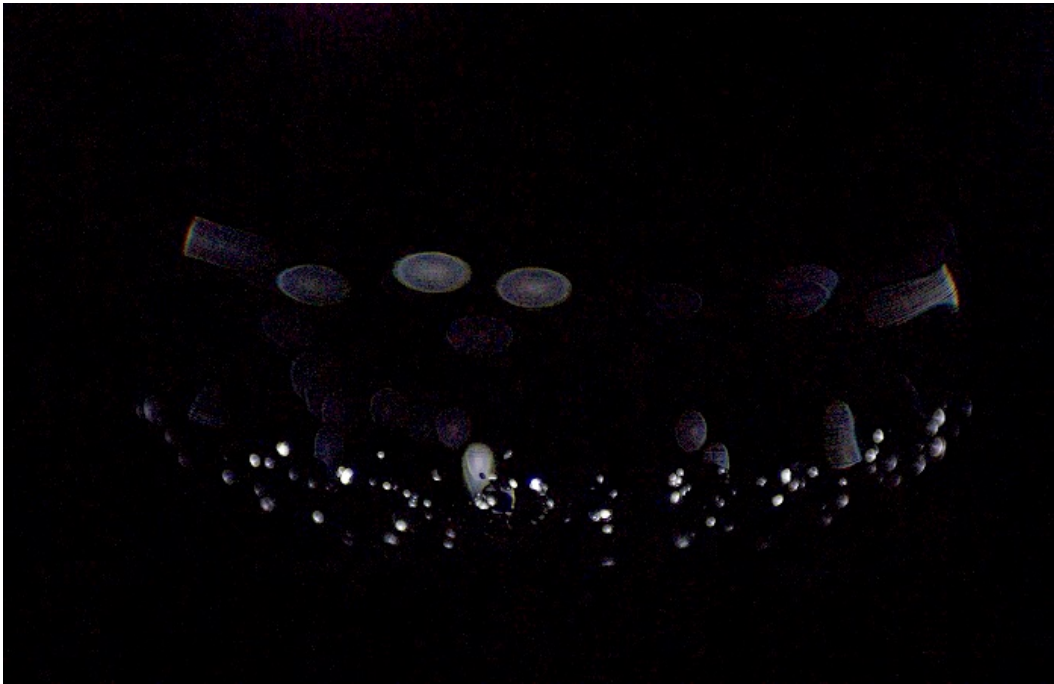
## Bilder:



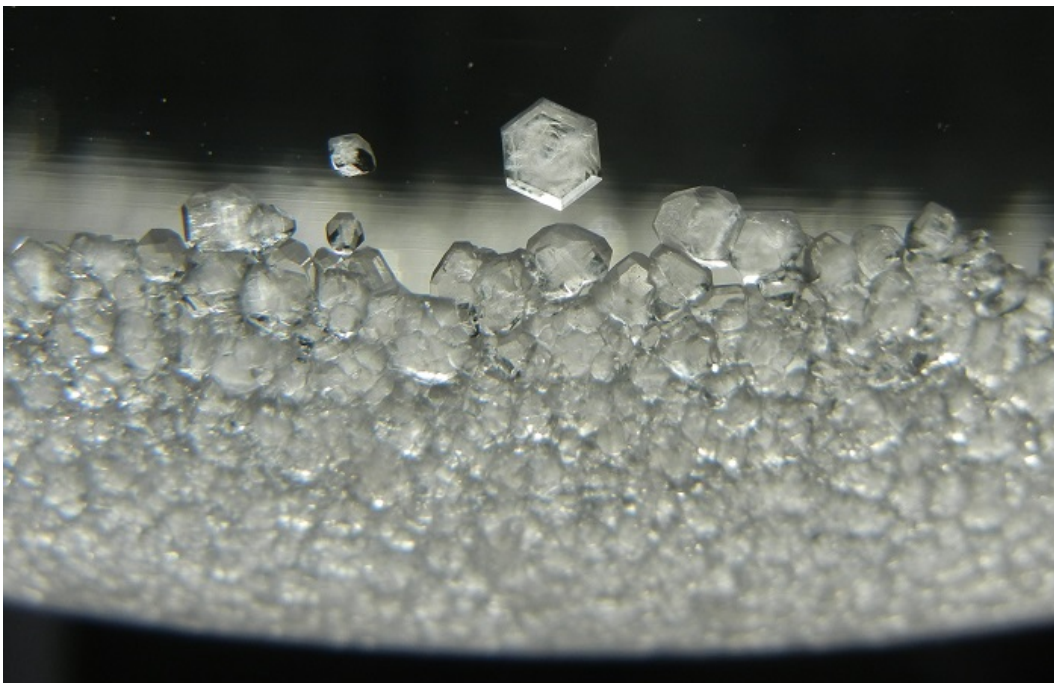
Die zwei Salze Natriumsulfat-Decahydrat (links) und Kaliumsulfat (rechts)



Beim Abkühlen der heiß gesättigten Lösung bilden sich auf dem Kolbenboden Kristalle, von deren Oberfläche das Leuchten ausgeht.



Langzeitbelichtung der Kristallolumineszenz (4 min). In diesem Fall wurde die Lösung beim Abkühlen isoliert, wodurch hellere, aber weniger Blitze entstehen. Die hellen Punkte sind Kristalle im Licht der von ihnen ausgehenden Blitze. Die verschwommenen Bereiche entstehen durch Reflektionen an der Gefäßwand.



Kristalle nach dem Abkühlen



### Tribolumineszenz der Kristalle

#### Video:

`<iframe width="700" height="394" src="https://www.youtube.com/embed/sTo5GeQ0W7A?rel=0" frameborder="0" allowfullscreen></iframe>`

Video der Kristallolumineszenz (etwas kleinerer Ansatz, nur die hellsten ca. 10 % der Blitze sind hier zu erkennen)

#### Danksagung:

Ich danke dem youtube-Mitglied SuperR450 für die Erlaubnis, sein Video einbetten zu dürfen.

#### Quellen:

- [1] O. M. Olgin (1988) Experiments without Explosions, S. 230. ISBN 5030005617 (Volltext)
- [2] H. Rose (1841) Ueber Lichterscheinungen bei der Krystallbildung. Pharmaceutisches Central-Blatt für 1841, Band 12, 661-665. (link)
- [3] A. I. Voloshin et al. (1994) Time Distribution of Groups of Crystalloluminescence Photons upon Crystallization of  $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$  Binary Salt from Aqueous Solutions. High energy chemistry, 28, 208-210.
- [4] T. A. Ring (2001) Nano-sized cluster nucleation. Advances in Colloid and Interface Science, 91, 473-499. doi: 10.1016/S0001-8686(00)00073-7
- [5] E. Bandrowski (1895) Über die Lichterscheinungen während der Krystallisation. Bulletin international de l'Académie des sciences de Cracovie - Comptes rendus, 75-78. (link)