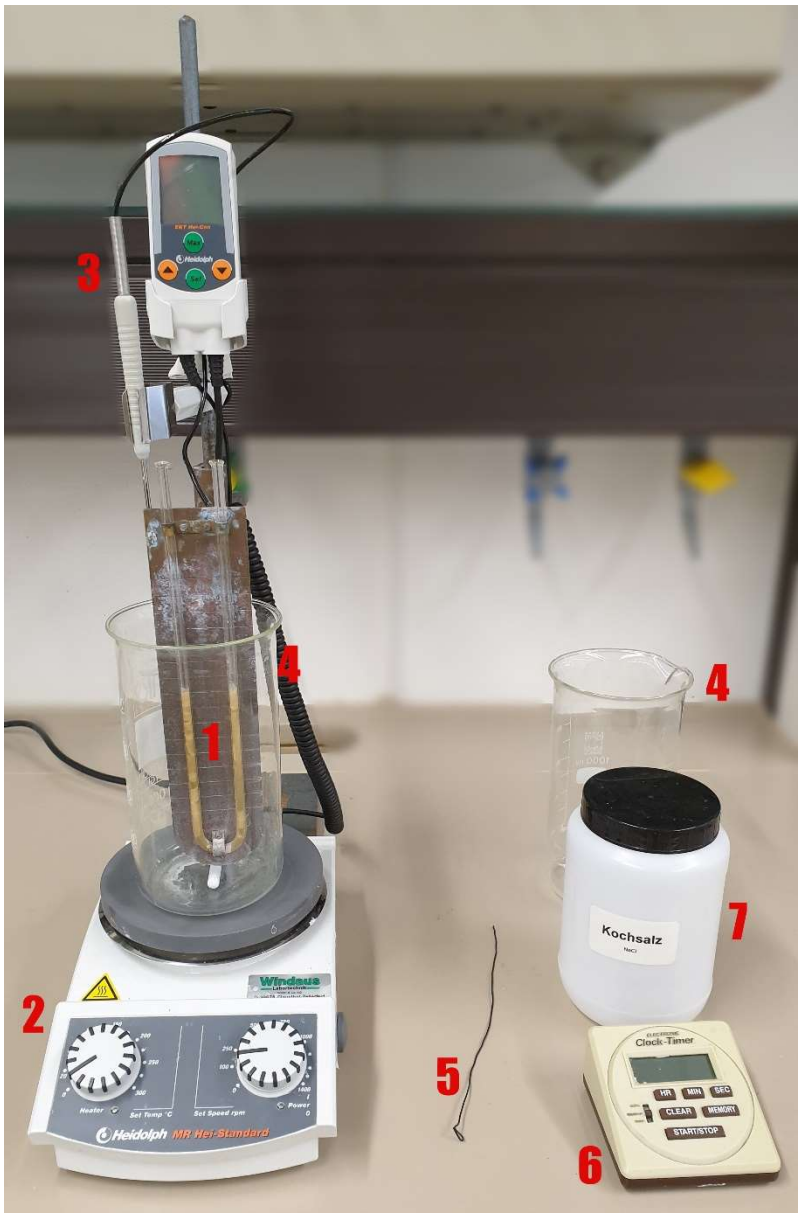
Kristallisationsgeschwindigkeit



1. Versuchsplatz

1 – U-Rohr mit Versuchssubstanz
2 – Magnetrührer
3 – Temperatursteuerung mit Thermometer
4 – Bechergläser
5 – Draht zum Animpfen der Versuchssubstanz
6 – Stoppuhr
7 – Kochsalz für Kältemischungen

2. Hintergrund

Sie befassen sich in diesem Versuch mit dem Phänomen, dass sich die Kristallisation mit steigender Unterkühlung zunächst beschleunigt, dann aber wieder langsamer wird (Abb. 2 unten). Wir benutzen die Gelegenheit, um einige Sachverhalte zu Kristallen und Kristallisation zu erarbeiten. Dabei legen wir einen gewissen Schwerpunkt auf die Nukleation, wobei allerdings die homogene Nukleation (die wir im Kapitel „Hintergrund“ ausführlich besprechen) im Versuch selbst eine untergeordnete Rolle spielt.

Bei der Rolle der Kristalle in den Materialwissenschaften ist zu unterscheiden zwischen Einkristallen einerseits und polykristallinen Materialien andererseits. Das technisch wichtigste einkristalline Material ist Silizium (Halbleitertechnik), gefolgt von kristallinem Quarz (Resonatoren, Frequenzfilter, Uhren). Bei Silizium steht die hohe Ordnung und Reinheit von Kristallen im Vordergrund. Bei Quarz nutzt man aus, dass die Kristallphase niedrige Symmetrie hat und deshalb piezoelektrisch ist. Man merke: Viele interessante physikalische Eigenschaften (auch Doppelbrechung und Magnetismus) kommen vor allem in der Kristallphase vor. Funktionelle Materialien sind in diesem Zusammenhang oft kristalline Materialien.

Nun zu den *poly*kristallinen Materialien: Polykristalline Materialien haben oft bessere mechanische Eigenschaften als die korrespondierenden amorphen Materialien (Gläser). Das liegt zum einen an der höheren Dichte, will sagen, den kleineren interatomaren Abständen. Mindestens ebenso wichtig ist aber, dass die Polykristallinität (weiterhin auch die Koexistenz von Kristallen und amorpher Phasen, Stichwort: Glaskeramik) eine innere mechanische Heterogenität bedingt. *Diese Heterogenität stoppt die Risspropagation und erhöht so die (Bruch-)Festigkeit des Materials*. (Festigkeit ist hier zu unterscheiden von Steifigkeit). In diesem Zusammenhang spielt die Kontrolle der Polykristallinität (Anzahl der Kristalle, Größenverteilung, Orientierung) eine herausragende Rolle.

Es sei am Rande das Stichwort Nanotechnologie erwähnt. Eine Kristallisation, die schnell abbricht, kann zu „Nanopartikeln“ führen. Ein Beispiel sind die Gold-Nanopartikel (AuNPs).

Kristallisation und Schmelzen, Phasenübergänge 1. Ordnung

Bei Phasenübergängen 1. Ordnung ändert sich der Ordnungszustand diskontinuierlich. Kristallisation und Schmelzen sind solche Phasenübergänge 1. Ordnung. Ein anderes Beispiel für einen Phasenübergang 1. Ordnung ist Verflüssigung/Verdampfung abseits des kritischen Punktes. Hier tritt sprunghaft die Nahordnung der Flüssigkeit auf. Beispiele für Phasenübergänge 2. Ordnung sind Verflüssigung/Verdampfung am kritischen Punkt und der Übergang zwischen Paramagnetismus und Ferromagnetismus. In beiden Fällen sinkt die Ordnung (Nahordnung bzw. Magnetisierung) kontinuierlich bei Annäherung an den kritischen Punkt.

Phasenübergänge 1. Ordnung sind gekennzeichnet durch:
- Metastabilität (Unterkühlen/Überhitzen)
- Nukleation
- Phasenkoexistenz
- Scharfe Grenzflächen mit endlicher Grenzflächenenergie.

Ein Phasenübergang wird stets getrieben durch einen Unterschied in der Gibbsschen Freien Enthalpie G. Wir erinnern an die Formeln $G = U + pV - TS$ und $\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$. G ist grundsätzlich eine Funktion der Temperatur. Wenn (!) der Experimentator die Temperatur unter Kontrolle hat, gibt es Phasenkoexistenz nur bei einer Temperatur T_m, dem sogenannten „Schmelzpunkt“ (Index m für „melting“, bisweilen auch „T_S“ für Schmelztemperatur). Dort gilt

$$\Delta G_{solid/liq} = 0, \quad G_{solid} = G_{liq} \qquad \text{Glg. 1}$$

oder auch

$$\mu_{solid} = \mu_{liq} \qquad \text{Glg. 2}$$

$\mu_J = \partial G/\partial n_J$ ist das chemische Potential. Das chemische Potential ist im Gleichgewicht für alle Komponenten J einzeln in allen Phasen gleich groß. (Der Index J kann in Glg. 2 entfallen, weil es nur eine Komponente gibt.

Unterhalb von T_m ist $\mu_{solid} < \mu_{liq}$ und es ist zunächst nicht einzusehen, warum es „unterkühlte Schmelzen“ überhaupt geben sollte. Unterkühlte Schmelzen (s.u.) sind aber allgegenwärtig.

Wir setzen im Folgenden voraus, dass der Experimentator in der Tat die Temperatur kontrolliert. Wenn die Schmelzwärme substantiell ist, steht das letztere oft in Frage. Die endliche Schmelzwärme führt dann dazu, dass an der Kristallisationsfront die Temperatur gerade der Schmelztemperatur entspricht, auch wenn die Badtemperatur niedriger ist.

Triebkraft und Mobilität

Wir behandeln weiter unten ausführlich die Nukleation und die mit der Nukleation verknüpfte Energiebarriere. Das könnte den Blick dafür verstellen, dass das Wechselspiel zwischen der Triebkraft eines Übergangs einerseits und der Geschwindigkeit, mit der die Schritte durchlaufen werden, andererseits ein allgemeines ist. Dieses Wechselspiel ist unabhängig von der Nukleation.

Abb. 1 soll den Sachverhalt verdeutlichen. In der mikroskopischen Welt sind viele Trajektorien (von irgendwelchen „Systemen“ in irgendwelchen „Energie-Landschaften“) Irrflüge in dem Sinn, dass der Nettobewegung eine ungerichtete, zufallsgesteuerte Bewegung überlagert ist. Wenn es sich um eine Bewegung im Ortsraum handelt, nennt man die Nettobewegung oft „Drift“. Der

mittlere Betrag der instantanen Geschwindigkeit ist dann wesentlich größer als der Betrag der Driftgeschwindigkeit.

Betrachten Sie einen eindimensionalen Pfad wie in Abb. 1. Die Nettogeschwindigkeit des mit Pfeilen angedeuteten Teilschritts ist die *Differenz* zwischen der Vorwärts- und der Rückwärtsgeschwindigkeit. Wenn die Triebkraft eines Übergangs steigt, steigt auch der Gradient der Energielandschaft.[1] Man nimmt nun an, dass der energetische Abstand zwischen zwei benachbarten Zwischenzuständen so klein ist, dass in Bezug auf die relativen Besetzungszahlen das Boltzmann Gesetz gilt. Dann ist der Quotient der Ratenkonstanten $k_{\leftarrow}/k_{\rightarrow}$ in etwa gleich dem Besetzungsverhältnis.[2] Es ist dann $k_{\leftarrow}/k_{\rightarrow} \approx K \approx \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)$ mit $\Delta\varepsilon$ der Energiedifferenz der beiden Zwischenzustände.[3] Beim Abkühlen wird also das *Verhältnis* zwischen Vorwärts- und Rückwärtsgeschwindigkeit größer. Der Rückwärtsschritt mag sogar ganz weitgehend unterdrückt sein. Gleichwohl kann die *Differenz* beider Geschwindigkeiten sinken, nämlich dann, wenn das ganze System so träge wird, dass auch der Vorwärtsschritt (wegen der mangelnden Mobilität) langsam wird. Dieses ganz allgemeine Szenario erklärt den in Abb. 2 dargestellten Befund.

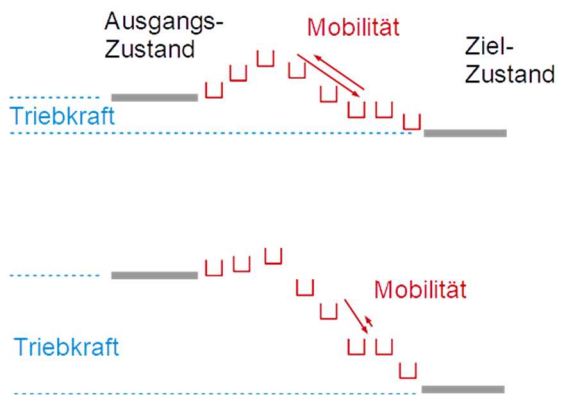


Abb. 1
Wenn die Triebkraft eines Übergangs (z.B. einer Umwandlung oder einer Reaktion) steigt, steigt nicht zwingend auch die Geschwindigkeit, mit der dieser Übergang durchlaufen wird. Wenn sich die Schritte, mit denen der betreffende Pfad durchlaufen wird, verlangsamen, kann auch der Übergang langsamer werden. Ultimativ mag sogar der Ausgangszustand eingefroren sein. (So ist es bei Gläsern.)

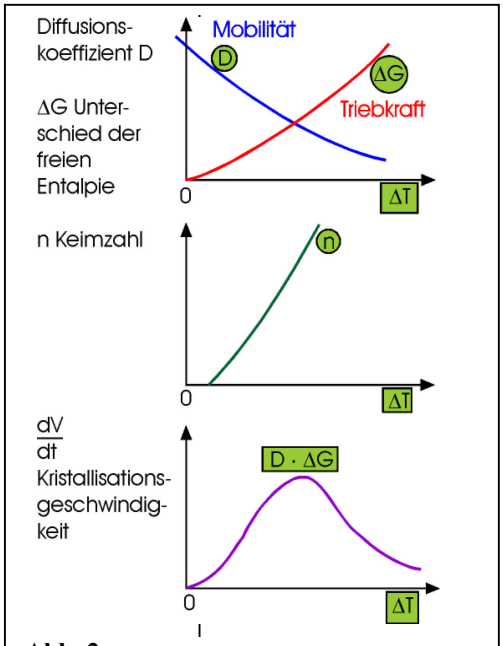


Abb. 2
Mit steigender Unterkühlung ($\Delta T = T_m - T$, positiv nach rechts gezeichnet) steigt die Triebkraft. Gleichzeitig sinkt die Mobilität. Deshalb geht die Kristallisationsgeschwindigkeit durch ein Maximum.

[1] Das ist die Annahme. So ist es nicht immer. Es könnte auch sein, dass nur der Zielstand in seiner Energie absinkt, ohne dass die Aktivierungsbarriere betroffen ist. Wir nehmen hier an, dass eine steigende Triebkraft die *gesamte* Energielandschaft verändert, also auch die Zwischenzustände.

[2] Diese Aussage gilt in anderem Kontext als die kinetische Formulierung des Massenwirkungsgesetzes.

[3] Man nimmt also an, dass die Zwischenzustände näherungsweise in einem Gleichgewicht stehen, auch wenn Anfangs- und Ziel-Zustand das nicht tun. Der *Gesamt*prozess wird als (nahezu) irreversibel angenommen.

Es gibt hier einen Zusammenhang mit der Arrhenius-Gleichung ($k_{tot} = k_0 \exp(-E_A/(k_B T))$. Beim Abkühlen mag sich die Energielandschaft so ändern, dass die Aktivierungsenergie sinkt. (So ist es in Abb. 1. gezeichnet.) Der Exponentialterm wird dann größer. Wenn aber gleichzeitig der Vorfaktor k_0 sinkt, mag k_{tot} ebenfalls sinken, die Reaktion also langsamer werden, statt schneller.

Unterkühlung und Keimbildung

Um die Unterkühlung zu verstehen, müssen wir die Grenzflächenenergie in die Betrachtung mit einbeziehen.[4] Die Grenzflächen zwischen Phasen sind normalerweise molekular scharf. Weil das integrale Volumen der Grenzflächenbereiche klein ist, ist die Gesamtgrenzflächenenergie (und Änderungen derselben) von makroskopischen Körpern eher unbedeutend im Vergleich zu der Gesamtvolumenenergie (und Änderungen derselben). Die Keime, von denen eine Kristallisation ausgeht, sind aber *nicht* makroskopisch groß.

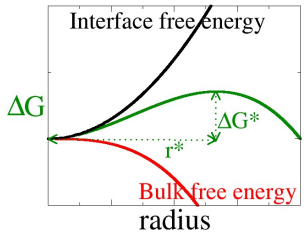


Abb. 3
Die freie Enthalpie eines Tropfens als Funktion des Radius
Quelle: en.wikipedia.org/wiki/Classical_nucleation_theory

Wir folgen den Üblichkeiten und erklären die homogene Nukleation anhand der Kondensation einer Flüssigkeit aus der Dampfphase (Abb. 3). Flüssige Tropfen sind rund. Sei der Radius r. Dann gelten für die Oberfläche A und das Volumen V die Relationen $A = 4\pi r^2$ und $V = (4\pi/3)\, r^3$. Die gesamte Freie Enthalpie (ΔG, bezogen auf die Energie, welches das Material im geschmolzenen Zustand hätte) eines Tropfens ist

$$\Delta G = \gamma 4\pi r^2 - \frac{\Delta\mu}{\bar{V}} \frac{4\pi}{3} r^3 \qquad \text{Glg. 3}$$

$\Delta\mu$ ist der Differenz der chemischen Potentiale zwischen Kristall und Flüssigkeit; $\bar{V}$ ist das Mol-Volumen (als gleich für Kristall und Flüssigkeit approximiert); γ ist die Oberflächenenergie.

Machen Sie sich bei dieser Gelegenheit klar, dass eine Summe der Form $Bx^2 - Ax^3$ (mit A, $B > 0$) *immer* ein Maximum hat. Bei kleinen x gewinnt immer der quadratische Term, bei großen x gewinnt immer der kubische Term.[5] Das sieht man auch in Abb. 3. Wenn sie ein solches Diagramm skizzieren, achten Sie darauf, dass der quadratische Term (positiv) und der kubische Term (negativ) eine unterschiedliche Gestalt haben.

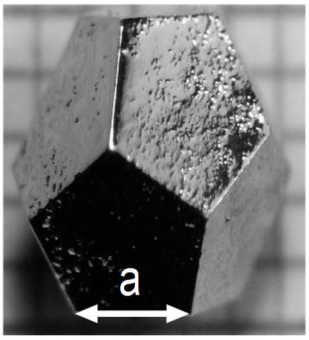
Sobald ein Aggregat die kritische Größe r^* überschritten hat, wächst es (meistens) weiter. Falls das Aggregat zu klein ist, zerfällt es (meistens) wieder. Warum werden dann kleinen Aggregate überhaupt gebildet? Die Energie eines kleinen Aggregats ist höher als die Energie der entsprechenden Menge an Flüssigkeit. Kleine Aggregate werden gleichwohl gebildet, solange deren

[4] Achtung: Grenzflächenenergien kennt man als Grenzflächenspannungen gut für Flüssig-Flüssig-Grenzflächen. Dort sorgen sie dafür, dass Tropfen rund sind und anhand dieser Eigenschaft kann man sie messen. Es gibt sie auch an Fest-Flüssig (oder Fest-Fest oder Fest-Gasförmig-) Grenzflächen. Dort sind sie schwer zu messen, sind aber gleichwohl vorhanden.

[5] Ganz ähnlich liegt es beim 6-12-Potential: $w = A/r^{12} - B/r^6$. Diese Funktion hat ein Minimum (beim Gleichgewichts-Abstand).

zusätzliche Energie vergleichbar mit der thermischen Energie k_BT ist. Die Häufigkeit der Aggregate unterliegt der Boltzmann-Verteilung (solange thermisches Gleichgewicht vorliegt). Wenn die Exzess-Energie an der kritischen Größe deutlich größer ist als k_BT, sind Aggregate mit dieser Größe selten. Dann überschreiten nur selten Aggregate die kritische Größe und gehen in das Wachstum über. Der Übergang in die andere Phase ist dann langsam (unter Umständen so langsam, dass er nicht beobachtet wird.)

Eine Randbemerkung. Es kann vorkommen, dass die „großen" Partikel auf Kosten der „kleinen" Partikel wachsen („Die Großen fressen die Kleinen"). Dieser Vorgang wird als *Ostwald-Reifung* bezeichnet. Ostwald-Reifung findet z.B. auch im Rahmen der thermomechanischen Behandlung von Stahl statt.



Volumen = Aa^3
Oberfläche = Ba^2
A,B : Geometrie-Konstanten
(Für eine Kugel mit $a = r$ wäre
$A = 4\pi / 3$ und $B = 4\pi$)

Abb. 4
Auch für Kristalle skalieren die Oberfläche und das Volumen quadratisch bzw. kubisch mit einer charakteristischen Länge
Quelle: *de.wikipedia.org/wiki/Quasikristall*
Inwiefern ist das Objekt in der Abbildung oben kein gewöhnlicher Kristall?

Glg. 3 findet in leicht abgewandelter Form auch Anwendung auf Kristallite, obwohl diese nicht rund sind (Abb. 4). Für Kristalle müssen die Zahlenfaktoren 4π und $4\pi/3$ durch andere Zahlenfaktoren ersetzt werden. Z.B. ist für einen Kubus mit der Kantenlänge a die Oberfläche gegeben als $6a^2$; das Volumen ist gegeben als a^3. Man findet also, wenn man in Glg. 3 die Terme $4\pi^2$ und $4\pi/3\ r^3$ durch $6a^2$ und a^3 ersetzt, ebenfalls eine Parabel und eine kubische Funktion für den Oberflächen- und den Volumenterm. Es gibt ein Maximum der freien Enthalpie; der Phasenübergang ist nukleiert.

Cluster mit einer Größe unterhalb der kritischen Größe heißen manchmal „Embryonen", oder „Vorkeime". Achtung: Auch oberhalb der Schmelztemperatur kann es solche Cluster geben (Abb. 5). Ihre Häufigkeit unterliegt dort der Boltzmann-Verteilung genauso wie unterhalb des Schmelzpunkts.

Kristalline Embryonen sind oft schwer nachzuweisen. Auch ihre Gestalt im Einzelnen ist oft unklar. Das gilt besonders dann, wenn es mehrere Kristallmodifikationen gibt. Außerdem sind Bildung und Zerfall von kristallinen Embryonen langsam. Schließlich handelt es sich um Festkörper. Nach Temperatursprüngen kann man nicht davon ausgehen, dass die Anzahl der Embryonen mit den verschieden Größen und Energien der Boltzmann-Verteilung unterliegen. Für den Materialtechniker kann das eine durchaus komplizierte Situation sein.

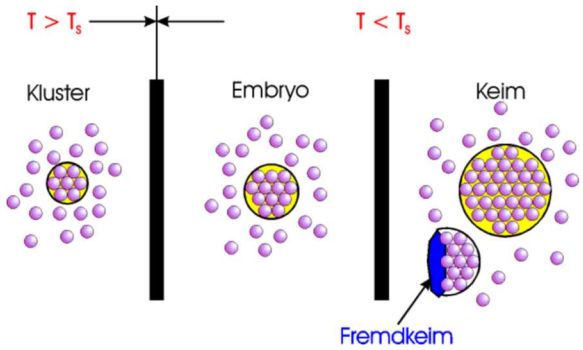
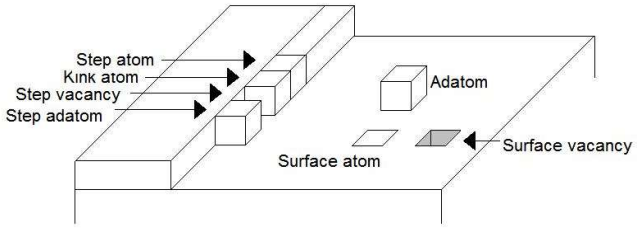
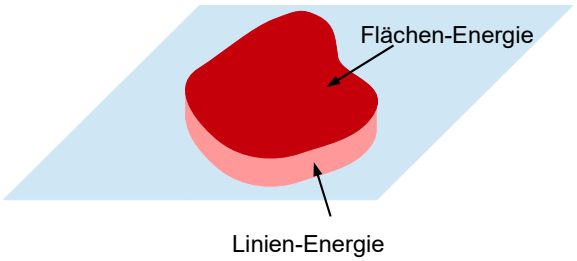


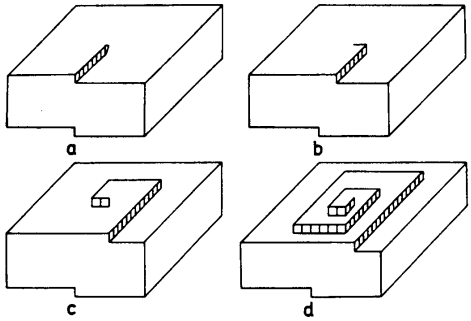
Abb. 5
Kleine kristalline Aggregate gibt es auch oberhalb der Schmelztemperatur.

Die „heterogene Nukleation" erfolgt an vorgelegten externen Keimen. Bei der Kondensation von Flüssigkeiten aus der Dampfphase können benetzbare Oberflächen (z.B. Glasscheiben bei der





en.wikipedia.org/wiki/Adatom



www.are.na/block/3370

Abb. 6
Oben links: Das Kristallwachstum erfolgt bevorzugt an Kanten. Oben rechts: Auf planaren Kristalloberflächen ist die Bildung der nächsten Atomlage erneut nukleiert. Es handelt sich um das Wechselspiel zwischen einer Flächen-Energie und einer Linien-Energie (statt einer Volumen-Energie und einer Oberflächen-Energie).
Unten links: An Schraubenversetzungen wird die Nukleation im Sinne von der oben rechts umgangen. Defekte sind allgemein günstig für das Kristall-Wachstum, weil sie die planaren Oberflächen stören.

Kondensation von Wasser) diese Rolle übernehmen. Bei der Kristallisation muss die betreffende Oberfläche eine ähnliche Struktur haben wie der zu bildende Kristall.

Es können auch Embryonen an einer Oberfläche anhaften, dort nach Aufheizen über die Schmelztemperatur verbleiben, und nach erneuter Abkühlung heterogene Nukleation hervorrufen.[6] Das letztere ist leicht nachzuweisen. Wenn man eine polykristalline Phase aufschmilzt und anschließend wieder unter T_m abkühlt, bildet sich in der Nähe einer Grenzfläche gelegentlich die exakt gleicht Textur aus, die vor dem Schmelzvorgang vorlag. Das liegt daran, dass Keime an der Oberfläche bei $T > T_m$ nicht zerfallen sind.

Eine Randbemerkung: Aus thermodynamischer Sicht können überhitzte Kristalle in gleicher Weise metastabil sein wie unterkühlte Schmelzen. Überhitzte Kristalle sind selten, weil die meisten Kristalle nahe der Oberfläche eine dünne flüssige Schicht aufweisen, welche den Schmelzvorgang nukleiert. Weil Überhitzung von Kristallen selten ist,[7] misst man die Übergangstemperatur im Sinne von Glg. 1 ($\Delta G_{solid/liq}$ (T_m) =! 0) zweckmäßigerweise über einen Aufheizprozess. Deshalb spricht man gewöhnlich vom „Schmelzpunkt“ bzw. der „Schmelztemperatur“.

[6] Dies ist ein Problem, wenn man eigentlich eine glasige Erstarrung oder eine Kristallisation in einer anderen Morphologie wünscht. Wenn man einmal Kristallite (oder die falschen Kristallite) in dem betreffenden Behälter hatte, ist man gut beraten, alle folgenden Versuche mit einem neuen Behälter durchzuführen. Die Keime an der Wand des Behälters kann man nicht zuverlässig entfernen.
[7] Eine Überhitzung von Flüssigkeiten kommt durchaus vor, Stichwort: Siedeverzug.

Kristallwachstum

Nachdem die Keimbildung abgeschlossen ist, wächst der Festkörper durch Anlagerung von Atomen oder Molekülen aus der Schmelze (oder auch einer Lösung) weiter an. Das Kristallwachstum ist ein im Wesentlichen kinetisch bestimmter Prozess. Die äußere Form der Kristalle (der „Kristallhabitus“, Nadeln, Plättchen, Kuben,...) wird dadurch bestimmt, welche Kristallflächen am schnellsten wachsen. Der Kristallhabitus kann durch wachstumshemmende Agentien beeinflusst werden. Zu solchen Mitteln greift man z. B., um Streusalz in kubischer Form (rieselfähig) zu erhalten.

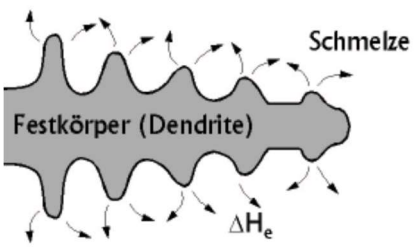


Abb. 7
Ein Grund für „dendritisches Wachstum“ kann in dem Abtransport der Kristallisationswärme liegen.

An glatten Oberflächen ist das Wachstum oft langsam, weil einzelne adsorbierte Atome oder Moleküle eine hohe Energie haben und wieder desorbieren. Das Wachstum erfolgt vor allem an Kanten (Abb. 6 oben links). Die Bildung einer neuen Atomlage auf einer glatten Kristalloberfläche ist übrigens ebenfalls ein nukleierter Prozess (Abb. 6 oben rechts). Die Energie dieser Monolage hat einen ersten Beitrag von der Fläche (negativ, proportional zum Quadrat des Durchmessers) und einen zweiten Beitrag vom Rand (positiv, proportional zum Durchmesser). Die Summe dieser Energien hat ein Maximum bei einem bestimmten kritischen Durchmesser (vgl. Abb. 3).

Völlig unabhängig von Nukleation und Mobilität ist ein weiterer Sachverhalt, welcher das Kristallwachstum ebenfalls in seiner Geschwindigkeit begrenzen kann: Die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme muss abtransportiert werden. Es gibt zwei Beiträge: Das Produkt aus der spezifischen Wärmekapazität und Temperatur-Differenz ($\mathrm{d}\bar{H}/\mathrm{d}T\,\Delta T$) und die Schmelz-Enthalpie ($\Delta_{melt}\bar{H}$, genau so groß wie die Kristallisations-Enthalpie). Der Abtransport der Wärme kann zu dendritischem Wachstum führen. An einer Erhebung ist der Abtransport von Wärme effizienter als in einer Senke (Abb. 7). Das kann dazu führen, dass die Kristallisation dort schneller ist als im Mittelwert. Dann wächst die betreffende Erhebung. Es handelt sich um eine Instabilität.[8]

3. Orientieren Sie sich über

- Nukleation
- Viskosität und Diffusion

4. Literatur

– http://webdoc.sub.gwdg.de/ebook/diss/2003/fu-berlin/2002/23/Kap_4.pdf
– P. W. Atkins, Kapitel 25.1.1

[8] Dendriten entstehen – unabhängig von dem hier beschriebenen Mechanismus – bisweilen auch dann, wenn die Kristalle nadelförmig sind. Es gibt auch einen Mechanismus für dendritisches Wachstum in der elektrochemischen Metall-Abscheidung. Im letzteren Fall spielt das hohe lokale elektrische Feld an den Spitzen der Kristallite die entscheidende Rolle.

Für Studierende mit Interesse an Details und (nahezu) aktueller Forschung:
Wang, T. X.; Cölfen, H.; Antonietti, M., Nonclassical crystallization: Mesocrystals and morphology change of CaCO (3) crystals in the presence of a polyelectrolyte additive. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, (10), 3246-3247.
https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja045331g

5. Aufgabe

Bestimmen Sie die Kristallisationsgeschwindigkeit von Thymol (T_m = 51°C) in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von –10°C bis 30°C in Abständen von 10°C.

6. Versuchsdurchführung

Zunächst wird die sich in einem U-Rohr befindende Substanz im heißen Wasserbad vollständig aufgeschmolzen. Anschließend bringt man das Rohr in ein Bad mit der jeweiligen Versuchstemperatur. Hat die Substanz nach einigen Minuten noch nicht begonnen zu kristallisieren, so muss der Prozess durch Animpfen eingeleitet werden. Gemessen wird die Zeit, in der die Kristallisation ein Intervall von insgesamt 30 mm durchschreitet. Allerdings wird die Zeit nach jeweils 10 mm notiert (Stoppuhr). Die Bestimmung findet in beiden Seiten des U-Rohrs statt.

7. Auswertung

Die Mittelwerte werden in mm/min umgerechnet und graphisch gegen die Temperatur aufgetragen.

8. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

Thymol:

H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
P270	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden
P280	Schutzhandschuhe/Augenschutz tragen
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen