

Bei einem direkten Phasenübergang von fest zu gasförmig spricht man von Sublimation. Umgekehrt läuft der Vorgang auch ab: Aus der Gasphase kondensieren direkt Kristalle unter Umgehung der Flüssigphase.

Kristallisation entsteht physikalisch gesehen folgendermaßen: Es werden aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase des Ursprungsmaterials Festkörper gebildet. Das geschieht dann, wenn die Atome des Ursprungsmaterials im richtigen chemischen Verhältnis zueinander stehen und in die wachsenden Kristallstrukturen eingebettet werden können.

Die Sublimation in der Praxis

Man erhitzt in einem kleinen Behälter z.B. ein Stück einer Flechte und legt ein Deckglas auf den kleinen Behälter. Dabei entsteht ein Kondensat auf dem Deckglas, das aus den Inhaltsstoffen der erhitzten Flechte besteht. Dieses Kondensat kann kristallin sein, dann haben wir es mit Sublimation zu tun, oder es kann flüssig sein, dann lag eine Destillation vor.

Die Flüssigphase kann nach einiger Zeit kristallisieren, kann aber auch flüssig bleiben. Wenn man die Kondensate im polarisierten Durchlicht betrachtet, erhält man oft sofort ein prachtvolles Farbenspiel aus den kristallisierten Inhaltsstoffen der Flechte. Manchmal muss man noch einen Kompensator (λ) einschalten, um vom Grau erster Ordnung in den farbigen Bereich der Interferenzfarben zu kommen.

Wenn man darauf achtet, dass keinerlei Fremdstoffe außer den Flechteninhaltsstoffen mit verdampfen, könnte man immer wieder eine spezifische Kristallmorphologie der Flechteninhaltsstoffe erzeugen.

Das war die ursprüngliche Idee. Aber ... das funktioniert so nicht ganz so, wie ursprünglich gedacht.

Sobald „Fremdmaterial“ in das Untersuchungsgut gelangt werden aus diesem auch verdampfbare Substanzen als Kondensat auf dem Objektträger kondensieren und man erhält ein unspezifisches Gemisch. Das sieht zwar schön aus, lässt jedoch keine Rückschlüsse auf das zu untersuchende Material zu. Wir können also anhand der Kristallmorphologie nicht mehr feststellen ob es sich dabei um die gleiche Flechte handelt, die wir schon einmal untersucht haben.

Jeder Stoff hat seine typische Kristallmorphologie, die beim Sublimieren sichtbar wird. Man könnte damit quasi einen Fingerabdruck eines jeden Feststoffes herstellen und so z.B. eine Flechte bestimmen, wenn man alle Fremdstoffe zuvor entfernen würde.

Leider funktioniert das aber nicht, und zwar aus folgendem Grund:

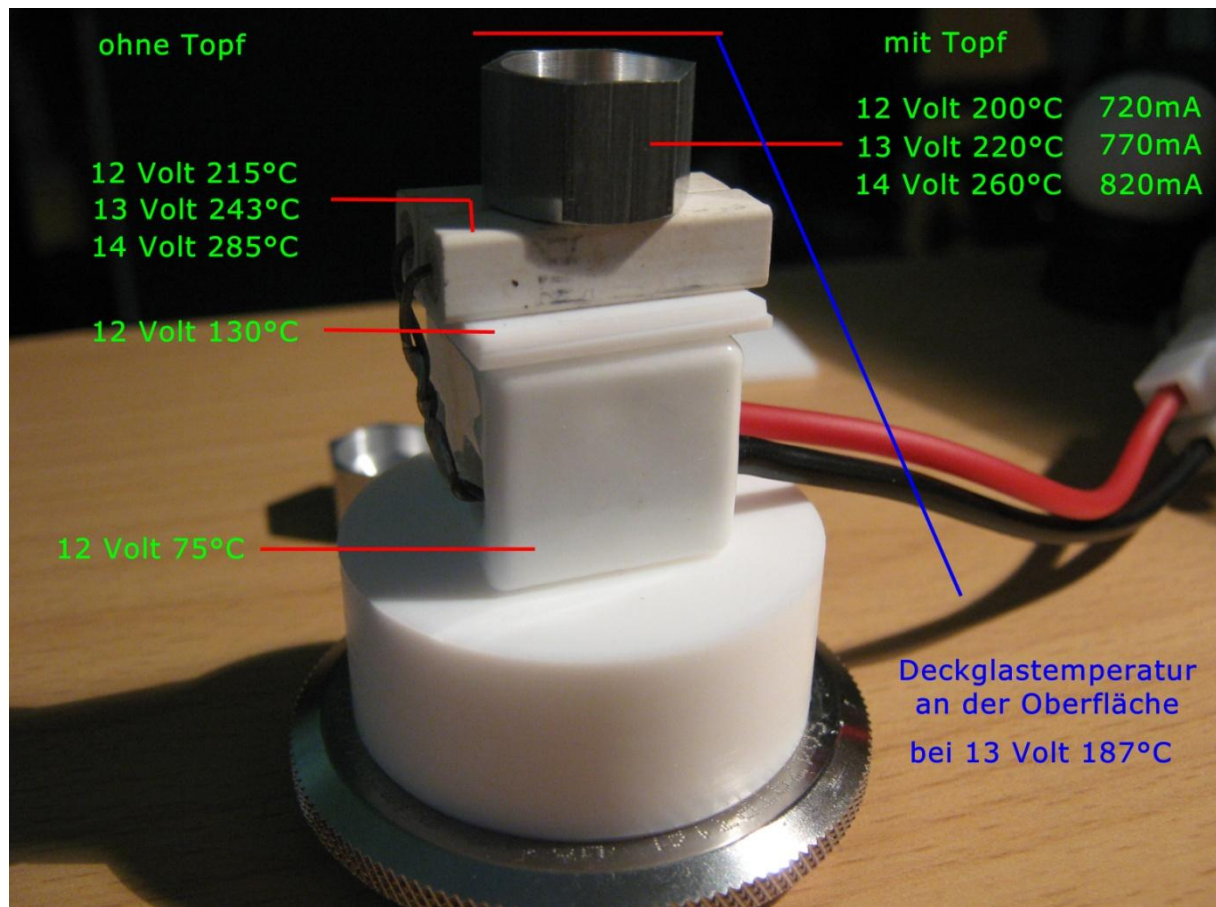
Die sublimierten Inhaltsstoffe unserer Flechte werden von dem in allen Flechten in Symbiose lebenden Pilz gebildet und sind extrazelluläre Produkte des Stoffwechsels. Es gibt über 700 identifizierte chemische Verbindungen, die in Flechten gefunden wurden. Die Überzahl ist kristallin, es sind aber auch flüssige bekannt. Sie können farblos sein, es gibt aber auch farbige. Einige wurden sogar zur Textilfärbung benutzt. Der früher verwendete Sammelbegriff „Flechtensäuren“ ist heute nicht mehr gebräuchlich, weil es sich eher selten um Carbonsäuren handelt.

Wenn man unter exakt gleichen Bedingungen deutlich andere Kristallbilder erhält, so muss man als erstes an eine Kontamination mit einer anderen Flechte denken. Flechten wachsen oft sehr eng mit einander verflochten

Eine ganz wichtige Rolle spielt hierbei auch die Temperaturführung. Schon bei den aller-ersten Sublimierungsversuchen wurde festgestellt, dass eine Temperaturschwankung zwischen 10 und 20°C zu komplett anderen Kristallausbildungen führte.

Die hier angegebenen Temperaturen unter den Bildern sind die Temperaturen, die an der Oberfläche des Heizelements gemessen wurden. Momentan laufen Versuche mit den reinen Deckglastemperaturen und deren Kühlung an der Oberfläche um die Sublimation besser steuern zu können.

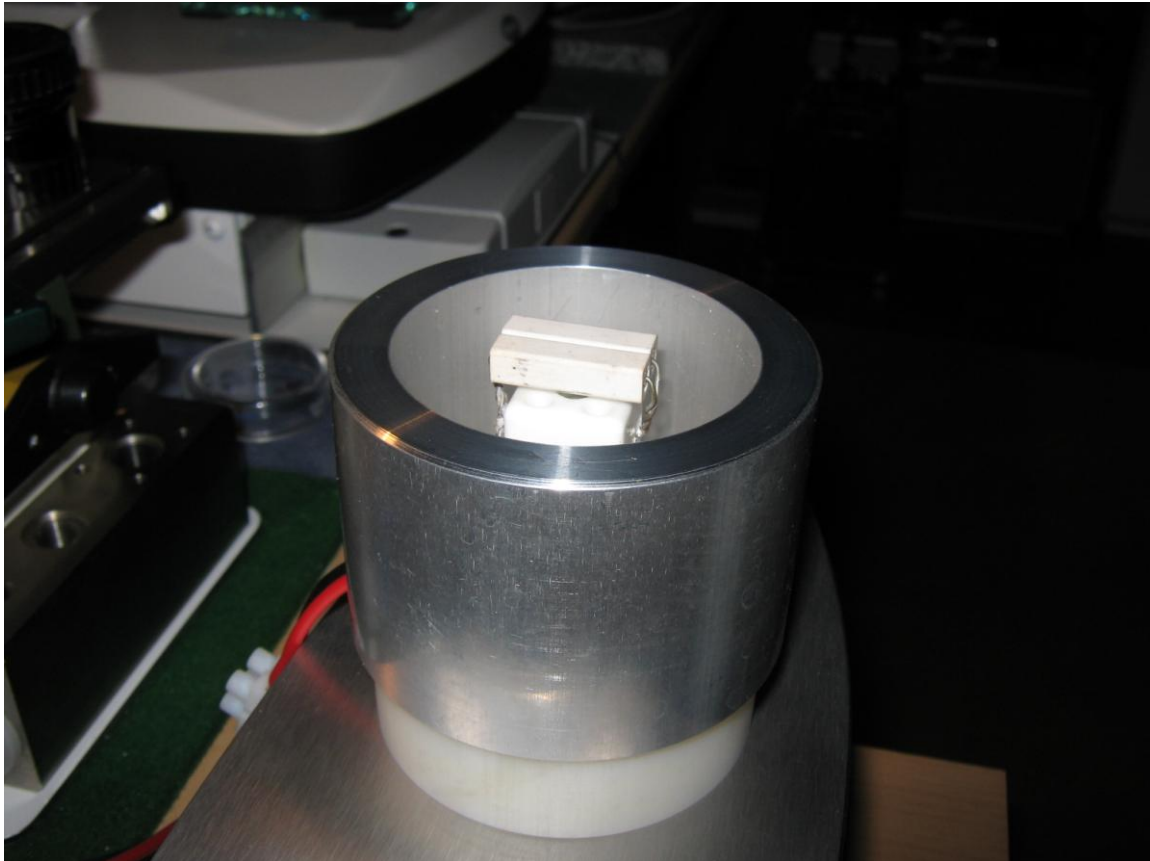
Auf dem Bild unten sieht man die Anordnung der Heizelemente mit den ermittelten Temperatur- und Voltangaben. Die Konstruktion des Heizelements stammt von Rolf-Dieter Müller, MBK Bonn.



Prototy-Aufbau des ersten Heizofens mit den zu erreichenden Temperaturen.

Und trotz aller Hindernisse ist es gelungen, zu reproduzierbaren Resultaten zu gelangen. Auf den folgenden Seiten sehen wir die Zusammenfassung wochenlanger Tests, die reproduzierbar immer wiederholt wurden.

Eingesetzt wurden Proben der Flechte der *Xanthoria parietina*, die von ein und demselben Ast stammten und per Post durch ganz Deutschland reisten.



Mit diesem verbesserten Heizofen wurden die folgenden Experimente gemacht

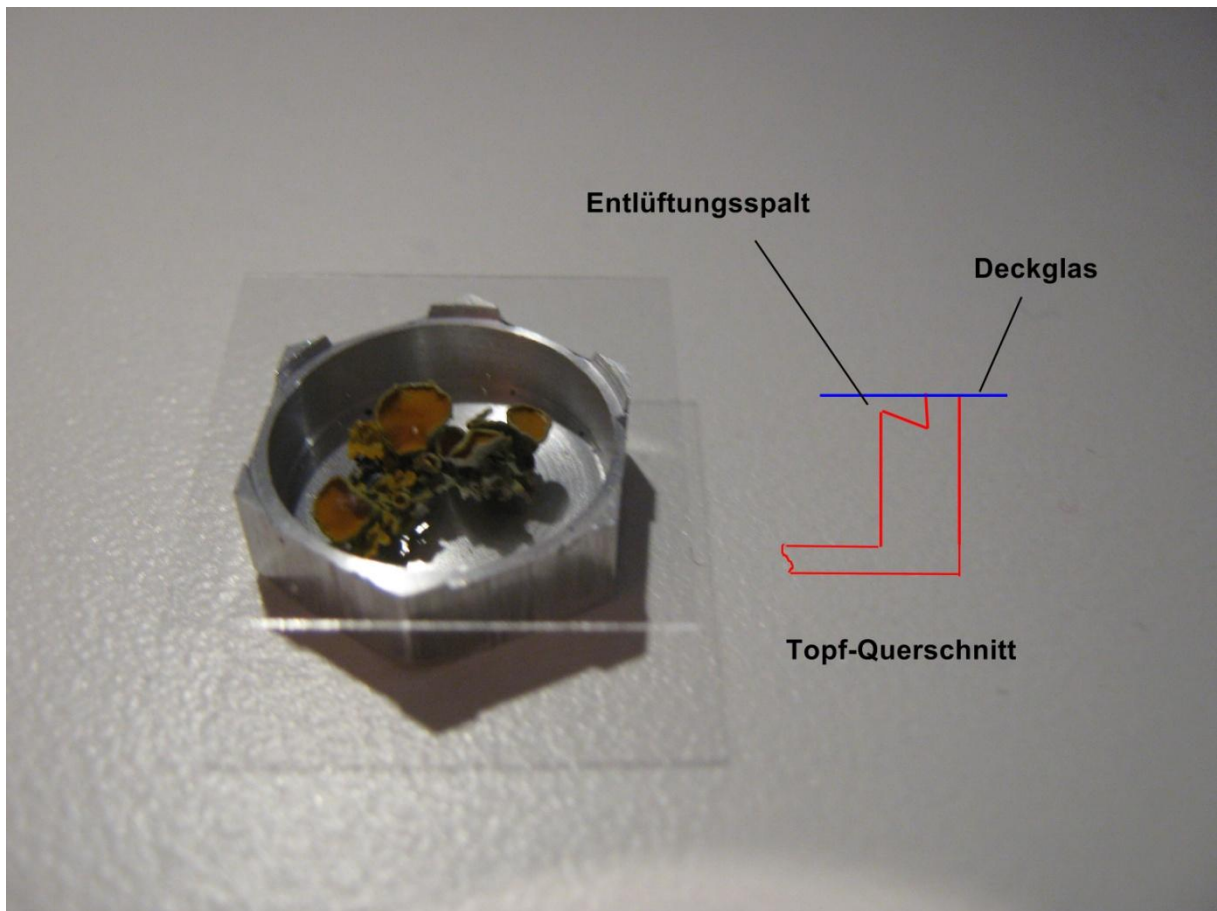
Sublimation : Versuchsreihe im 3,5 mm Töpfchen mit Belüftung

Ziel dieser Versuchsreihe ist, mit flacheren Alutöpfchen, die belüftet sind, herauszubekommen ob sich die Kristalltexturen im Verhältnis zu den vorangegangenen Tests wesentlich verändern.

Es finden nur kleine Veränderungen statt aber im Wesentlichen gab es andere Erscheinungen die recht interessant sein dürfen. In den flacheren Töpfchen geht die Kristallisierung schneller vonstatten. Der anfangs entstehende Wasserdampf entweicht sofort durch die Lüftungsschlitze und das Sublimat kondensiert unverfälscht (durch den Wasserdampf) auf dem Deckglas. Dadurch, dass die Sublimations-Becher ganz dicht unter dem DG positioniert sind, können die Kristalle, wie sie auf dem unteren Bild von Heike zu sehen sind, sich sehr schnell auf dem DG kondensieren. Den Nachweis, dass es sich tatsächlich um Parietin handelt hat Klaus Herrmann geführt indem er eine

Sublimatprobe mit 10%iger KOH (Kaliumhydroxid) reagieren lies. Dabei entstanden spontan die bekannten feinen roten Kristalle.

Im folgenden Bild sehen wir die Anordnung der Flechte in dem flachen Alutöpfchen mit den Belüftungsschlitzen.

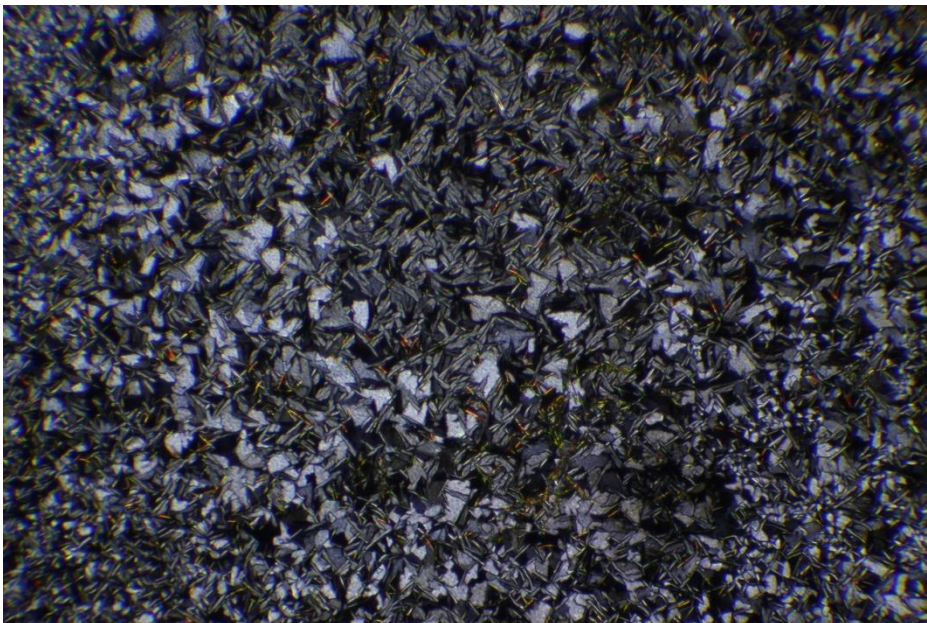


Die Flechte liegt bei dem Sublimationsversuch nur ein paar zehntel Millimeter unter dem Deckglas.

Das folgende Bild wurde bei einer Topftemperatur von 190°C gemacht. Das Deckglas wurde mit einem dicken Tropfen destilliertem Wasser gekühlt. Es entstand eine sehr dichte, feine, graue Gitter-Textur von Kristallen die hier gut zu sehen ist.



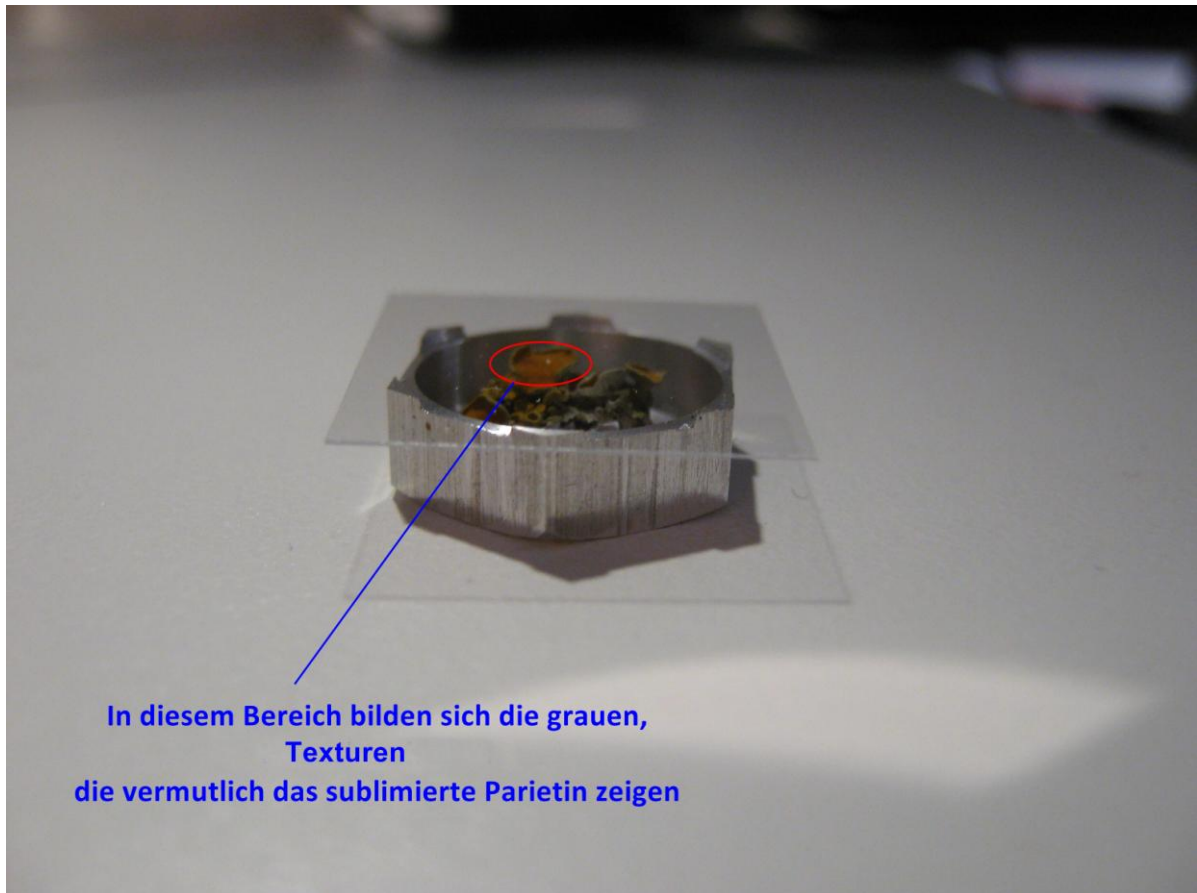
Erhöht man nun die Temperatur um 5°C werden die Kristalltexturen dichter und es bilden sich größere Kristalle.



Beim den folgenden Versuchen wurde das Deckglas nicht gekühlt, die Topftemperatur betrug nach wie vor 190°C. Die schon etwas gröbere Textur verwandelte sich in lange, besenartige, graue Kristalle. Die feinen bunten Kristalle, die schon auf dem oberen Bild andeutungsweise zu sehen waren, kondensierten regelrecht zu gelben „Dunstinseln“. Dazwischen entstanden dann die langen bunten Kristalle.

Ob es sich hierbei um ein ebenfalls kristallines Zersetzungsprodukt handelt, oder eine anders ausgeprägte Morphologie, die durch die erhöhte Temperatur entsteht oder – naheliegend – um eine weitere Substanz, die erst bei höherer Temperatur sublimiert – ist noch nicht geklärt. Hierzu wären

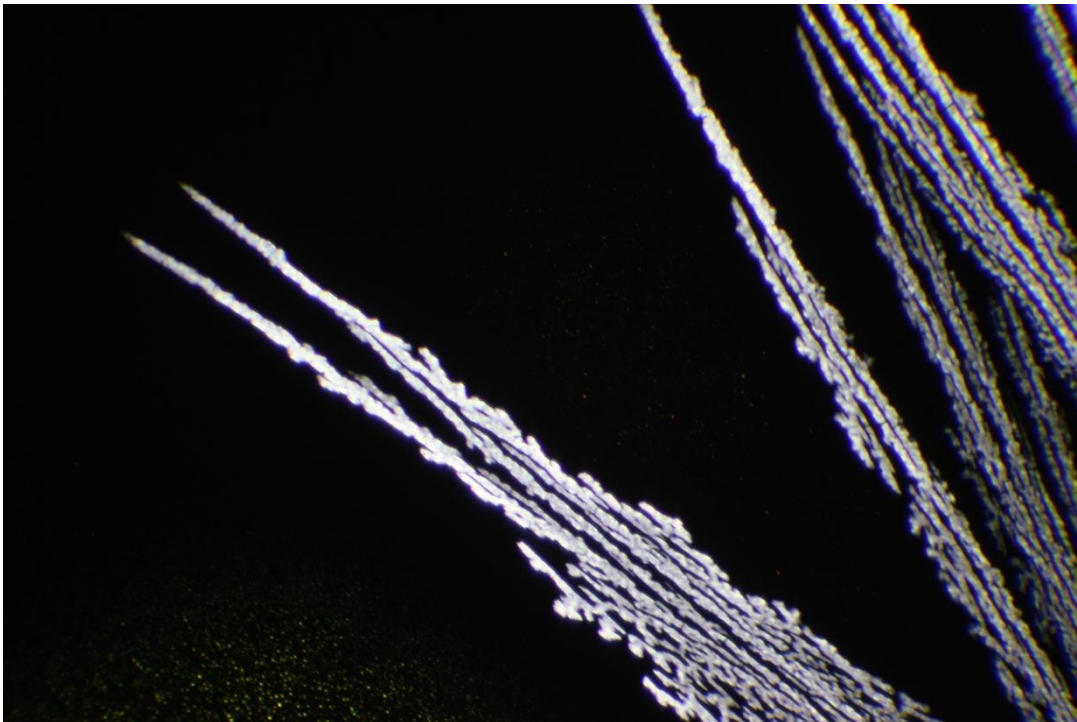
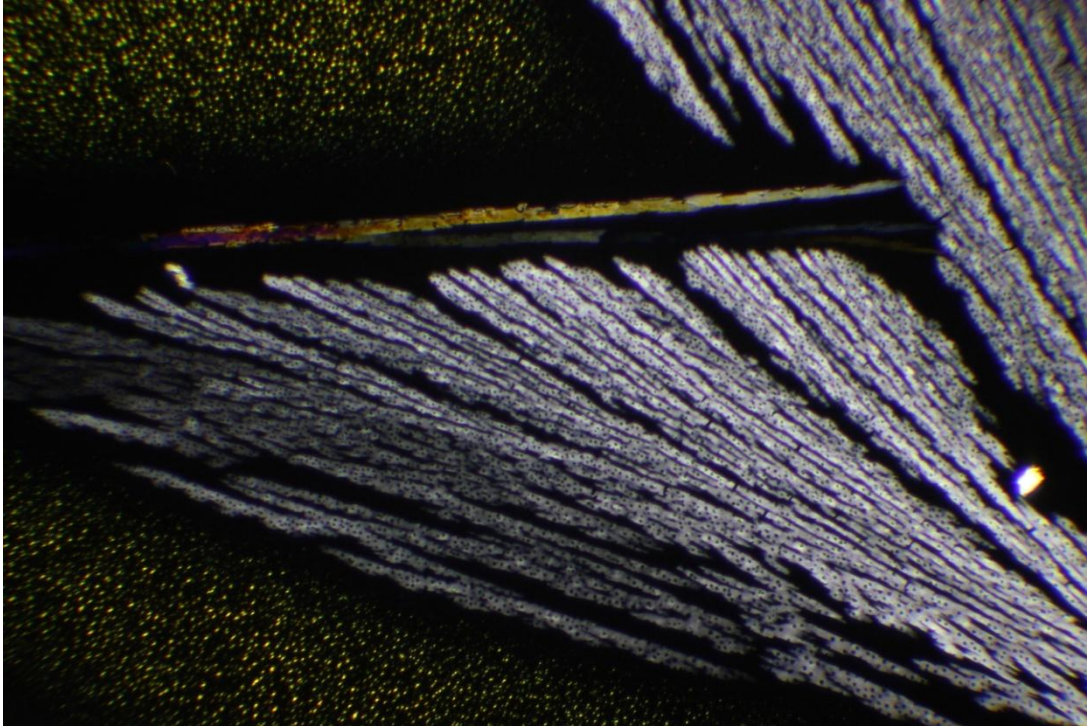
weitere Versuche notwendig, wie z. B. der Wechsel des Deckglases um eine neue Fraktion separat aufzufangen.



Diese Kristallstrukturen bezeichnet der Fachmann als Texturen. Das kommt aus dem lateinischen und bedeutet „Gewebe“

Das Parietin steigt einmal auf und sublimiert auf dem Deckglas wenn die Temperaturen exakt stimmen. Das ist aber nur in diesem einen Moment der Fall, es sei denn, der Nachschub von Parietin geschieht weiterhin in identischer Menge, was bei den kleinen Aphotecien einer Flechte ausgeschlossen werden kann.

Diese fächerartigen grauen Strukturen entstehen auf dem Deckglas direkt über den Aphotecien aus denen das Parietin bei Erreichen der Sublimationstemperatur austritt.



Diese Tests wurden mehrfach wiederholt und sind reproduzierbar. Bei den Temperaturmessungen wurde immer am gleichen Punkt und im gleichen Abstand mit dem lasergesteuerten Infrarot-Thermometer gemessen. Die Abweichungen zu einem geeichten Thermometer liegen bei diesen Temperaturen in einem Bereich von einem Grad. Sollte die von mir gemessenen Temperaturen nicht zutreffend sein, so kann jedoch gewährleistet werden, dass die Temperatur-Unterschiede exakt sind.

Auch auf dem folgenden Bild von Heike Buchmann sind die fächerförmigen Texturen des Parietins zu sehen. Nur diesmal frei wachsend und nicht auf die Fläche eines Deckglases gezwungen. In den neutralen Bereiche der Beleuchtung (in 10:00) kann man auch die graue Farbe der Kristalle erkennen, die uns schon auf den Deckgläsern aufgefallen ist.



Die Temperatur bei diesem Versuch lag zwischen 230° und 240°C. Träger war ein grobes Salzkorn, das an einer Krokodil-Klemme ganz dicht über der Flechte hing. Das Salzkorn zeigte ohne die darunter liegende Xanthoria bei 240 °C keinerlei Reaktion. Es müsste sich also, genau wie bei den oben gezeigten Beispielen, um die Parietin-Kristalle handeln die aus der Xanthoria parietina stammen. (Vorbehaltlich einer Verifizierung durch die KOH-Probe)

Es wurden die unterschiedlichsten Materialien und Gegenstände für das Kristallwachstum des Parietin untersucht. Nähnadeln, Holzzahnstocher und Fäden von Stahlwolle wurden für diese Versuche verwendet. Der Spieltrieb lässt grüßen.

Bei dem folgenden Bild, auch von Heike Buchmann fotografiert, wurde das Wachstum auf dem Nadelöhr einer Nähnaedel getestet. Die Kristalle wachsen hier sehr hoch. Das könnte mit der Verwirbelung der heißen Luft am Nadelöhr zusammenhängen oder mit der unterschiedlichen Wärmeleitung des Substrats. Hier müssen weitere Versuche gemacht werden, z. B. mit nicht ferromagnetischen Metallen um einen Einfluss von Magnetismus auszuschließen.



Durch dieses phantastische Wachstum entstand die Idee, einmal zu testen wie sich das Kristallwachstum auf stark magnetisierten Untergründen auswirkt. Die folgenden Bilder zeigen jeweils den Vergleich zwischen magnetischen und nicht magnetisch gewachsenen Kristallen.



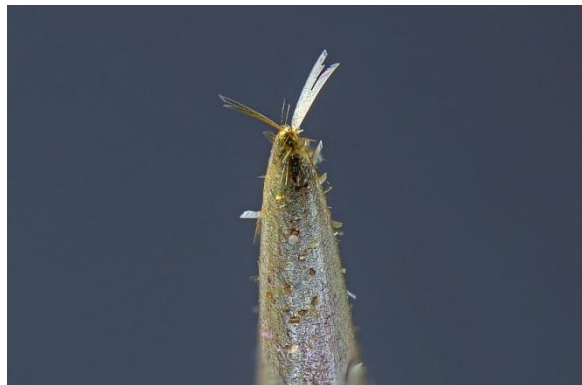
stark magnetische Nadel



nicht magnetische Nadel

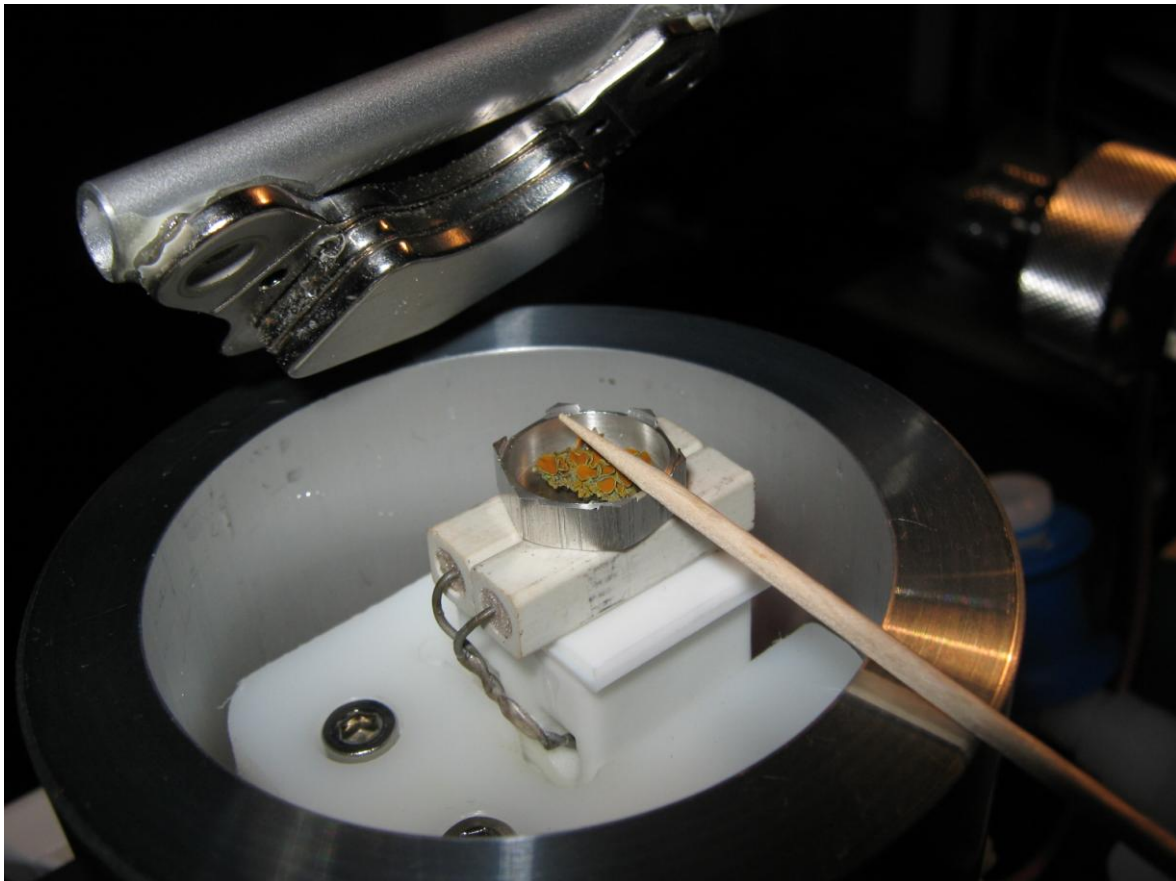


schwach magnetische Nadel



nicht magnetische Nadel

Der Versuch bei zwei durchgeführten Tests ist nicht eindeutig, zeigt aber selbst bei geringem Wachstum Unterschiede, über die es sich nachzudenken lohnt und die nicht einfach ignoriert werden sollten. Im unteren Bild sieht man die Anordnung eines exotischen Magnetversuchs. Versuche mit einem Holz-Zahnstocher unter einem starken Magnetfeld brachten keinerlei Ergebnisse. (Bild unten)



Weitere Versuche:

Bei den weiteren Versuchen ging es nun vordergründig nicht mehr darum, Parietin oder irgendeinen Stoff nachzuweisen. Es ging nun darum, herauszufinden wie das Wachstum der Inhaltsstoffe auf kristalliner Basis entsteht und was der Auslöser für die Kristallisation der Stoffe am Beginn eines Sublimationsprozesses ist.

Folgende Fragen standen ab nun im Raum:

Was passiert auf molekularer Basis bei Beginn einer Sublimation?

Ab wann entstehen die Farben und wie?

Für die reinen Flechten-Interessenten die nur Bestimmungen machen, dürfte dieses Thema vollkommen uninteressant und an ihrer Sache vorbei sein.

Auch die Mineralogen und Edelsteinliebhaber haben es seinerzeit sicher nicht für möglich gehalten, dass es einmal gelingen würde, in einen Kristallwürfel mit einer Kantenlänge von 4 Millimetern, über 1 Terabyte Daten zu speichern. Hier müssen die Strukturen des Kristalls und die Stickstoffatome verstanden werden, die in den Kristallwürfel eingebracht werden, um als Datenträger zu funktionieren.

Dazu ist eine Grundlagenforschung notwendig, die auch auf den Universitäten durchaus auf Bastelniveau beginnt (Kostenfaktoren) und die dann theoretisierend und experimentierend zu einem hochwertigen Fachgebiet avanciert.

Anschließend folgt ein Bild, das ein Deckglas mit Xanthoria Sublimat zeigt, bei dem die rechte Seite gekühlt wurde und man im Auflicht, auf der linken Seite, die feine Netztextur des Parietin sieht.

An den Rändern des Deckglases, die eine höhere Temperatur als das mittig gekühlte Deckglas haben, sieht man, wie unter der höheren Temperatur die Kristalle vom Rand weg wachsen. Auch dieses imposante Bild wurde von Heike Buchmann gemacht, die das Deckglas einfach mit einer Krokodil-Klemme dicht über die zu sublimierende Xanthoria gehängt hat.



NetzTextur des Parietin auf der linken Seite des Deckglases

gekühlte Seite

Durch den Kontakt zu Wissenschaftlern und Studenten, an der Kasseler Universität für Nano - Strukturwissenschaften, haben sich zwischenzeitlich folgende Erkenntnisse „herauskristallisiert“. ☺ Diese Erkenntnisse beziehen sich in erster Linie auf das Parietin in unserem Modellfall, gelten aber auch für andere Stoffe, die auf die oben beschriebene Art sublimiert werden.

Gehen wir nun einmal in Gedanken mit unserem Mikroskop bis zum Molekül, dann können wir dort folgendes beobachten:

Mit steigender Temperatur wird die Wärmebewegung der Parietin-Moleküle immer stärker, bis sie schließlich ihre Bindung an die Flechtensubstanz verlieren und in den Luftraum austreten, als Parietin-Dampf. Das Parietindampf-Luftgemisch kühlt sich am Deckglas wieder ab, und die Parietin-Moleküle können sich aufgrund der nunmehr verringerten Wärmebewegung als geordnetes

Kristallgitter wieder in fester Form abscheiden. Entscheidend für die Form der entstehenden Kristalle ist die Konzentration und die Abscheidegeschwindigkeit. Je höher die Konzentration und je höher die Kristallisations-geschwindigkeit, desto weniger Zeit bleibt für eine geordnete Abscheidung, also für die Ausbildung großer, gut ausgebildeter Kristalle. In diesem Fall entstehen also eher kleine, weniger regelmäßig ausgebildete Kristallbrei, eine feine Netztextur wie in Bild

Haben die Moleküle genügend Zeit, sich zu ordnen, - als bei niedriger Konzentration - entstehen große, gut ausgebildete Kristalle.

In dem Moment in dem sich, in unserem Fall das Parietin, im gasförmigen Zustand auf einen Gegenstand oder ein Deckglas setzt, heften sich die Parietin Moleküle an die Stelle, an der die optimalen Bedingungen für das Wachstum der Kristalle herrschen. Das geht aber nur, wenn die Temperatur auf ein bis zwei Grad genau stimmt. Ist die Temperatur zu hoch, verteilen sich die Kristalle schlagartig auf die ganze Fläche. So entstand die feine Netz Textur, die auf dem oben gezeigten Deckglas wunderschön zu sehen ist.

Das Wachstum der Kristalle an dem Deckglas oben, ist also folgendermaßen zustande gekommen:

Bei einer etwas zu hohen Temperatur sind in der Mitte des DG die ersten Kristalle entstanden. Die Ränder des DG waren aber noch kühler als die Mitte des DG. Hier hat das Kristallwachstum unter günstigeren Bedingungen stattfinden können. Zufällig war am Rand des DG die Temperatur so ideal, dass sich dort einzelne Moleküle absetzen konnten. Und genau da hat das Wachstum der großen fächerförmigen Kristalle unter idealen Voraussetzungen begonnen.

Sie ragen stolz in die Gegend als wollten sie der Netz Textur sagen: „Schaut mal Jungs, so geht das.“

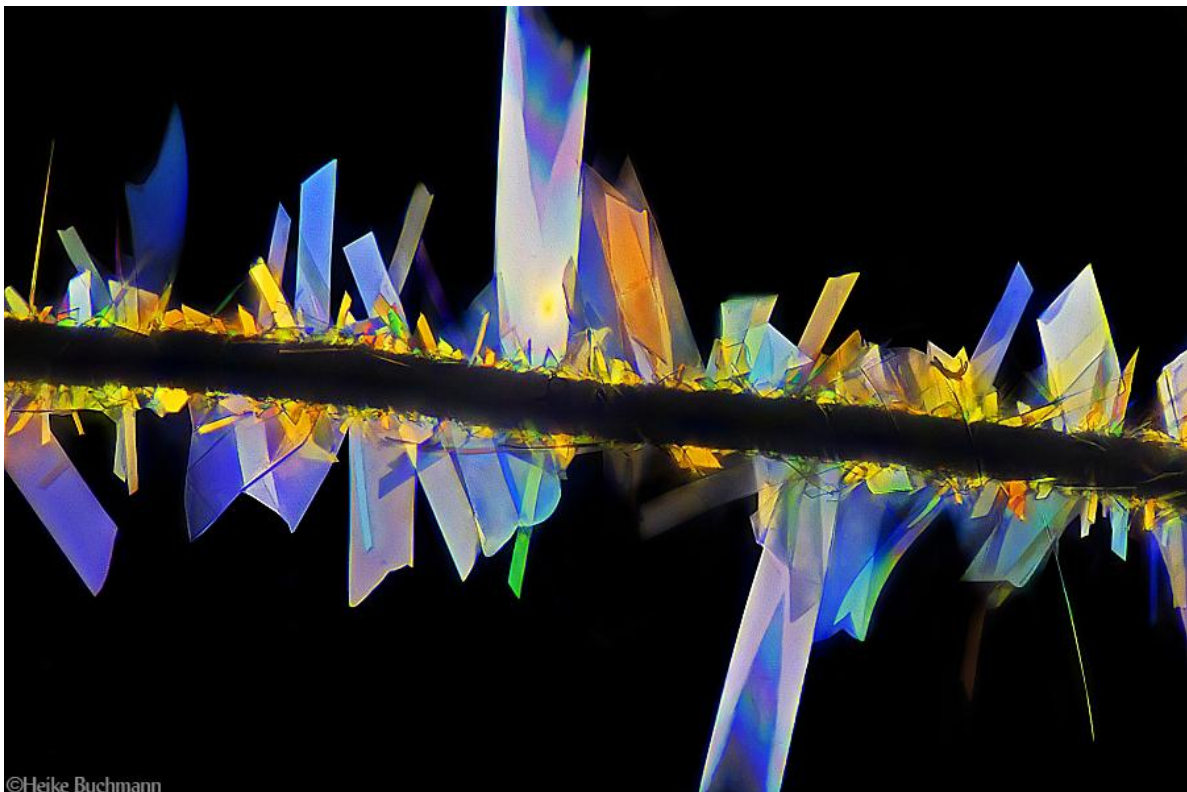
Wir haben es hier mit einer Keimbildung zu tun.

Bevorzugt lagern sich erste Moleküle an Störstellen an und bilden dort Kristallkeime, die dann – je nach Stoffkonzentration – mit unterschiedlicher Geschwindigkeit weiterwachsen. Sehr schön ist das am Foto des Deckglases zu sehen: genau an den rauen Schnittkanten wachsen Kristalle, die zudem aufgrund der dort geringen Übersättigung sehr groß und schön ausgebildet sind.

Deshalb sind die Kristallformen, die wir mit dem Sublimationsverfahren erhalten, so sehr unterschiedlich:

1. Die Temperatur, die Beschaffenheit der Flechte und damit die Parietinkonzentration variieren.
2. Die Oberfläche, an der sich die Kristalle abscheiden, enthält mehr oder weniger raue Stellen oder andere Störungen, die als Kristallkeime dienen können.

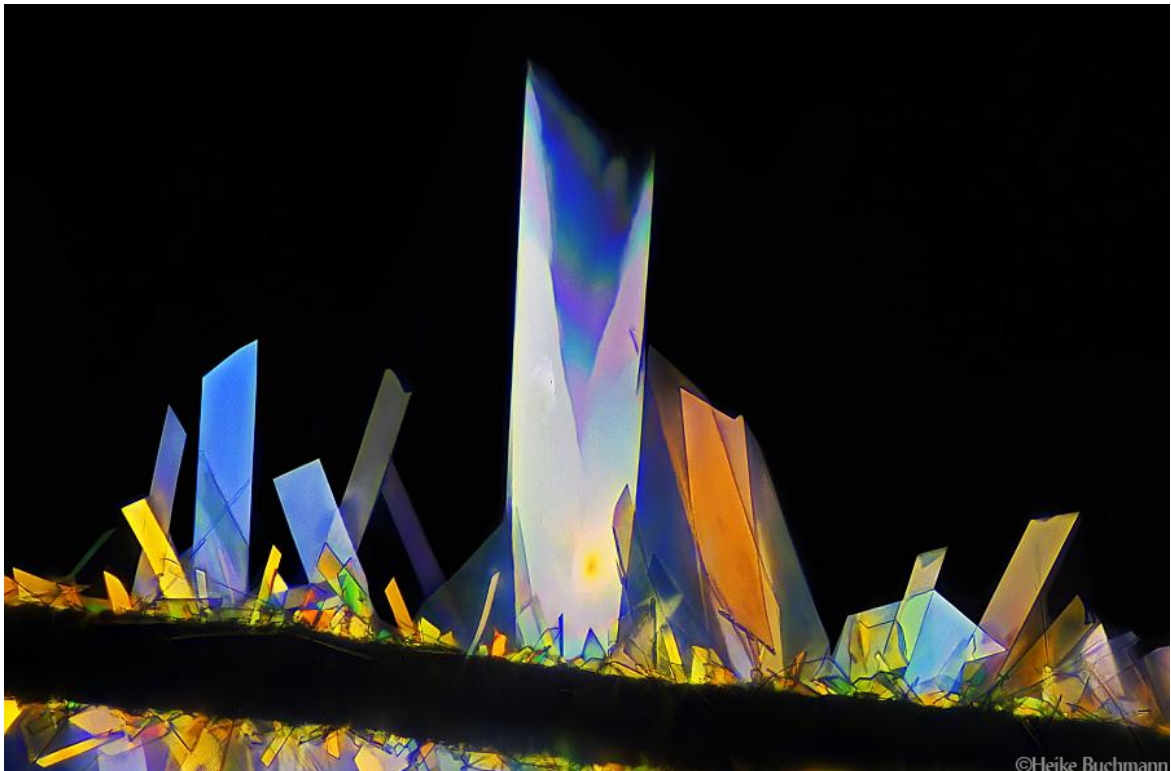
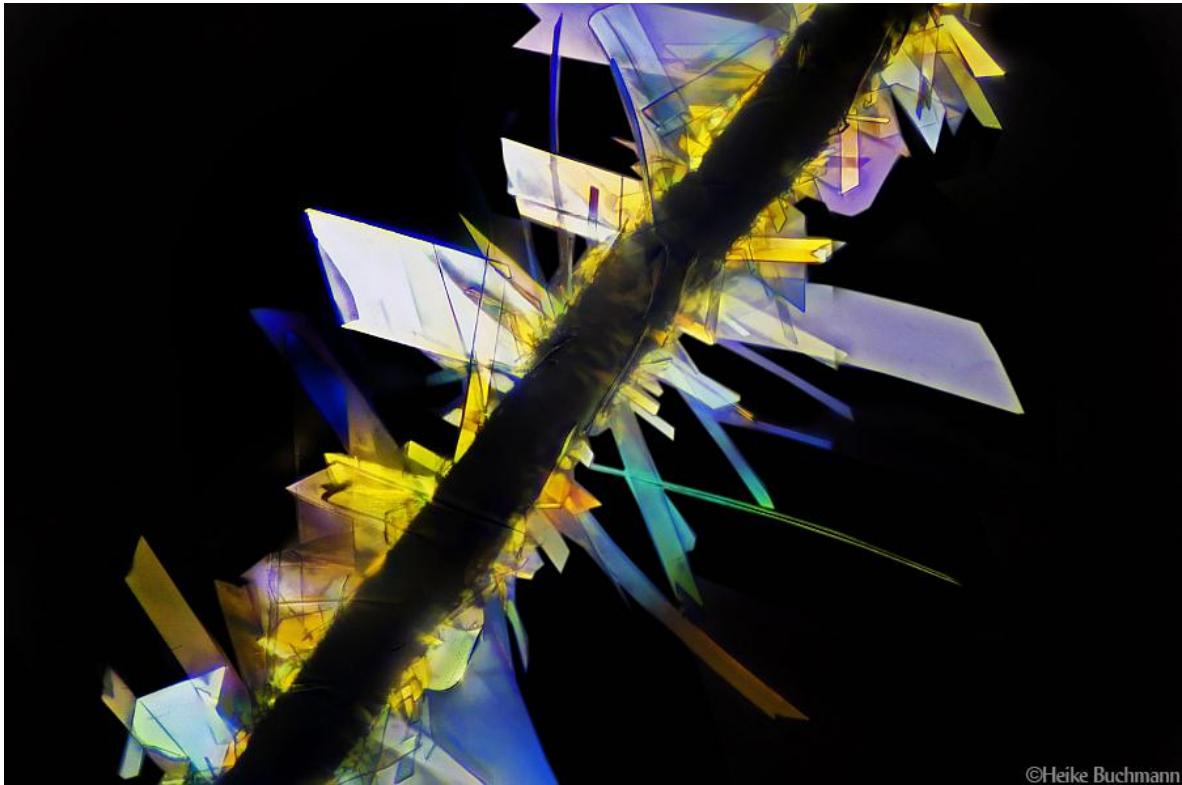
Befindet sich aber die Ideal-Temperatur an einer bestimmten Stelle und genau am Beginn des Sublimationspunktes, genügt ein Molekül als Basis für das weitere Wachstum. An diesem einen Molekül docken alle anderen Moleküle an, weil sie an ihrem „Bruder“ die idealen Anbindungs- und Wachstumsbedingungen finden. Das ist dann der Moment, in dem die langen fächerartigen Kristalle wachsen. Diese Art des Wachstums geht relativ langsam vonstatten. Man kann dabei in aller Ruhe zuschauen.



Ist die Temperatur nur zwei Grad zu hoch, findet dadurch eine Übersättigung statt.

Der Prozess wird durch die vielen schwer erfassbaren Faktoren zum chaotischen Prozess, wodurch bei jedem Versuch wieder neue, nicht vorhersagbare Strukturen entstehen.

Die Moleküle suchen sich regelrecht andere Stellen bei denen die Temperaturbedingungen für Ihre Anhaftung optimaler sind. Dadurch entsteht der, für uns Beobachter, so faszinierend chaotische Kristallisationsprozess.

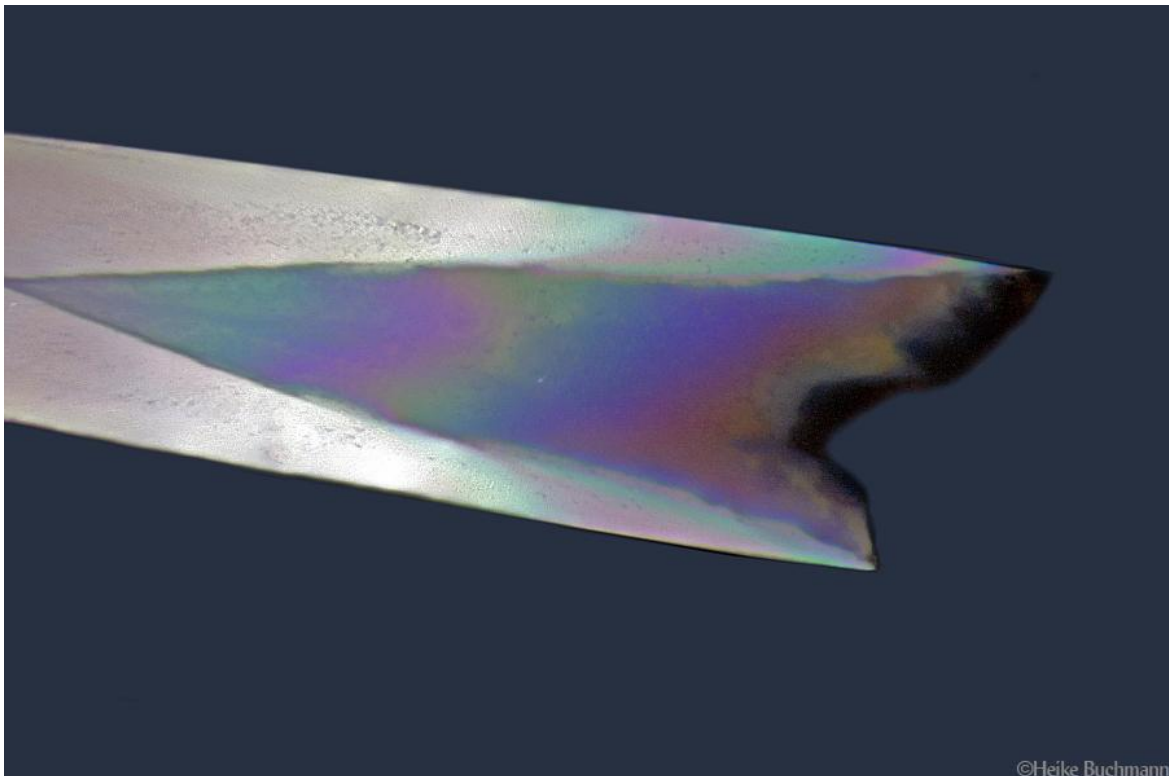


Das Einsperren der Präparate zwischen Deckgläsern ist nach heutigen Kenntnissen so manches Mal ein Fluch der klassischen Mikroskopie. Es war Jahrzehnte lang nicht möglich anders zu arbeiten um zu brauchbaren Ergebnissen zu kommen. Man hat sich aber, gerade in den Ausbildungsbereichen unserer Bildungsstätten, so sehr auf diese Arbeitsmethoden versteift und sie teilweise so festbetoniert, dass andere Beobachtungsarten gar nicht mehr in Erwägung gezogen wurden.

In der Histologie sind diese Verfahren bis heute noch, unbedingt notwendig und angebracht. Auch beim Tümpeln und der Erfassung kleinster Objekte ist es akzeptabel und durchaus wichtig so zu arbeiten.

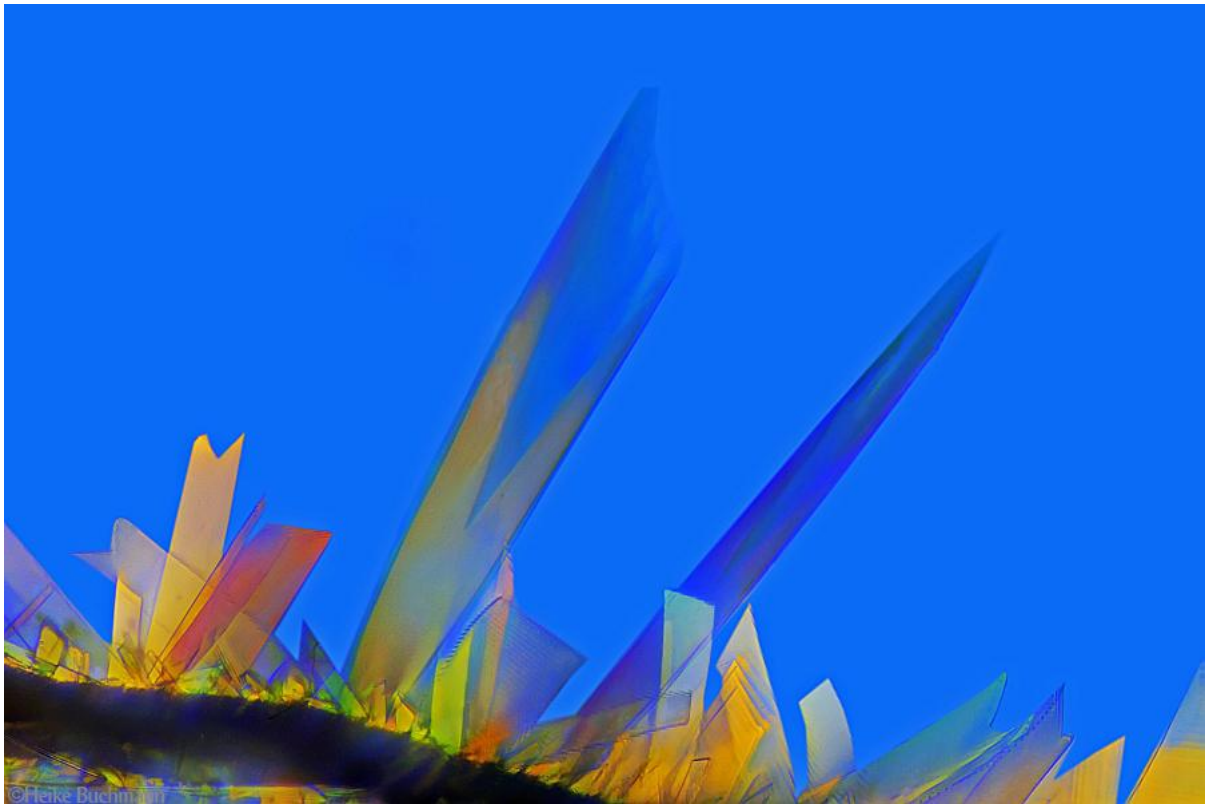
Hier spielt natürlich auch der Kosten-, Nutzen-Faktor eine große Rolle.

Erst durch die dreidimensionale Beobachtung erweitern sich nicht nur die biologisch-physikalischen Erkenntnisse, sondern in beträchtlichem Umfang auch der menschliche Horizont. Vor allen Dingen, was das Verstehen von Zusammenhängen angeht.



Die technische Entwicklung geht heutzutage eindeutig zu Laser-Scanner Mikroskopen, die bei handlichen Abmessungen die Leistungen der großen REM s erreichen. Vorteil hierbei ist, dass Präparate nicht dem Vakuum ausgesetzt werden müssen und dass man auf ein Sputtern verzichten kann. Man kann an diesen Mikroskopen physikalische und biologische Abläufe in Echtzeit beobachten, was gerade in der Zellforschung und in der Nanobionik ein großer Vorteil ist.

Zum Abschluss noch ein Paradebeispiel mit einem Bild von Heike Buchman über die Faszination des dreidimensionalen Wachstums von Kristallen.



Mein Dank geht an folgende Personen und Institutionen die bei der fachlichen Beratung dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Der Fotografin Heike Buchmann, Dr.Klaus Herrmann, Dr.Olaf Medenbach, Rolf-Dieter Müller und Dr.Horst Wörmann der bei mir den Anstoß zu dieser Arbeit gab.

sowie den Mitarbeitern und Studenten von der UNI für Nano-Strukturwissenschaften (INA und IBV) in Kassel.

Horst-Dieter Döricht 12.11.2013

Es folgt Teil 2 der Versuchsreihe - begonnen am 20.11.2013

Teil 2 der Versuchsreihe:

Kristallwachstum am Beispiel von Parietinkristallen der Flechte *Xanthoria parietina*.

Bei diesen weiterführenden Versuchen wurden Apothecien der Flechte *Xanthoria parietina* auf eine Temperatur von 187 Grad Celsius erwärmt und unter dem Stereomikroskop beobachtet.

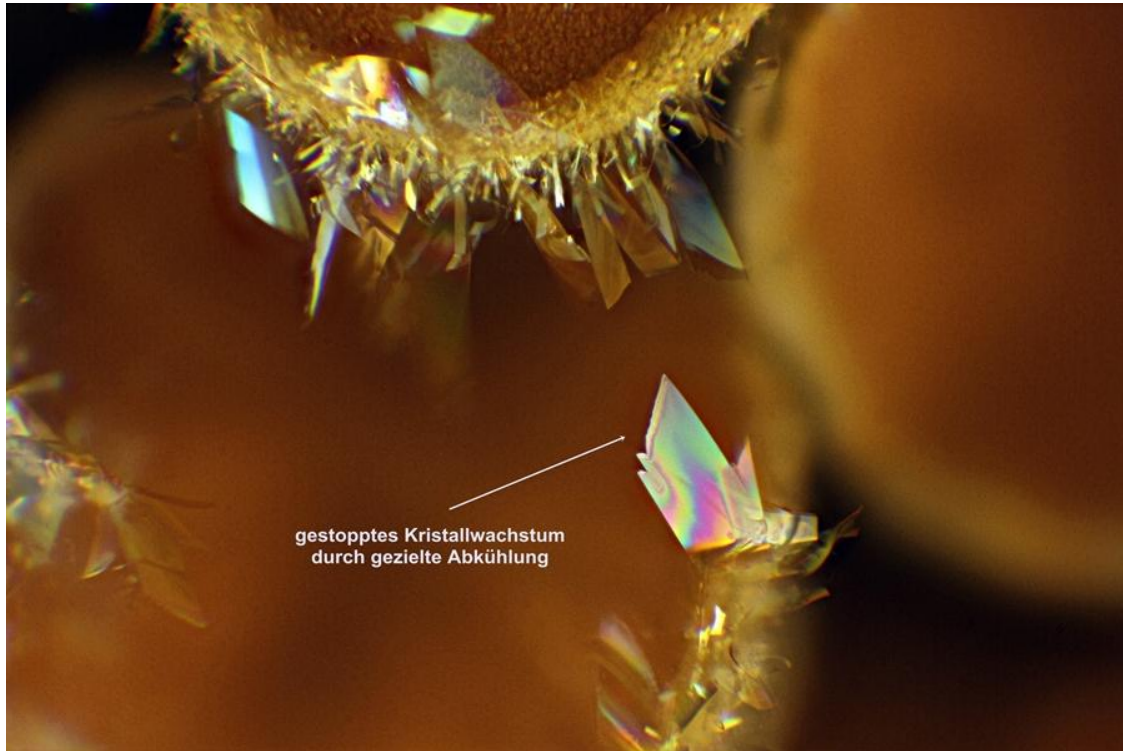
Nach kurzer Zeit bilden sich an den Apothecienrändern der Flechte winzig feine Kristalle, die sich relativ rasch zu paddelähnlichen Formen ausbilden.

Sie ragen wie bunt leuchtende Glassplitter in alle Richtungen.



Dieses Bild wurde mit einer 64 facher Vergrößerung an einem Zeiss Mikroskop gemacht. Es besteht aus 93 Einzelbildern die mit Helikon focus zusammengerechnet wurden. Der Abstand von Bild zu Bild beträgt 0,01 Millimeter. Danur die Kristalle gezeigt werden sollten, wurde darauf verzichtet, das Bild bis in die unteren Regionen scharf abzubilden.

Im folgenden Bild sehen wir die Kristalle mit 100 facher Vergrößerung. Durch schnelles Abkühlen wurde das Auskristallisieren abrupt gestoppt. Dadurch bekommt man einen Einblick in die Wachstumsstruktur des Kristalls.



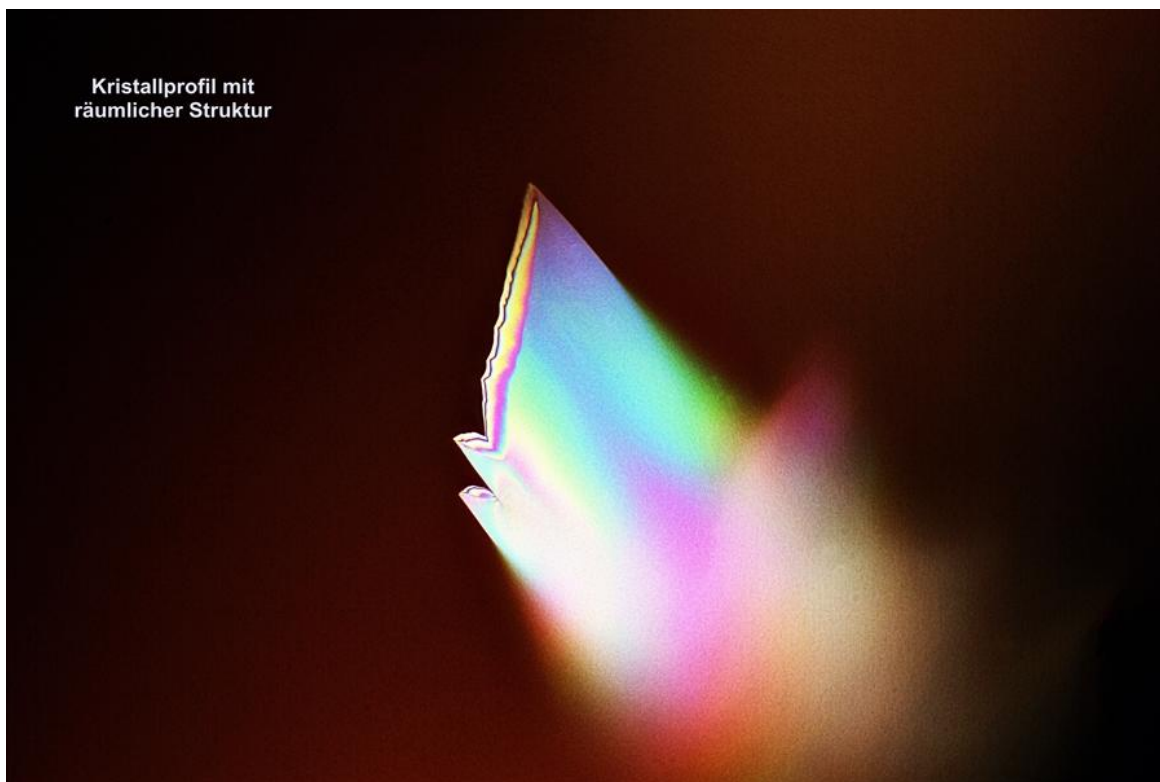
gestopptes Kristallwachstum
durch gezielte Abkühlung

Das Wachstum des Kristalls wurde durch schnelles Abkühlen der Flechtenteile mittels eines sanften Luftstromes bewerkstelligt. Zu diesem Zweck wurde ein Plastikschlauch durch einen kleinen Eiswürfeltopf geführt und die Apothecien ganz sanft, unter Beobachtung mit dem Stereomikroskop, angeblasen.

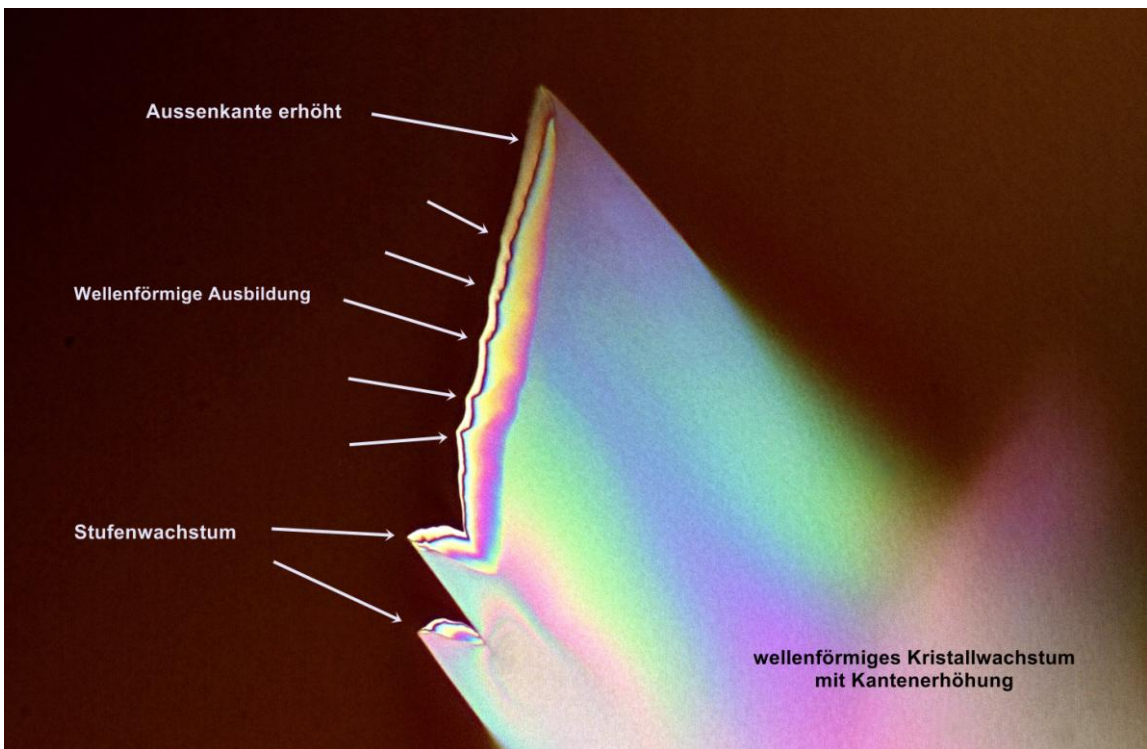
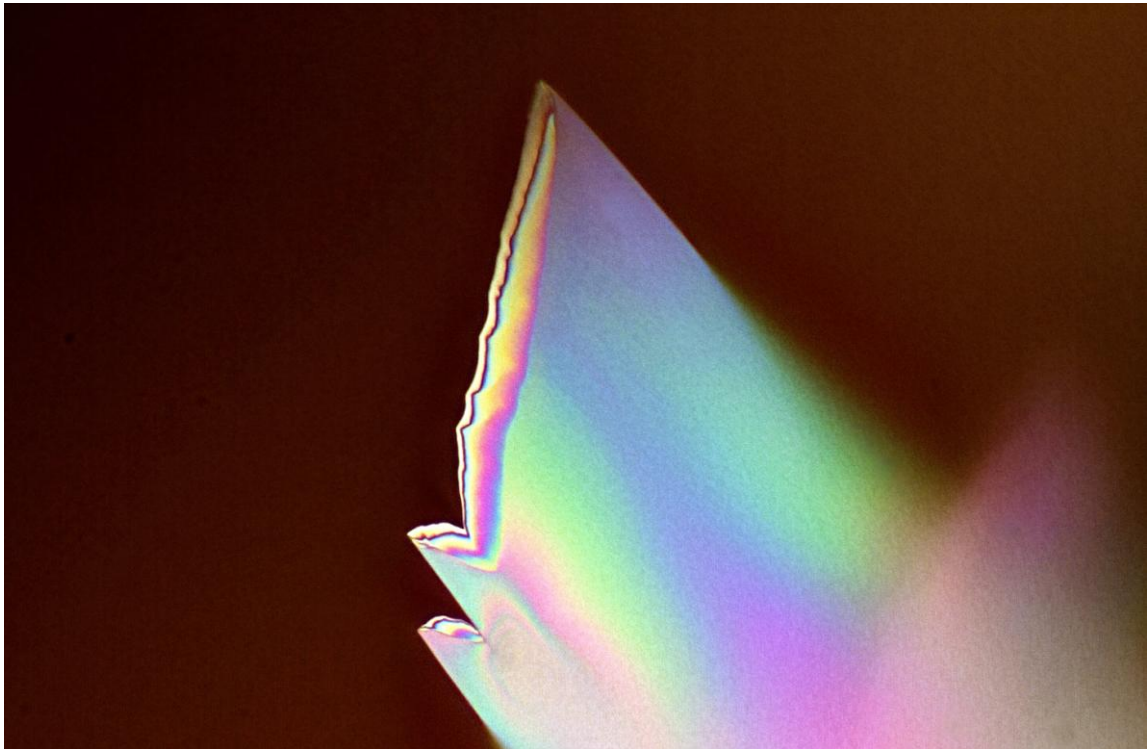
Das Präparat wurde unter das Foto-Mikroskop gebracht und die folgende Bilderserie mit Diffusor und LED Beleuchtung im Auflicht gemacht. Die Aufnahmen sind ebenfalls mit Helicon focus gestackt und bestehen bei den grossen Abbildungen aus 20 bis 27 Einzelbildern.

Man kann die dreidimensionalen Strukturen der Kristalle am Wachstumsende erkennen. Von stufigen Kristallbildungen bis zum wellenförmigem Aufbau an der Strinseite des „Flügelprofils“ ist der Wachstumsvorgang in seiner erstarrten Aufbauphase zu sehen.

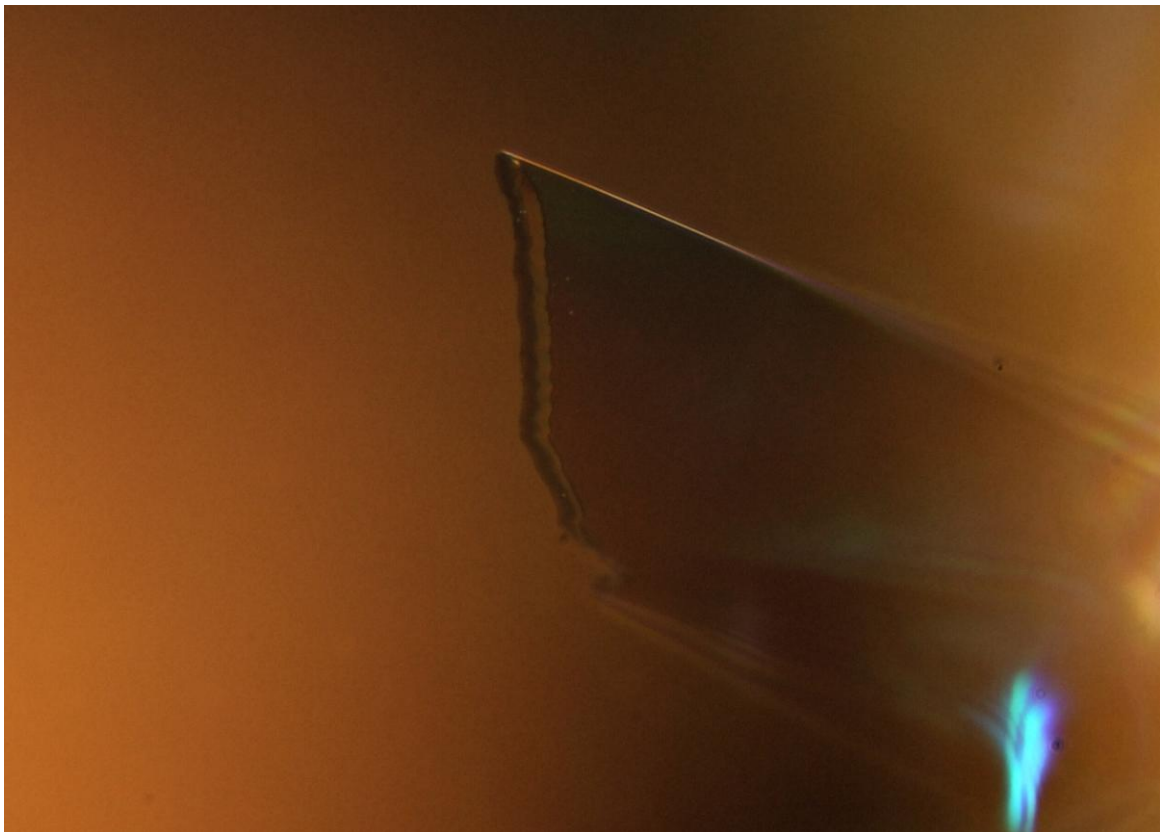
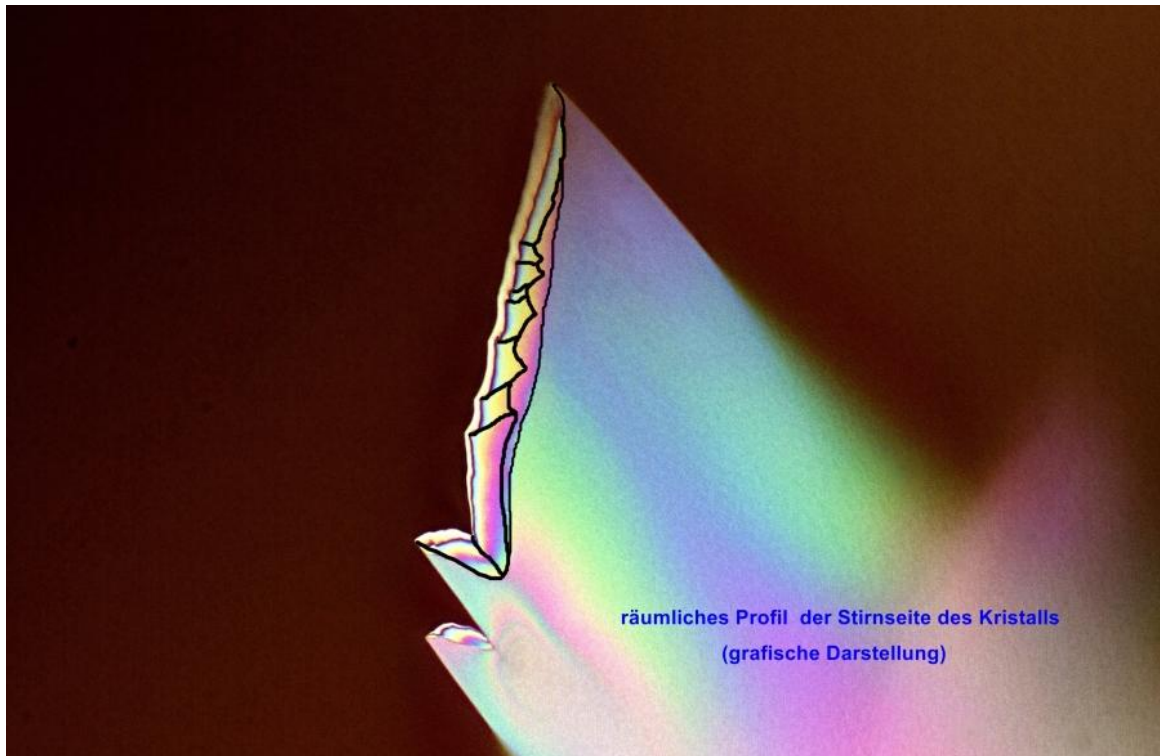
Dieser Vorgang wurde an mehreren Kristallen wiederholt und ist nachvollziehbar.



Auf den folgenden Bildern sieht man bei 250 facher Vergrößerung die wellenartigen Formen an der Stirnseite des Kristalls.

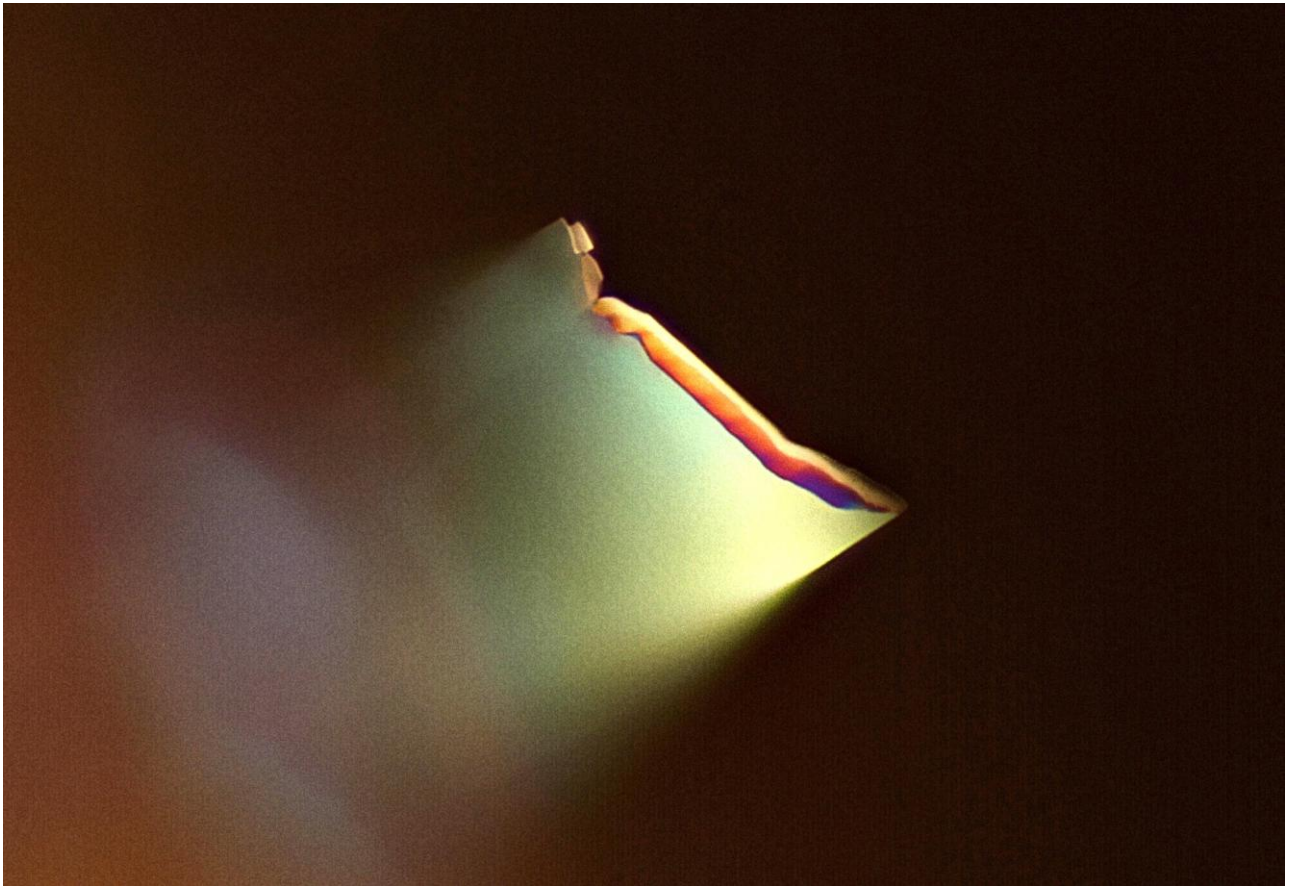


Im folgenden Bild sehen wir eine grafische Darstellung des Stirnseitenprofils



hier mit angehobenem Kontrast im diffusen Unterlicht und ohne Pol. Die Profilstruktur ist auf dem Bild unverkennbar.

Auch auf dem folgenden Bild des zu Anfang gezeigten Kristalls kann man diese Struktur erkennen.



Hier im Auflicht mit Lichteinfall aus 4:00 Uhr, also von rechts unten und in 250 facher Vergrößerung.