

**Kristallisation, Modifikation und  
Adsorptionseigenschaften von Calciumcarbonat  
sowie Untersuchung eines oszillierenden  
Kristallisationssystems**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

**Paulina Dolores Kaempfe**

geboren in Kiel

Institut für Anorganische Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen

**2011**

*Meinen Jungs*

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2007 bis August 2011 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Epple am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. M. Epple  
Prof. Dr. C. Mayer  
Vorsitzender: Prof. Dr. E. Spohr

Tag der Disputation: 21.12.2011



## **Inhalt**

1. Einleitung .....	1
2. Theoretischer Hintergrund .....	3
2.1 Kristallisationstheorie.....	3
2.1.2 Keimbildung.....	5
2.1.3 Kristallwachstum.....	8
2.1.4 Dendritisches Wachstum.....	13
3. Methoden.....	14
3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgen- spektroskopie (EDX).....	14
3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	15
3.3 Röntgenbeugung (XRD) .....	16
3.4 Thermogravimetrie (TGA).....	18
3.5 UV/Vis-Spektroskopie .....	19
3.6 Infrarotspektroskopie (IR).....	20
3.7 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Elementaranalyse (EA).....	21
3.8 Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	22
3.10 Circular dichroismus (CD) .....	24
3.11 Oberflächenbestimmung BET .....	25
4. Ergebnisse und Diskussion.....	27
4.1 Calciumcarbonat.....	27
4.1.1 Einführung in die Thematik .....	27
4.1.1.1 Calcit .....	32
4.1.1.2 Aragonit.....	33

## Inhaltsverzeichnis

4.1.1.3 Vaterit.....	35
4.1.1.4 Amorphes Calciumcarbonat (ACC).....	37
4.1.1.5 Kristallisation von Calciumcarbonat.....	38
4.1.2 Synthese und Charakterisierung der wasserfreien Calciumcarbonatphasen im modularen Kristallisationsreaktor .....	40
4.1.2.1 Synthese von Aragonit und Vaterit.....	40
4.1.2.2 Synthese von Calcit.....	42
4.1.2.4 Charakterisierung von Calcit, Aragonit und Vaterit.....	45
4.1.3 Synthese und Charakterisierung von amorphem Calciumcarbonat und Mg-ACC unter Verwendung eines modularen Kristallisationsreaktors .....	50
4.1.3.1 Synthese von amorphem Calciumcarbonat.....	50
4.1.3.2 Charakterisierung des amorphen Calciumcarbonats.....	53
4.1.3.3 Synthese von Mg-ACC .....	58
4.1.3.4 Charakterisierung des Mg-ACC.....	59
4.1.4 Festkörper-NMR-Untersuchungen an allen Calciumcarbonatphasen ...	63
4.1.5 Synthese von Nano-Calcit.....	82
4.1.5.1 Einführung in die Thematik .....	82
4.1.5.3 Bestimmung der Lösungsenthalpie von Calciumcarbonat-Nanopartikeln im Vergleich zu allen wasserfreien polymorphen Calciumcarbonaten.....	88
4.1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse .....	95
4.2 Adsorption von Biomolekülen an Calciumcarbonat .....	97
4.2.1 Einführung in die Thematik .....	97
4.2.2 Die beteiligten Spezies .....	100
4.2.2.1 Calciumcarbonat als Adsorbens .....	100

## Inhaltsverzeichnis

4.2.2.2 Biomoleküle als Adsorptiv.....	106
4.2.3 Experimentelle Vorgehensweise.....	107
4.2.4 Adsorption der drei Aminosäuren an Calciumcarbonat.....	109
4.2.5 Adsorption von Bovinem Serumalbumin (FITC-BSA) an Calciumcarbonat.....	115
4.2.5.1 Adsorption von FITC-BSA an Vaterit.....	117
4.2.5.2 Adsorption von FITC-BSA an Aragonit.....	118
4.2.6 Adsorption von DNA an Calciumcarbonat.....	126
4.2.7 Trennung von FITC-BSA und DNA.....	136
4.2.8 Desorption von FITC-BSA und DNA.....	146
4.2.9 Theoretische Berechnung der Anzahl von Biomolekülen pro Quadratmeter.....	151
4.2.10 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	153
4.3 Untersuchung eines geschlossenen, oszillierenden Kristallisationssystems.....	156
4.3.1 Einführung in die Thematik.....	156
4.3.2 Analyse eines gekauften Sturmglases.....	161
4.3.3 Untersuchung der Wetterprognose des Sturmglases.....	173
4.3.3.1 Einfluss des Luftdrucks auf das Sturmglas.....	173
4.3.3.2 Einfluss der Temperatur auf das Sturmglas.....	180
4.3.3.3 Einfluss der Zusammensetzung auf das Sturmglassystem.....	188
4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	192
5. Zusammenfassung.....	194
6. Literatur.....	197
7. Anhang.....	210

## Inhaltsverzeichnis

7.1 R-Programm zur Untersuchung der Sturmglases.....	210
7.2 Publikationsliste .....	211
7.3 Lebenslauf .....	212
8. Eidesstattliche Erklärung.....	213
9. Danksagung .....	214
10. Abkürzungsverzeichnis .....	217



## 1. Einleitung

In der Natur kann man viele Kristallisationsvorgänge beobachten. So repräsentiert Calciumcarbonat eines der wichtigsten Minerale unseres Planeten und bedeckt zu sieben Prozent die Erdoberfläche.<sup>[1]</sup> Organismen verwenden es durch Biomineralisation<sup>[2]</sup> zur Bildung von Panzern und Schalen.<sup>[3-6]</sup> Korallen<sup>[7]</sup> und Schwämme<sup>[8]</sup> bestehen zu einem großen Teil aus Calciumcarbonat. Selbst ganze Gebirgszüge werden aus diesem Material gebildet.<sup>[9]</sup> Calciumcarbonat kann in vielen Bereichen industriell eingesetzt werden und ist an erster Stelle ein wichtiger Rohstoff für die Bauindustrie. Dort wird es als Beton,<sup>[10]</sup> Mörtel<sup>[11]</sup> und Zement<sup>[10]</sup> eingesetzt. Auch die Papierindustrie,<sup>[12]</sup> Kosmetikindustrie,<sup>[13]</sup> Lebensmittelindustrie<sup>[14]</sup> und die Medizin<sup>[15]</sup> verwenden Calciumcarbonat für unterschiedliche Zwecke. In der Landwirtschaft findet es ebenso Anwendung wie in der metallverarbeitenden Industrie.<sup>[16]</sup> Calciumcarbonat kommt in verschiedenen Modifikationen vor. Die wasserfreien Polymorphe Aragonit,<sup>[17]</sup> Calcit<sup>[18]</sup> und Vaterit<sup>[19]</sup> existieren neben den wasserhaltigen Phasen Monohydrocalcit<sup>[20]</sup> und Ikaite.<sup>[21]</sup> Darüber hinaus sind auch amorphes Calciumcarbonat (ACC)<sup>[22]</sup> und mit Fremdionen an der Kristallisation gehinderte amorphe Calciumcarbonate wie das mit Magnesium dotierte amorphe Calciumcarbonat (Mg-ACC)<sup>[23, 24]</sup> bekannt.

In der Chemie haben Kristallisationsverfahren schon immer eine tragende Rolle gespielt. Besonders die ältere Fachliteratur hat das „Kristallisieren“ ausführlich beschrieben.<sup>[25-27]</sup> Seit über einem Jahrhundert ist es trotz intensiver Forschungsbemühungen nicht gelungen, eine vollständige Beschreibung der Kristallisationsvorgänge bei der Bildung von Calciumcarbonat zu finden. Besonders die Einflüsse von Additiven auf die Kristallisation sind mit immensen Forschungsanstrengungen untersucht worden.<sup>[28-31]</sup> Die kontinuierliche Fällung phasenreiner Calciumcarbonate ohne Additive ist von großem Interesse für

## 1. Einleitung

Forschung und Industrie. Es konnte mit Hilfe eines modularen Kristallisationsreaktors die Synthese der wasserfreien Polymorphe des Calciumcarbonats und von Mg-ACC realisiert werden.<sup>[32]</sup> Amorphes Calciumcarbonat konnte bisher nicht in einem kontinuierlichen Prozess gewonnen werden. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ein Weg gefunden, auch ACC mittels des Kristallisationsreaktors kontinuierlich ohne kristalline Phasen zu synthetisieren und umfassend zu charakterisieren.

Die Synthese von nanopartikulärem Calcit ist in der Literatur ausführlich beschrieben worden.<sup>[33, 34]</sup> Um die Lösungsenthalpien der wasserfreien Calciumcarbonate mit Nano-Calcit zu vergleichen, der im Gegensatz zu makroskopischen Calcit eine wesentlich größere Oberfläche aufweist, wurde nanopartikulärer Calcit hergestellt. Zusammen mit den anderen kristallinen wasserfreien Polymorphen wurde er kalorimetrisch analysiert.

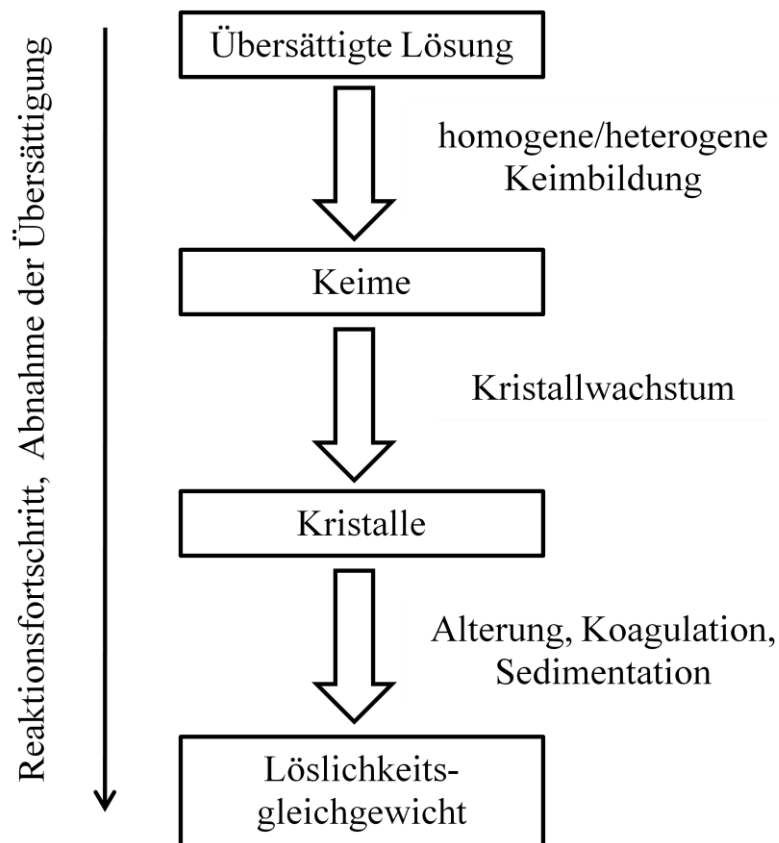
In einem Projekt mit der Firma Schaefer Kalk sollte die Adsorption von Biomolekülen an Calciumcarbonaten untersucht werden. Dabei wurde ein Verfahren für die selektive Trennung von DNA und einem Modellprotein erarbeitet.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit bestand darin, ein oszillierendes Kristallisationssystem zu untersuchen. Diese Kristallisationssysteme sind bisher kaum beschrieben worden. Wenige wissenschaftliche Publikationen gehen auf die Kristallisationsvorgänge gesättigter Lösungen in geschlossenen Gefäßen ein.<sup>[35, 36]</sup> Das Sturmglas wurde Ende des 19. Jahrhunderts als Messinstrument zur Wettervorhersage verwendet.<sup>[37]</sup> Seither ist die Funktionsweise nicht aufgeklärt und wird mit zahlreichen parawissenschaftlichen Phänomenen in Zusammenhang gebracht.<sup>[38]</sup> Die Frage, ob und wie das Sturmglas funktioniert, ist bis heute nicht abschließend geklärt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Sturmglas auf seine Zusammensetzung und Funktion hin analysiert.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Kristallisationstheorie

Die klassische Kristallisationstheorie geht von einer Bildung von Kristallen aus Lösungen, Dampf, Schmelzen oder Umwandlungen von Feststoffen aus. Eine Übersicht über den gesamten Kristallisationsprozess ist in Abbildung 1 gezeigt.



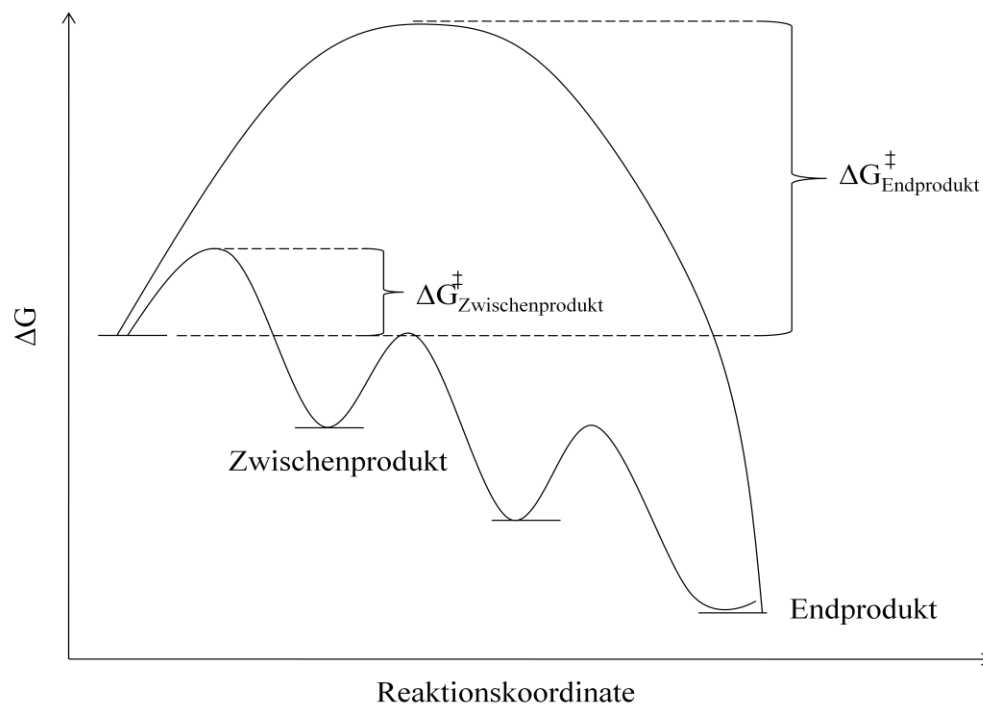
**Abbildung 1:** Vereinfachtes Schema der Kristallisation. Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt nimmt die Übersättigung ab; es entstehen zunächst Keime, die zu Kristallen anwachsen. Am Ende wird das Löslichkeitsprodukt erreicht.

Thermodynamisch ist die Kristallisation als Übergang in den kristallinen Zustand definiert.<sup>[39]</sup> Die chemische Kristallisation kann in drei Gebiete mit methodisch vollständig unterschiedlichen Arbeitsweisen eingeteilt werden: Die Massenkristallisation, das Kristallisieren kleiner Einkristalle und die

## 2. Theoretischer Hintergrund

Einkristallzüchtung.<sup>[40]</sup> Der Prozess der Kristallisation selbst kann wiederum in zwei Bereiche unterteilt werden, die gleichzeitig oder auch nacheinander ablaufen können. Man spricht hierbei von der Keimbildung und dem Kristallwachstum. Die Bildung von Kristallkeimen von molekularen Stoffen erscheint dabei als Modellfall der molekularen Selbstorganisation.<sup>[41, 42]</sup>

Die Ostwaldsche Stufenregel besagt, dass nicht die thermodynamisch stabilste Modifikation eines Stoffes, die die größte Erniedrigung der freien Enthalpie bei der Phasenbildung verursacht, gebildet wird. Statt dessen wird diejenige mehrerer möglicher Phasen entstehen, die die geringste Differenz der freien Enthalpie zu den Edukten aufweist.<sup>[43, 44]</sup> In Abbildung 2 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt. Es gibt zwei mögliche Wege, wobei einer direkt zum Produkt führt und der andere mehrere Zwischenstufen beinhaltet.



**Abbildung 2:** Interpretation der Ostwaldschen Stufenregel unter Beachtung der freien Enthalpie des Übergangszustandes bei direkter Bildung des kristallinen Endproduktes (A) und bei indirekter Bildung über eine energetisch instabilere Zwischenstufe (B).<sup>[45]</sup>

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1.2 Keimbildung

Am Beginn des Kristallisationsprozesses steht die Keimbildung, die homogen in Lösungen oder heterogen an Fremdkörpern und Verunreinigungen wie Staub stattfinden kann. Auch Phasengrenzflächen zwischen Lösung und Gefäß, insbesondere vorhandene Defekte, sind ideale Ausgangspunkte für die Entstehung von Kristallkeimen. Diese Keime können entsprechend der vorhandenen Ionenkonzentration zu Kristallen anwachsen oder aber in sekundären Prozessen selbst Keime für weitere Kristallbildungen sein, was zu Zwillingsbildung führt.<sup>[46]</sup> In Fällungsexperimenten beginnt die Keimbildung nicht bei Überschreitung der Sättigungskonzentration  $c_S$ , sondern bei höheren Konzentrationen  $c$ , wobei die Sättigungskonzentration durch das Löslichkeitsprodukt bestimmt wird. Dieser übersättigte Zustand wird mit der relativen Übersättigung  $\gamma$  beschrieben, die durch folgenden Zusammenhang ausgedrückt wird:

$$\gamma = \frac{c - c_S}{c_S} \quad (1)$$

Die Übersättigung kann einfach als Konzentrationsverhältnis der Konzentration über dem Sättigungspunkt zu der Sättigungskonzentration betrachtet werden. In einem System kann die Übersättigung durch Änderung der Temperatur, Verdampfen des Lösemittels oder Änderung der Zusammensetzung sowie eine eintretende chemische Reaktion erreicht werden.<sup>[46]</sup>

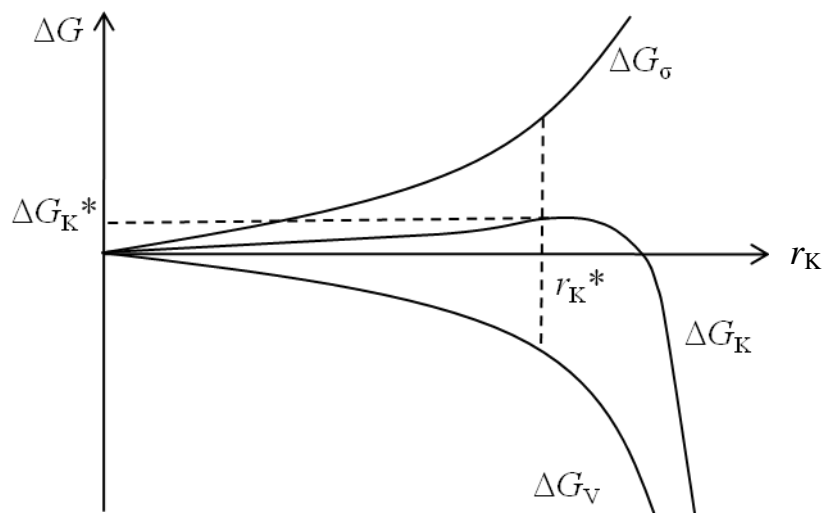
Thermodynamisch ist die homogene Bildung eines Keims mit einer Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie  $\Delta G_K$  verbunden. Diese setzt sich aus drei verschiedenen Anteilen nach folgender Gleichung zusammen:

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_\sigma + \Delta G_E \quad (2)$$

Hierbei ist  $\Delta G_V$  die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie durch die gewonnene Energie des Phasenübergangs. Diese ist proportional zum Volumen

## 2. Theoretischer Hintergrund

der neu entstandenen Phase, die aus der übersättigten Lösung hervorgeht.  $\Delta G_\sigma$  beschreibt die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie durch die Grenzflächenenergie und  $\Delta G_E$  die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie durch die elastische Energie. Unter der Annahme, dass sphärische Keime gebildet werden und unter Vernachlässigung des geringen Anteils von  $\Delta G_E$ , zeigt Abbildung 3 die Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Radius der gebildeten Keime.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen kritischer Keimgröße und den Gibbs'schen freien Enthalpien mit  $r_K^*$  als kritischem Keimradius und  $\Delta G_K^*$  als kritische Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie.

Zuerst geht ein System in einen Zustand niedriger Energie über, wenn ein Keim gebildet wird, da durch den Phasenübergang Energie freigesetzt wird. Daher liefert  $\Delta G_V$  einen negativen Beitrag zur Keimlösungsenthalpie. Im Falle einer exothermen Kristallisation  $\Delta H < 0$ , die mit einer Abnahme der Entropie verbunden ist ( $\Delta S < 0$ ), darf die Temperatur dabei einen bestimmten Wert nicht unterschreiten, da sonst der betreffende Term positiv werden würde und so der Keimbildungsprozess nicht stattfinden würde.

Durch die neu entstandene Phasengrenzfläche bei der Bildung eines Keims wird ein positiver Anteil durch die Grenzflächenenergie  $\Delta G_\sigma$  zu  $\Delta G_K$  hinzugewonnen.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Dieser Beitrag liegt aufgrund der geringen Partikelgröße zu Beginn der Keimbildung in derselben Größenordnung wie  $\Delta G_V$ . Bei der Kristallisation in wässrigen Lösungen ist der letzte Term aus Gleichung 2 vernachlässigbar.  $\Delta G_E$  beinhaltet die elastischen Kräfte, die zwischen dem umgebenden Medium und dem Kristallkeim wechselwirken und ist nur in Festphasenumwandlungen von Bedeutung. Davon ausgehend, dass kugelförmige Keime gebildet werden, ergibt sich:<sup>[46]</sup>

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_\sigma = -\frac{4\pi r^3}{3V} \cdot \Delta H - T \cdot \Delta S + 4\pi\sigma r^2 \quad (3)$$

mit:  $V$  = Molvolumen der neu entstehenden Phase

$\sigma$  = Spezifische freie Grenzflächenenergie

Bei kleinen Keimradien dominiert der Oberflächentherm  $\Delta G_\sigma$ , bei großen Radien überwiegt der Anteil  $\Delta G_V$ . Daher verläuft die Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie über ein Maximum, aus dem ein kritischer Radius  $r_K^*$  resultiert, der durch die Gibbs-Kelvin-Gleichung in Abhängigkeit von der relativen Übersättigung  $\gamma$  beschrieben wird:<sup>[47]</sup>

$$r_K^* = \frac{2\sigma V}{kT \cdot \ln(1+\gamma)} \quad (4)$$

Ein Keim muss die mit  $r_K^*$  verbundene Enthalpieänderung  $\Delta G^*$  aufbringen, um danach durch weiteres Wachstum  $\Delta G$  wieder zu verringern. Unterhalb dieses Radius  $r_K^*$  lösen sich entstehende Keime, auch Subkeime genannt, wieder auf, da sie nicht wachstumsfähig sind. Wird dieser kritische Punkt überschritten und die freie Enthalpieänderung negativ, so setzt spontanes Wachstum der Keime ein. Die Übersättigung entspricht dabei dem Bereich zwischen dem Keimbildungsradius und dem kritischen Keimradius.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Durch die Keimbildungsrate  $J$  ist die Anzahl der je Zeit- und Volumeneinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime definiert.<sup>[48-50]</sup> Die Rate der homogenen Keimbildung wird dabei durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$J = A \exp(-\Delta G_{\text{K}} / k_{\text{B}} T) \quad (5)$$

mit:  $A$  = präexponentieller Faktor

$\Delta G_{\text{K}}$  = Änderung der Keimlösungsenthalpie

$k_{\text{B}}$  = Boltzmann-Konstante

$T$  = Temperatur

Gleichung 5 verdeutlicht den Einfluss der Temperatur auf die Keimbildungsdynamik. Eine Erniedrigung der Temperatur verursacht unter sonst identischen Bedingungen eine geringere Keimbildungsrate.<sup>[51]</sup>

### 2.1.3 Kristallwachstum

Ist ein Keim entstanden, so folgt als nächster Schritt das Kristallwachstum, das als Anlagerung kleinerer Bausteine an den Kristallkeim betrachtet wird. Die Auflösung von Kristallen stellt den genau gegensätzlichen Prozess dar.<sup>[47]</sup> Zwei grundlegende Faktoren sind für das Kristallwachstum wichtig. Zum einen ist dies der Zustand der Kristalloberfläche und zum anderen der Zustand und die Konzentration der molekularen Kristallbausteine in der Nährphase. Der Zustand der Kristalloberfläche hat maßgeblichen Einfluss auf die Kinetik des Kristallwachstums. Wachstumsprozesse führen sowohl zum Aufbau der Realstruktur eines Kristalls, wodurch die physikalischen Eigenschaften festgelegt werden, als auch zum Aufbau einer Morphologie, die über die Wachstumsmechanismen einzelner Flächen die Struktur bestimmt und zusätzliche Eigenschaften hervorbringt.<sup>[40]</sup>



## 2. Theoretischer Hintergrund

Die letztendlich gebildete Morphologie eines Stoffes wird durch die am langsamsten wachsenden Flächen festgelegt. Zur Vorhersage ebener Kristallflächen wird die Theorie von Hartman und Perdok herangezogen, die besagt, dass die (hkl)-Flächen mit der niedrigsten Energie der Anlagerung einer neuen Belegungsschicht die geringste Flächenvorschubgeschwindigkeit  $R$  aufweisen.<sup>[52, 53]</sup>

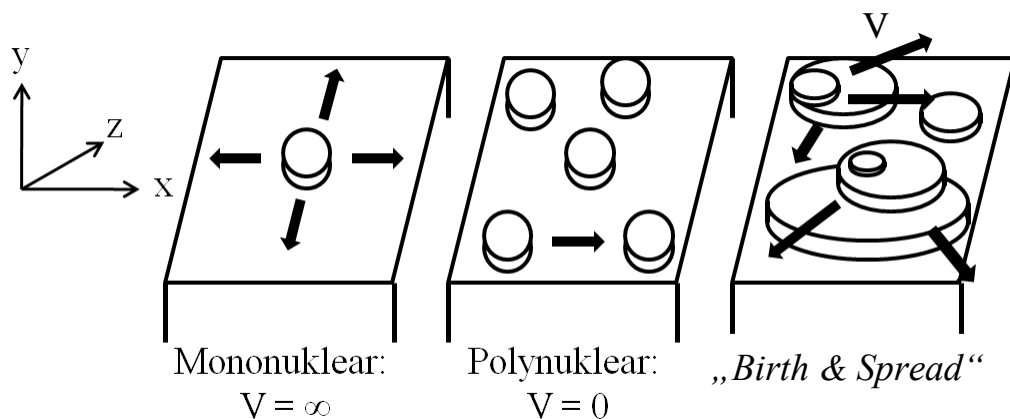
Die Natur der Kristalloberfläche hat maßgeblichen Einfluss auf die Kinetik der Kristallbildung. Atomar raue Oberflächen bieten gute Anlagerungsmöglichkeiten für weitere Bausteine, die bevorzugt an Ecken und Kanten eingebaut werden. Wird das Gleichgewicht überschritten, so stellt sich eine chemische Potentialdifferenz  $\Delta\mu$  ein, und isotropes Wachstum findet statt. Dieser Vorgang wird als kontinuierliches oder Normalwachstum bezeichnet. An atomar glatten Oberflächen ist das Kristallwachstum erschwert, da nur wenig bis gar keine energetisch begünstigten Plätze vorhanden sind. Sie verfügen über eine große Bindungsenergie innerhalb der Schicht, weswegen die Anlagerung eines Bausteines einer neuen Schicht mit einem relativ geringen Energiegewinn verbunden ist. Eine Wiederabtrennung der Bausteine, bevor weitere angelagert werden können, ist daher wahrscheinlich. Bei einer kritischen Anzahl von Bausteinen, die etwa mit dem kritischen Keimradius im Dreidimensionalen vergleichbar ist, ergibt sich eine stabile Anordnung. Für derartige Flächen beginnt das Wachstum einer neuen Schicht mit der Bildung eines zweidimensionalen Flächenkeims. Neue Schichten können in diesem Fall nur durch Bildung neuer Flächenkeime entstehen. Flächenkeime sind zweidimensionale Analoga zu dreidimensionalen Kristallkeimen. Deren Bildung ist von allen Schritten im Wachstumsprozess mit dem höchsten energetischen Aufwand verbunden.<sup>[54]</sup> Ein Flächenkeim muss genau wie ein Kristallkeim eine kritische Größe überschreiten, um weiterwachsen zu können und Grundlage der Ausbildung einer neuen Schicht zu sein. Monomolekular wächst dieser Flächenkeim sehr schnell weiter und breitet sich auf der ganzen Fläche aus.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Abhängig von der Keimbildungsrate  $J$  kann nach einer gewissen Zeit auf der neu gebildeten Fläche ein neuer Flächenkeim entstehen. So wird ein Wachstum senkrecht zur Kristalloberfläche bewirkt, das mit der Höhe  $h$  eine Kristallwachstumsrate  $R$  ergibt, die proportional zur Keimbildungsrate  $J$  und der Größe der Oberfläche  $A$  ist.<sup>[55]</sup>

$$R = h \cdot J \cdot A \quad (6)$$

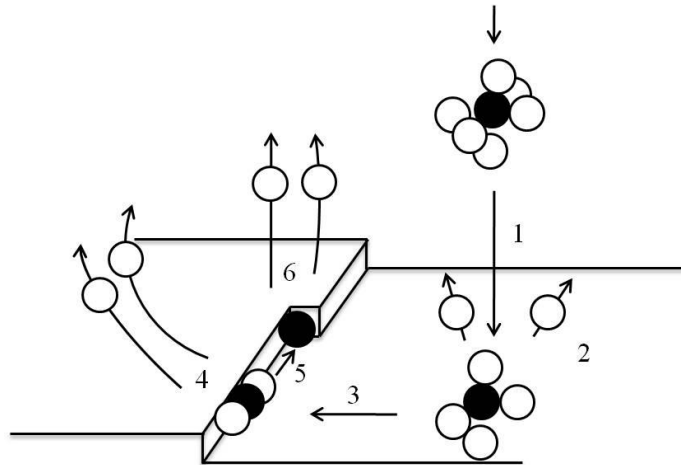
Beim polynuklearen Modell wird die neue Kristallfläche durch zahlreiche Flächenkeime gebildet, die wenig größer als der kritische Keimbildungsradius sind. Diese können sich nicht auf der Oberfläche ausbreiten und wachsen schließlich zu einer neuen Schicht zusammen. Kombiniert man beide Modelle, so erhält man viele frei bewegliche Keime, die sich mit der Geschwindigkeit  $V$  auf der Kristalloberfläche ausbreiten, aber nicht miteinander verwachsen können. Dieses Modell ist als „*Birth & Spread*“-Modell bekannt (Abbildung 4).<sup>[55]</sup> Das mononukleare Modell widerspricht mit der Aussage zunehmender Wachstumsrate mit zunehmender Kristallfläche der tatsächlich gemachten Beobachtung, dass schnell wachsende Oberflächen durch den so genannten „*Overlapping Effect*“ verschwinden.<sup>[56]</sup> Alle Modelle versagen bei sehr geringen Übersättigungen, da dann die Bildung eines Flächenkeims zunehmend unwahrscheinlicher wird.



**Abbildung 4:** Zweidimensionale Wachstumsmodelle von Flächenkeimen.<sup>[55]</sup>

## 2. Theoretischer Hintergrund

Die Anlagerung von Molekülbausteinen an einen bestehenden Kristall erfolgt in sechs Teilschritten, die nacheinander aber auch gleichzeitig ablaufen können, und ist in Abbildung 5 gezeigt.

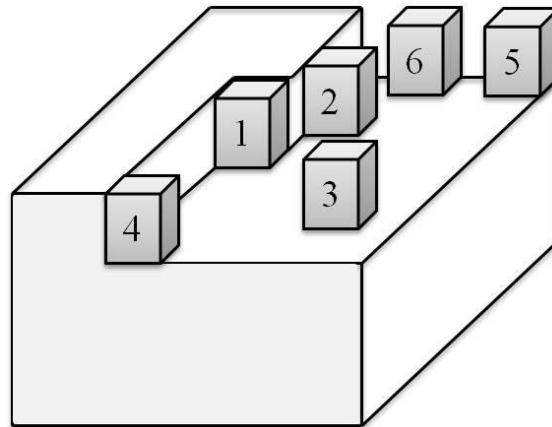


**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der sechs Prozesse zur Bildung einer Stufe.<sup>[51]</sup>

Zunächst werden die molekularen Bausteine zur Kristalloberfläche transportiert. Dies bezeichnet man als Konvektion oder Volumendiffusion (1). Im nächsten Schritt (2) findet die Adsorption auf der Oberfläche statt, Desolvatation setzt ein. Desolvatation steht an dieser Stelle als Sammelbegriff für alle möglichen Umwandlungsprozesse (beispielsweise Reorientierung, chemische Reaktionen). Schritt (3) beinhaltet den Transport der Kristallbausteine zu einem Anlagerungspunkt (Oberflächendiffusion), worauf sich diese in Schritt (4) an der Stufe anlagern, wobei wiederum Desolvatation auftreten kann. Teilschritt (5) zeigt den Transport entlang der Stufenversetzung zu einer Halbkristalllage, was den energetisch günstigsten Ort für eine Anlagerung bezeichnet. Schließlich kommt es zu einem letzten Desolvatationsschritt (6), und der Molekülbaustein wird Teil des Kristalls.

Nach Kossel<sup>[57, 58]</sup> und Stranskii<sup>[59]</sup> ergeben sich sechs verschiedene Möglichkeiten, Bausteine an einen Kristall anzulagern (Abbildung 6). Die verschiedenen Positionen unterscheiden sich hauptsächlich durch einen unterschiedlich großen Energiegewinn bei der Anlagerung.

## 2. Theoretischer Hintergrund



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der sechs Anlagerungsmöglichkeiten von Gitterbausteinen an einen Kristall nach Kossel.<sup>[60]</sup>

Diese unterschiedlichen Energien werden näherungsweise durch die elektrostatischen Potentiale der Ionen  $\varphi$ , die sich in den betreffenden Positionen befinden, angegeben und sind beispielhaft für NaCl in Tabelle 1 gezeigt. Die Potentiale werden in der Einheit  $e^2/r$  angegeben mit  $e$  der Ionenladung und  $r$  dem Abstand benachbarter Ionen. Die Halbkristalllage ist immer die energetische günstigste Möglichkeit zur Anlagerung.

**Tabelle 1:** Elektrostatische Potentiale für die sechs verschiedenen in Abbildung 6 gezeigten Anlagerungsmöglichkeiten für Natriumchloridionen an eine NaCl-Kristalloberfläche.<sup>[60]</sup>

$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
0,8738	0,1806	0,0662	0,4941	0,2470	0,0903

In der Realität sind Kristallisationsprozesse viel komplexer als es die bisher beschriebenen Modelle zeigen. Durch Alterungsprozesse, Koagulation und Ostwaldreifung können unterschiedlichste Effekte auf das System ausgeübt werden. Allein beim Kristallisationsprozess von Calciumcarbonat sind über 17 verschiedene Reaktionen beteiligt, die allein oder auch in Kombination miteinander auftreten können.<sup>[61]</sup>

### 2.1.4 Dendritisches Wachstum

Die Abscheidung von Metallen aus ihren Schmelzen<sup>[62]</sup> und die Kristallisation von Salzen aus Lösungen bedingen unter bestimmten Bedingungen das Wachstum von dendritischen, d.h. baumartig verzweigten Kristallen.<sup>[63]</sup> Es tritt ein, wenn keine makroskopisch stabile Wachstumsfront während des Kristallwachstums vorhanden ist. Ursache dafür kann ein zu hoher Materialzustrom, aber auch ein Temperatur- oder Konzentrationsgradient sein, was die Abläufe des klassischen Kristallwachstums beeinflusst. Auf solche Wachstumsinstabilitäten folgt so genanntes Skelettwachstum. Hierbei ist das Wachstum an Ecken und Kanten gegenüber dem Flächenwachstum begünstigt, und bestimmte Richtungen werden bevorzugt. Diese sind durch hohe Wachstumsgeschwindigkeiten charakterisiert.<sup>[64]</sup> Hohlformen sind dadurch gekennzeichnet, dass nur die Kristallkanten vollständig ausgebildet sind und die makroskopische Morphologie erhalten bleibt. Mit zunehmender Übersättigung des Nährmediums wachsen zunächst nur die verästelten Kristallfortsätze weiter und verzweigen sich immer mehr. Steigt die Übersättigung weiter an, so wachsen die Zweige des Dendriten in niedrig indizierte kristallographische Richtungen, die die schnellste Wachstumskinetik aufweisen.<sup>[60]</sup>

### 3. Methoden

#### 3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eine vergrößert abzubildende Oberfläche mit einem fein gebündelten Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster abgerastert. Auflichtmikroskope können eine 1000fache Vergrößerung von Oberflächen und Objekten ermöglichen. Im Gegensatz dazu sind die mit einem Rasterelektronenmikroskop erzeugten Bilder der Objektoberflächen mit einer maximal möglichen 500000fachen Vergrößerung abbildbar. Die Auflösung mit hoher Schärfentiefe liegt in der Praxis bei einigen Nanometern.

Der Abbildungsprozess erfolgt, indem ein gebündelter Elektronenstrahl die Probenoberfläche punkt- und zeilenweise abrastert und so ein Bild generiert. Um diesen Prozess zu ermöglichen, müssen zwei Bedingungen an Probe und Umgebung erfüllt sein. Zum einen findet dieser Vorgang üblicherweise im Hochvakuum statt, da der Elektronenstrahl sonst schnell an Atmosphärenmolekülen gestreut wird und daher keine qualitativ hochwertige Bilderzeugung stattfinden kann. Zum anderen muss die Objektoberfläche elektrisch leitend sein, da nichtleitende Proben (Isolatoren) beim Beschuss mit Elektronen Bereiche aufweisen, die eine sehr hohe negative Ladung besitzen. Diese negative Ladung verursacht ein elektrisches Feld, das den Primärelektronenstrahl ablenken und defokussieren würde. Aus diesem Grund werden die Oberflächen nichtleitender Proben vor der Messung mit einem dünnen, leitfähigen Überzug versehen (engl. *Sputtern*), der beispielsweise aus Kohlenstoff oder einem Metall (Chrom, Gold) bestehen kann. Dieser Überzug ist idealerweise nur ein paar Atomlagen dick, da es andernfalls zu einer Verfälschung von feinen Strukturen auf der Objektoberfläche kommen würde.

Es besteht auch die Möglichkeit, biologische und wasserreiche Proben bei Drücken von 40 mbar im ESEM-Modus (engl. *Environmental Scanning*

*Electron Microscope*) zu untersuchen. Die daraus resultierenden Bilder haben jedoch eine schlechtere Auflösung.

Ein kontrastreiches und dreidimensionales Bild entsteht hauptsächlich aufgrund der Tatsache, dass an den Objektkanten der Austritt der Sekundärelektronen erleichtert ist und daher diese deutlich hervorgehoben werden. Die Sekundärelektronen entstehen, wenn der Elektronenstrahl auf die Oberfläche der Probe trifft und dort die Elektronen abgebremst werden. Dabei wird ihre kinetische Energie an die Probe abgegeben und so Sekundärelektronen aus der Oberfläche herausgeschlagen. Dabei hängt deren Ausbeute von Probenmaterial, Neigung der Probe zum Elektronenstrahl und Energie des Primärstrahls ab.

Die Elementzusammensetzung kleinster Probenbereiche kann im REM mit Hilfe der charakteristischen Röntgenstrahlung bestimmt werden. Diese entsteht durch den Beschuss mit einem Elektronenstrahl neben frei werdenden Sekundärelektronen und gebeugten Primärelektronen. Diese Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch und gibt somit deren Konzentration in der Probe wieder (Moseley'sches Gesetz). Dieser Nachweis ist jedoch mit einem Fehler behaftet und dient daher nur grob quantitativen Bestimmungen. Er ist somit eher für qualitative Analysen geeignet.

Die REM-Bilder in dieser Arbeit wurden mit einem ESEM Quanta 400 FEG von FEI aufgenommen. Alle Proben wurden zuvor mit einer Gold/Palladium-Legierung für 0,5-2 Minuten bedampft. Die Arbeitsspannung lag je nach Probe bei 5-20 kV.

### **3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die Transmissionselektronenmikroskopie basiert auf der direkten Abbildung von Objekten durch Elektronenstrahlen. Das Transmissionselektronenmikroskop funktioniert hierbei wie ein herkömmliches Durchlichtmikroskop.

### 3. Methoden

Der Elektronenstrahl wird mit einer Beschleunigungsspannung von 80-200 kV auf die Probe, die auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfernetz fixiert ist, mit Hilfe eines elektromagnetischen Linsensystems fokussiert. Dieser Prozess findet im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Bestandteilen der Atmosphäre zu verhindern. Es ist darauf zu achten, dass die Proben möglichst dünn sind, da die Probendicke neben Linsenfehlern die erreichbare Auflösung maßgeblich beeinflusst. Je dicker die zu untersuchende Probe ist, desto stärker nimmt die inelastische Streuung im Vergleich zur bildgebenden elastischen Streuung zu und verschlechtert die Bildqualität.

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten TEM-Bilder wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop CM 200 der Firma Philips bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen.

#### **3.3 Röntgenbeugung (XRD)**

Die Pulverdiffraktometrie ist eine leistungsstarke Messmethode, mit der durch Beugung von Röntgenstrahlen an einer polykristallinen Probe ihre Zusammensetzung bestimmt werden kann.

Für Röntgenbeugungsexperimente benötigt man monochromatische Röntgenstrahlung. Es wird meistens die  $K_{\alpha}$ -Strahlung verwendet, indem man die  $K_{\beta}$ -Linie durch einen geeigneten Filter absorbiert. Dazu werden dünne Metallfolien eingesetzt, deren Absorptionskante im entsprechenden Wellenlängenbereich liegt. Dieses führt jedoch nur zu einer Auftrennung von  $K_{\alpha}$  und  $K_{\beta}$ -Strahlung. Zur Trennung von  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$ -Linien werden Einkristallmonochromatoren aus Graphit oder Quarz verwendet. Diese bestehen aus gebogenen Einkristallen, die in genau definierter Richtung in den Röntgenstrahl gebracht werden. Nach der Bragg'schen Beziehung (Gleichung 7)



### 3. Methoden

wird an einer bestimmten Netzebenenschar unter einem festgelegten Winkel nur eine bestimmte Wellenlänge reflektiert.

Röntgenquanten werden praktisch nur an den Elektronen der Atome (Thomson-Streuung) gestreut. Treffen Röntgenstrahlen auf Festkörper mit einer dreidimensionalen periodischen Anordnung ihrer Baueinheiten, so können die von den einzelnen Atomen ausgehenden Streuwellen konstruktiv interferieren, wenn die Streuung an einer Schar von Netzebenen erfolgt.

Konstruktive Interferenz ist gegeben, wenn der Winkel zwischen den streuenden Ebenen und dem einfallenden sowie dem gestreuten Röntgenstrahl (Braggwinkel  $\theta$ ) identisch ist und die Bragg-Gleichung erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

$n$  ( $n = 2, 3, \dots$ ) = Ordnung der Reflexe

$d$  = Abstand der streuenden Netzebenen

$\theta$  = Braggwinkel

Die Diffraktogramme verschiedener Verbindungen unterscheiden sich in der Lage, der Form und der Intensität der gemessenen Reflexe. Die Reflexlagen sind nach der Bragg'schen Gleichung vom Abstand  $d$  der Netzebenen und von der verwendeten Wellenlänge abhängig. Sie geben Auskunft über die Gitterkonstanten. Die Halbwertsbreite der Reflexe gibt Auskunft über die Kristallitgröße der Probe und über die mechanischen Wechselwirkungen der Kristallite untereinander (engl. *stress, strain*). Die Intensität der Reflexe gibt Auskunft über die Positionen der Atome in der Elementarzelle.

Der Grad der Kristallinität lässt sich ebenfalls über die Röntgenbeugung bestimmen. Hochkristalline Proben erzeugen schmale Reflexe, amorphes

### 3. Methoden

Material zeigt aufgrund der fehlenden Fernordnung überhaupt keine Reflexe. Nanokristalline Proben sind durch verbreiterte Reflexe zu erkennen, die aufgrund der begrenzten Dimensionen der Kristalle entstehen.

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem D8 Advance Diffraktometer der Firma Bruker aufgenommen. Zur Aufnahme wurde Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54060 Å verwendet.

#### **3.4 Thermogravimetrie (TGA)**

Die Thermogravimetrie ist eine thermoanalytische Methode, die die Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur bestimmt. Die Probe befindet sich hierbei in einem Tiegel aus einem inerten Material (z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Platin). Sie wird auf einer Mikrowaage bei einer definierten Atmosphäre, die inert (z.B. N<sub>2</sub>, Ar), oxidierend (O<sub>2</sub>) oder reduzierend (z.B. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) sein kann, einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Das resultierende Thermogramm zeigt den Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit.

Es besteht die Möglichkeit, über eine FT-IR-Kopplung die entstandenen Gase aus den Zersetzungsprozessen durch Infrarotspektroskopie zu identifizieren.

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an zwei verschiedenen Thermowaagen durchgeführt. Zum einen wurde eine TGA V STA 409 PC der Firma Netzsch, zum anderen eine TGA STA 449 F3 Jupiter der Firma Netzsch verwendet.

#### 3.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie ist ein Verfahren der optischen Spektroskopie, das auf der spezifischen Absorption von Ultraviolett- oder sichtbarer Strahlung (200–800 nm) durch so genannte Chromophore in organischen oder anorganischen Verbindungen beruht. Die im ultravioletten und im sichtbaren Spektralbereich zu beobachtenden Linien und Banden sind auf Übergänge zwischen elektronischen Energieniveaus zurückzuführen. Hierbei erfolgt eine Anregung der Valenzelektronen eines Moleküls bei einer charakteristischen Wellenlänge durch Absorption des eingestrahnten monochromatischen Lichts. Dadurch werden die Valenzelektronen in ein höheres Energieniveau angehoben. Mit spezieller Technik sind auch Messungen unter 200 nm möglich (Vakuum-UV-Spektroskopie). Die UV/VIS-Spektroskopie kann aufgrund der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gleichung 8) zur quantitativen Bestimmung UV/VIS-aktiver Verbindungen eingesetzt werden.

Je nachdem, ob die experimentelle Anordnung so aufgebaut ist, dass die Strahlung vom System absorbiert oder emittiert wird, erhält man ein Absorptions- oder ein Emissionsspektrum. Letzteres ist bei der Fluoreszenzspektroskopie der Fall.

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (8)$$

$I_0$  = Intensität des eingestrahnten Lichts

$I$  = Intensität des Lichts nach Durchgang durch die Probe

$\varepsilon$  = Extinktionskoeffizient

$c$  = Konzentration der Probe

$d$  = Dicke der Probe

### 3. Methoden

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Varian Cary WinUV-300-Bio Spektrophotometer in Suprasil-Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit 1 cm Schichtdicke gemessen.

#### **3.6 Infrarotspektroskopie (IR)**

Die Infrarot (IR)-Spektroskopie ist eine Messmethode zur qualitativen Analyse von Molekülen. Durch die Absorption von IR-Strahlung werden in einem Molekül Schwingungen (Wellenlängenbereich von 760 nm bis 0,5 mm) von Molekülbindungen angeregt.

In mehratomigen Molekülen unterscheidet man zwischen zwei Schwingungsarten der Valenz- und der Deformationsschwingung. Bei ersterer verändert sich der Abstand der Atome untereinander entlang der Bindungsachse. Bei der zweiten ändert sich der Winkel zwischen den Bindungen. In einem Molekül mit einer Anzahl von  $N$  Atomen hat das Molekül insgesamt  $3N$  Freiheitsgrade. Drei fallen auf die Translation und drei auf die Rotation des Moleküls um die Hauptträgheitsachsen. Ein lineares Molekül hat allerdings nur zwei Rotationsfreiheitsgrade. Bei diesen Bewegungsformen verändern sich die Abstände der Atome zueinander nicht. Die verbleibenden  $3N-6$  Schwingungsfreiheitsgrade verändern die Abstände der Atome im Molekül. Alle denkbaren Schwingungen eines Moleküls aus  $N$  Atomen lassen sich als Überlagerung aus  $3N-6$  ( $3N-5$  bei linearen Molekülen) unterschiedlichen Normalschwingungen verstehen. Damit eine Schwingung IR-aktiv ist, muss sich während der Schwingung das Dipolmoment der Verbindung ändern.

Die absorbierte Energie des Moleküls ist charakteristisch für die darin enthaltenen funktionellen Gruppen, so dass man mit Hilfe der IR-Spektroskopie Molekülstrukturen aufklären kann.

### 3. Methoden

Die IR-Spektren wurden an einem FT/IR-430-Spektrometer der Firma Jasco aufgenommen. Dazu wurde die Probe mit einem Diamantpresswerkzeug komprimiert und direkt vermessen.

Der Messbereich lag zwischen  $500$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### **3.7 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Elementaranalyse (EA)**

Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) kann eine Quantifizierung der in einer Probe enthaltenen Elemente erfolgen.

Dabei wird zunächst die Probe in einer Flamme oder in einem Graphitofen die Probe atomisiert, damit alle Atome in der Gasphase vorliegen. Werden die Elektronen der Atome mit Energie in Form von Licht mit verschiedenen Wellenlängen und bestimmten Intensitäten angeregt, gehen die Elektronen in einen angeregten Zustand über. Bei der Rückkehr der Elektronen in den Grundzustand geben sie diese Energie mit einer bestimmten Wellenlänge wieder ab. Über einen Detektor wird dieser Intensitätsunterschied zwischen ein- und ausgestrahltem Licht gemessen. Die Energiedifferenz ist dabei proportional zur Konzentration des zu identifizierenden Elements und kann über das Lambert-Beer'sche Gesetz bestimmt werden.

Es ist eine Kalibrierung mit Standards bekannter Konzentration nötig, gegen die die Probe mit unbekannter Konzentration aufgenommen wird.

Die AAS-Analysen wurden mit einem Atomabsorptionsspektrometer der Firma Thermo Electron Corporation M-Serie durchgeführt.

Bei der Elementaranalyse (EA) wird eine Probe in einem Oxidationsreaktor unter reinem Sauerstoff bei hohen Temperaturen ( $800-900\text{ °C}$ ) verbrannt. Kohlenstoff wird dabei zu CO oder  $\text{CO}_2$  oxidiert, Wasserstoff reagiert zu Wasser und Stickstoff zu Stickoxiden oder molekularem Stickstoff. Diese entstandenen Verbrennungsprodukte werden mittels eines Trägergases über einen heißen Kupferoxidkontakt geleitet, um die Stickoxide vollständig zu  $\text{N}_2$  zu

reduzieren. Anschließend werden die Verbrennungsgase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) gaschromatographisch getrennt, einem Wärmeleit-fähigkeitsdetektor zugeführt und dort quantifiziert.

Die CHNS-Analysen wurden mit einem Analysator EA 1110 der Firma CE Instruments durchgeführt.

#### **3.8 Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

Die Kernresonanzspektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*) ist eine spektroskopische Methode, die zur Strukturaufklärung und zur Untersuchung der Dynamik von Molekülen dient. Dabei wird die Wechselwirkung der Absorption resonanter elektromagnetischer Wellen im Radiofrequenzbereich durch Atomkerne mit einem äußeren homogenen Magnetfeld genutzt. Voraussetzung für diese Wechselwirkung ist das Vorhandensein eines Kernspins der Atome, der ungleich Null sein muss. Diesen Eigendrehimpuls besitzen nur Isotope, die eine ungerade Zahl von Nukleonen- oder eine ungerade Ordnungszahl oder auch eine Kombination aus beiden aufweisen.

Der Kernspin verursacht wie alle rotierenden Ladungsträger ein magnetisches Moment  $\mu$ , das dem Atomkern einen magnetischen Charakter verleiht. Dieses magnetische Moment kann sich in einem äußeren Magnetfeld nur in quantenmechanisch definierte Orientierungen aufspalten. Zu jedem magnetischen Moment  $\mu$  existieren  $2I+1$  mögliche Energiezustände, mit  $I$  als Kernspinquantenzahl. Diese Entstehung von Energiedifferenzen ist als Zeemaneffekt bekannt. Kerne, die einen Kernspin von  $I=1/2$  aufweisen und somit zwei verschiedene diskrete Energiezustände annehmen können, sind z.B.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{207}\text{Pb}$ .

Bei der Festkörper-NMR-Spektroskopie werden Messungen mit einem MAS- (engl. *Magic Angle Spinning*) Probenkopf durchgeführt. So können die sonst sehr verbreitert auftretenden Linien erheblich schmaler generiert werden. Im

### 3. Methoden

Festkörper mitteln sich orientierungsabhängige Wechselwirkungen (Dipolare Kopplung, CSA) nicht mehr wie bei flüssigen Proben durch die Molekülbewegung aus. Daher sind die so entstehenden Resonanzlinien oft mehrere kHz breit und fast nicht auswertbar. Der orientierungsabhängige Term dieser Wechselwirkungen wird bei einem Winkel von  $\theta = 54,7^\circ$  null. Nehmen alle Spins im Mittel diesen Winkel zum angelegten Magnetfeld ein, so werden die orientierungsabhängigen Wechselwirkungen minimiert. Erfolgt nun eine sehr schnelle Drehung des Probenkopfs um diesen „magischen“ Winkel, so ist es möglich, von Festkörpern gut aufgelöste NMR-Spektren aufzunehmen.

Die dipolare Kopplung, die zwischen den  $^1\text{H}$ -Kernen und den  $^{13}\text{C}$ -Kernen im Festkörper auftritt, kann zur Steigerung der Empfindlichkeit von unempfindlichen Kernen verwendet werden. Durch einen Transfer der Magnetisierung von  $^1\text{H}$  auf  $^{13}\text{C}$  wird die Anregung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns deutlich verbessert. Die so auftretende Kreuzpolarisation (CP) wird durch ein *Spinlock*-Feld synchronisiert. Durch diesen Kontakt kann die Magnetisierung ausgetauscht werden. Eine Quantifizierung der Anzahl der gemessenen Kerne ist kompliziert, da Kerne mit unterschiedlicher Umgebung ein unterschiedliches Kreuzpolarisationsverhalten zeigen. Je nach Beweglichkeit des Strukturelements und Anzahl der umgebenden Protonen fällt die Kreuzpolarisation unterschiedlich stark aus. Es wurden auch  $^{13}\text{C}$ -MAS-Messungen mit Protonen-Hochleistungsentkopplung, HPDEC (engl. *High Power DECOupling*) durchgeführt. Dabei werden die  $^{13}\text{C}$ -Kerne durch einen  $90^\circ$ -Impuls angeregt und das Signal während der Aufnahme protonenkoppelt. Die weniger beweglichen Anteile sind wegen langer Relaxationszeiten nicht so gut wie bei CP-Messungen detektierbar. HPDEC-Messungen sind also weniger selektiv und empfindlich als CP-Messungen, so dass auch die leichteren Anteile in der Probe im NMR-Spektrum sichtbar sind.

### 3. Methoden

Die Untersuchungen am Flüssig-NMR erfolgten an einem Bruker DRX 500 mit einer Frequenz von 500 MHz. Die Festkörper-NMR Untersuchungen wurden an einem Bruker ASX 400 mit einer Frequenz von 400,132 MHz ausgeführt. Die Proben der  $^{13}\text{C}$ -MAS-Experimente wurden bei Rotationsfrequenzen von 4 kHz und 2 kHz in einem 7 mm Rotor vermessen. Der Induktionszerfall wurde über 240 bis 640 Scans akkumuliert, um ein Linienspektrum zu erhalten. Danach wurde das gemessene Spektrum Fourier-transformiert. Um eine vollständige Spin-Gitter-Relaxation zu ermöglichen, wurde zwischen den einzelnen Messungen eine Wartezeit von 180 s eingelegt. Bei den  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-Messungen wurde die Kreuzpolarisation zwischen dem  $^1\text{H}$ -Signal und dem  $^{13}\text{C}$ -Signal hergestellt. Dies erfolgte durch vollständige Polarisation der Protonen und durch die Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingung durch eine Kontaktzeit von 4 ms. Um ein vollständiges Linienspektrum zu erhalten, wurde der freie Induktionsabfall nach bis zu 9600 Scans akkumuliert. Das gemessene Spektrum wurde dann Fouriertransformiert. Eine Wartezeit von 5 s ermöglichte eine vollständige Spin-Gitter-Relaxation. Für C-H-Abstandsmessungen wurden verschiedene Entkopplungszeiten eingestellt.

#### **3.10 Circular dichroismus (CD)**

Mit Hilfe des Circular dichroismus (CD) kann die optische Aktivität asymmetrischer (chiraler) Moleküle in Lösung untersucht werden und zur Strukturaufklärung beitragen werden. Es wird dazu circular polarisiertes Licht eingesetzt, das sich im Gegensatz zu linear polarisiertem Licht nicht in einer Ebene (d.h. zweidimensional) fortbewegt, sondern als Spirale im Raum ausbreitet. Ein Betrachter, der direkt in die Lichtquelle schauen würde, sähe bei rechts-polarisiertem Licht einen elektrischen Vektor, der sich im Uhrzeigersinn dreht, während ein links-polarisierter Vektor gegen den Uhrzeigersinn rotiert. Beide Enantiomere eines chiralen Moleküls unterscheiden sich in ihrem Absorptionsverhalten bezüglich circular polarisierten Lichts stark. Die



### 3. Methoden

Absorption von rechts-circular polarisiertem Licht (AR) und links-circular polarisiertem Licht (AL) ist verschieden. Dieses unterschiedliche Absorptionsverhalten dient als Nachweis für Chiralität.

Die Differenz AL-AR ungleich Null wird als positiver oder negativer Cottoneneffekt beschrieben und das Vorhandensein eines solchen als Circular dichroismus bezeichnet. Der Wellenlängenbereich, in dem die CD-Banden negativ oder positiv aufgetragen werden ist identisch mit dem Wellenlängenbereich, in dem auch Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum auftreten. Bei nicht chiralen Molekülen oder racemischen Gemischen ist die Differenz AL-AR stets Null. Daher weisen diese Verbindungen keine optische Aktivität auf. Liegt hingegen ein Enantiomerenüberschuss vor, so werden Cottoneneffekte, die sich nicht zu Null addieren, im Spektrum beobachtet. Je größer die Konzentration eines Enantiomers gegenüber dem anderen ist, desto größer fällt der beobachtete Cottoneneffekt aus.

Das in dieser Arbeit gezeigte CD-Spektrum wurden an einem Jasco J-815 Spektropolarimeter aufgenommen.

#### **3.11 Oberflächenbestimmung BET**

Die Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) ist eine Methode zur Bestimmung der Größe von Oberflächen. Grundlage der Messung ist die Bestimmung der auf einem Feststoff adsorbierten Gasmenge bei einer konstanten Temperatur als Funktion des Drucks. Dabei wird in einem Areameter ein Inertgas, oft Stickstoff, über die Probe geleitet. An der Feststoffoberfläche physisorbiert dieses durch schwache Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte). Der Sättigungsdampfdruck wird nicht erreicht, so dass keine das Messergebnis verfälschende Kondensation des Gases eintritt. Durch anschließendes Aufheizen der Probe wird das adsorbierte Gas zum Teil wieder entfernt. Als Ergebnis erhält man eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme, die

### 3. Methoden

in bestimmten Druckbereichen eine Proportionalität zwischen freigesetztem Gas und Probenoberfläche zeigt. Die BET-Oberfläche wird in der Einheit  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  angegeben.

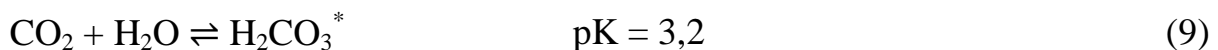
Die spezifische Oberfläche der Teilchen wurde durch das BET-Verfahren (Micromeritics Gemini 2360 Analyser) über die Stickstoff-Adsorption bestimmt. Die Proben wurden für die Adsorptionsuntersuchungen über Nacht bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  entgast (FlowPrep 060 Degasser).

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Calciumcarbonat

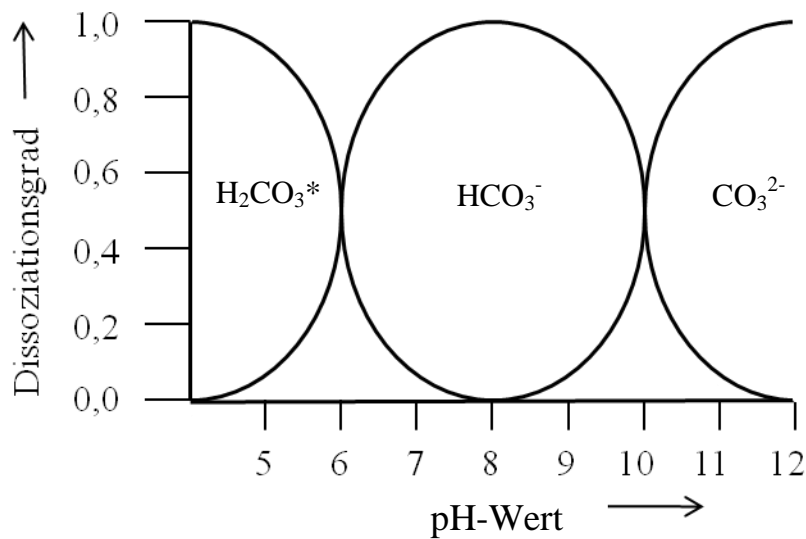
#### 4.1.1 Einführung in die Thematik

Die chemische Verbindung Calciumcarbonat ist als Feststoff ein Salz der Kohlensäure, die eine mittelstarke, zweiprotonige und aus Wasser nicht isolierbare Säure mit der Summenformel  $\text{H}_2\text{CO}_3$  darstellt. Sie besitzt zwei Dissoziationsstufen mit den  $\text{pK}_s$ -Werten 3,3 und 10,3. In wässrigen Lösungen steht sie mit hydratisiertem Kohlenstoffdioxid im Gleichgewicht.<sup>[65]</sup> Bei gelösten Carbonaten ist ein vom pH-Wert abhängiges Konzentrationsverhältnis vom Carbonat-Ion zum Hydrogencarbonat-Ion zu beobachten.



Der Anteil der gelösten Carbonatspezies ist abhängig vom pH-Wert der Lösung.  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  ist die Summe aus gelöstem  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und liegt bei niedrigen pH-Werten vor.  $\text{HCO}_3^-$  ist bei pH-Werten von 6 bis 10 vorhanden. Nur bei hohen pH-Werten liegt  $\text{CO}_3^{2-}$  vor (Abbildung 7).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung des Dissoziationsgleichgewichts von Kohlendioxid in verdünnter wässriger Lösung bei  $T = 25 \text{ °C}$ .

Calciumcarbonat ist in reinem Wasser kaum löslich ( $14 \text{ mg L}^{-1}$ ).<sup>[65]</sup> Bei Anwesenheit von gelöstem Kohlenstoffdioxid steigt die Löslichkeit jedoch auf mehr als das Hundertfache an. Auf diesem Effekt beruht die Verwitterung von Kalkgesteinen, wobei sich das leicht lösliche Calciumhydrogencarbonat  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  bildet. Aufgrund seiner Löslichkeit ist Calciumhydrogencarbonat ein Bestandteil der meisten natürlichen Gewässer, je nach Gesteinsart in unterschiedlichen Konzentrationen. Durch Säuren und saure Bestandteile der Luft (Salpetersäure und Schwefeldioxid) und durch Nitrifikation im Boden wird Calciumcarbonat gelöst. Durch den Entzug von Kohlensäure durch Temperaturerhöhung entsteht wiederum Calciumcarbonat. Im Gegensatz dazu sind die Hydrogencarbonate leichter löslich. Durch Zugabe von Säuren ist Calciumcarbonat unter Bildung von Kohlenstoffdioxid leicht zersetzbar. Bei Temperaturen oberhalb von  $700 \text{ °C}$  bildet sich aus Calciumcarbonat Calciumoxid unter Abgabe von  $\text{CO}_2$ .<sup>[66]</sup> Das  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ion mit einer delokalisierten  $\pi$ -Bindung ist trigonal-planar und verfügt über einen durchschnittlichen C-O-Bindungsabstand von  $130 \text{ pm}$ .<sup>[67]</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Calciumcarbonat kommt in den drei wasserfreien polymorphen Mineralen Aragonit, Calcit und Vaterit und den pseudopolymorphen Phasen Monohydrocalcit und Ikait vor. Die Polymorphie in den wasserfreien Mineralen lässt sich durch die mittlere Größe des Calciums und dessen mittleren Raumbedarf in den Gittertypen erklären.<sup>[68]</sup>

Der Monohydrocalcit ist die einfach hydratisierte Form des Calcits mit der Summenformel  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und kristallisiert trigonal. Es gehört nicht zu den klassischen gesteinsbildenden Mineralien und wird ursprünglich aus dem Hexahydrat des Calciumcarbonats, dem Ikait, gebildet. Innerhalb kurzer Zeit ist eine Umkristallisation zu Calcit zu beobachten. Natürlich kommt es meist in Kombinationen mit Calcit oder Aragonit im Kalksandstein vor.<sup>[69]</sup> Anhand geochemischer Daten konnte gezeigt werden, dass der Monohydrocalcit eine metastabile Phase bei der Umwandlung von Ikait zu Calcit ist.<sup>[70]</sup>

Der Ikait, dessen Name von seinem ersten Fundort, dem Ikka Fjord in Grönland abgeleitet ist, ist das Hexahydrat des Calciumcarbonats mit der Summenformel  $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und einem monoklinen Kristallsystem. Er bildet sich nur bei Temperaturen bis  $4^\circ\text{C}$  und wandelt sich oberhalb dieser Temperatur zu Calcit um.<sup>[71]</sup> Dieser Calcit ist dadurch gekennzeichnet, dass sich durch den Massenverlust der Dehydration Lücken und Hohlräume im Gestein bilden. 1865 wurde Ikait erstmalig synthetisch dargestellt. Dabei wird  $\text{CO}_2$  in eine  $\text{CaO}$ /Zucker-Lösung eingeleitet.<sup>[72]</sup> Eine frei von Additiven durchgeführte Möglichkeit zur Synthese von Ikait besteht darin,  $\text{CO}_2$  in mit Calciumhydroxid gesättigte wässrige Lösung einzuleiten und das nach Günther et al.<sup>[73]</sup> entstehende amorphe Calciumcarbonat bei  $-18^\circ\text{C}$  kristallisieren zu lassen.<sup>[74]</sup> Wird das Wasser kontinuierlich aus dem Ikait entfernt, so entsteht Monohydrocalcit.<sup>[75]</sup>

Neben diesen polymorphen und pseudopolymorphen Phasen des Calciumcarbonats ist noch eine amorphe Modifikation bekannt, das amorphe Calciumcarbonat (ACC). Dieses ist eine metastabile Phase, die keine

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Fernordnung besitzt und daher röntgenamorph ist. ACC besitzt von allen Calciumcarbonat-Modifikationen die größte Löslichkeit.<sup>[76, 77]</sup> In der Natur kommen zwei verschiedene Modifikationen vor. Das stabilere ACC verfügt über ca. ein Mol Wasser pro Mol  $\text{CaCO}_3$ , wobei das Wasser in der Koordinationssphäre des Calciums lokalisiert ist. Die instabilere Modifikation enthält wenig bis gar kein Wasser und ist in der Nahordnung strukturell mit Calcit vergleichbar.<sup>[78]</sup> Alle Calciumcarbonatphasen mit den zugehörigen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

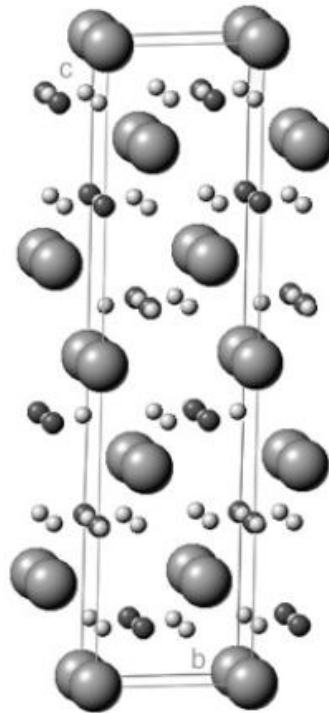
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 2:** Übersicht aller polymorphen und pseudopolymorphen Phasen von Calciumcarbonat <sup>[79-85]</sup>

<b>Eigenschaft</b>	<b>Aragonit</b>	<b>Calcit</b>	<b>Vaterit</b>	<b>MHC</b>	<b>Ikait</b>	<b>ACC</b>
Formel	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub> ·n H <sub>2</sub> O 0 < n < 1
Raumgruppe	<i>Pmcn</i> (62)	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> (167)	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i> (194)	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> (144)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	
Kristallsystem	orthorhombisch	Trigonal	hexagonal	trigonal	monoklin	
Gitterkonstanten / Å	<i>a</i> = 4,959 <i>b</i> = 7,964 <i>c</i> = 5,738	<i>a</i> = 4,991 <i>c</i> = 17,062 $\gamma$ = 120°	<i>a</i> = 4,130 <i>c</i> = 8,490 $\gamma$ = 120°	<i>a</i> = 10,5536 <i>c</i> = 7,5446 $\gamma$ = 120°	<i>a</i> = 8,792 <i>b</i> = 8,312 <i>c</i> = 11,021 $\beta$ = 110,53°	
Dichte / g cm <sup>-3</sup>	2,93	2,71	2,65	2,43	1,83	1,6
ICDD-Referenz	76-0606	83-0578	72-0506	83-1923	75-1733	
Stabilität (25°C, 1013 hPa)	Stabil bei <i>T</i> > 70 °C	Thermo- dynamisch stabil bei 25 °C	metastabil bei <i>T</i> < 10 °C	Wasserverlust bei <i>T</i> = 60- 80 °C	stabil bei <i>T</i> = 0-4 °C	
pK <sub>L</sub> (25°C) nach Plummer et al. <sup>[76, 77]</sup>	8.34	8.48	7.91	7.39	6.62	6.40

#### 4.1.1.1 Calcit

Die thermodynamisch stabilste Form des Calciumcarbonats bei 25 °C und 1013 hPa ist das Calcit.<sup>[86]</sup> Die Kristalle weisen meist eine rhomboedrische Morphologie<sup>[87]</sup> auf, können aber auch skalenoedrisch<sup>[88]</sup> oder plättchenförmig<sup>[89]</sup> vorkommen. Calcit kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Calcit ist aus einer alternierenden Abfolge der parallel zueinander angeordneten  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Schichten, die senkrecht zur  $c$ -Achse angeordnet sind, aufgebaut. In der Halit-Struktur werden dabei die Natrium- und Chloridionen durch Calcium- und Carbonationen ausgetauscht und die Elementarzelle entlang der dreizähligen Drehachse gestreckt. Dabei wird eine flächenzentrierte rhomboedrische Elementarzelle gebildet.<sup>[90]</sup> Die Elementarzelle ist in Abbildung 8 gezeigt.



**Abbildung 8:** Elementarzelle von Calcit, Calciumatome sind grau, Kohlenstoffatome schwarz und Sauerstoffatome hellgrau dargestellt.<sup>[91]</sup>

Es existieren außerdem noch weitere Calcitmodifikationen, die bei wesentlich drastischeren Bedingungen gebildet werden. Die Hochtemperaturmodifikation entsteht bei 985 °C bei Atmosphärendruck mit der Raumgruppe  $R3m$ .<sup>[92]</sup> Die Hochdruckmodifikationen mit den Bezeichnungen Calcit II bis Calcit V sind

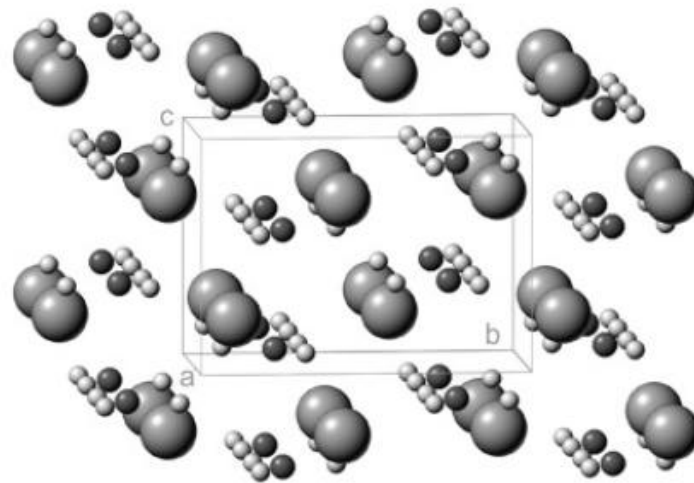


entsprechend zunehmendem Druck nummeriert. So bildet sich Calcit II bei 1,70 GPa und wandelt sich bei 2,15 GPa in Calcit III um, der bei Raumtemperatur bis 6,16 GPa stabil ist. Unter gleichem Druck wandelt sich Calcit III bei 345 °C in Aragonit um.<sup>[93]</sup> Natürlich kommt Calcit massiv, körnig, faserig oder einkristallin vor und ist als gesteinsbildendes Material eines der häufigsten Gesteine im Aufbau der Erdkruste. Es ist in Kalkstein, Marmor und Tropfsteinhöhlen zu finden.<sup>[94]</sup> Calcit entsteht häufig durch Biomineralisation, da es viele marine Organismen durch die Übersättigung des Meerwassers mit  $\text{CaCO}_3$  leicht bilden können.<sup>[5, 95]</sup>

### 4.1.1.2 Aragonit

Aragonit, abgeleitet vom bedeutendsten Vorkommen des Minerals in Aragonien, ist eine unter Normalbedingungen metastabile Phase des Calciumcarbonats. Es kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pmcn*.<sup>[96, 97]</sup> In dieser Struktur befinden sich die Calciumionen nahe den Positionen einer hexagonal dichtesten Packung, die durch Stauchung entlang der sechszähligen Achse verzerrt wird. Die so gebildeten Schichten von Calciumionen stehen parallel zur Ebene (001). So wird eine pseudohexagonale Struktur erzeugt. Im Aragonit sind die Carbonationen um 30° nach rechts oder links verdreht und befinden sich nicht zentral zwischen den Schichten der Calciumionen. Daraus resultiert, dass jedes Sauerstoffatom von drei Calciumionen umgeben ist. Die Anordnung der Carbonationen erniedrigt daher die Symmetrie der Struktur von hexagonal zu orthorhombisch (Abbildung 9).<sup>[98]</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



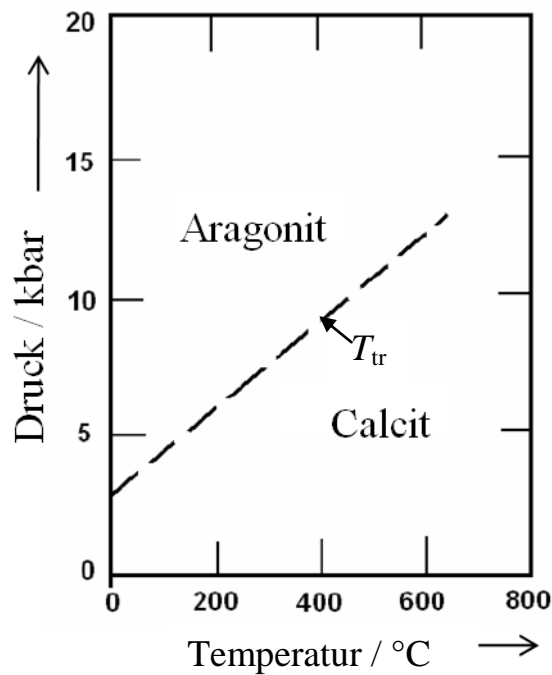
**Abbildung 9:** Elementarzelle von Aragonit, Calciumatome sind grau, Kohlenstoffatome schwarz und Sauerstoffatome hellgrau dargestellt.<sup>[91]</sup>

Bei Normalbedingungen wandelt sich Aragonit sehr langsam in die thermodynamisch stabilste Form Calcit um. Bei hohen Drücken oder Temperaturen oberhalb 70 °C ist es jedoch die stabilste Modifikation. Geologisch ist Aragonit nicht so oft vertreten wie Calcit. Eine Ausnahme bildet der Aragonitmarmor.<sup>[99]</sup>

Trockener Aragonit ist bei Raumtemperatur stabil. In Lösung wandelt er sich sehr langsam in Calcit um, wobei verschiedene Morphologien in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen entstehen können. In Anwesenheit von Wasser bilden sich rhomboedrische Kristalle, während bei lösemittelfreiem Erhitzen der Calcit weiterhin die nadelförmige Morphologie des Aragonits aufweist.<sup>[100]</sup> Eine Synthese von Vaterit und anschließendem Erhitzen in destilliertem Wasser führt innerhalb von eineinhalb Stunden zu Aragonit. Bei Raumtemperatur benötigt diese Umwandlung 30 Tage und ist in beiden Fällen irreversibel.<sup>[101]</sup> Vaterit wandelt sich bei 0 °C in Wasser innerhalb von 10 Minuten in Calcit um.<sup>[100]</sup> Beide Umwandlungen sind irreversibel und eine Umwandlung von Aragonit in Calcit kann unter diesen Bedingungen nicht erfolgen.<sup>[101]</sup> Geologisch gewonnener Aragonit wandelt sich im Gegensatz zu synthetisch hergestelltem Aragonit bei wesentlich höheren Temperaturen in Calcit um. Die Phasenlage

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

von Aragonit und Calcit in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ist in Abbildung 10 gezeigt. Die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur  $T_{tr}$  der Umwandlung von Aragonit zu Calcit liegt bei  $455 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die molare Phasenumwandlungsenthalpie  $\Delta_{tr}H$  beträgt dort  $+403 \pm 8 \text{ J mol}^{-1}$ , somit ist die Reaktion schwach endotherm.<sup>[102]</sup>



**Abbildung 10:** Druck-Temperatur-Phasendiagramm von Calciumcarbonat<sup>[103]</sup>

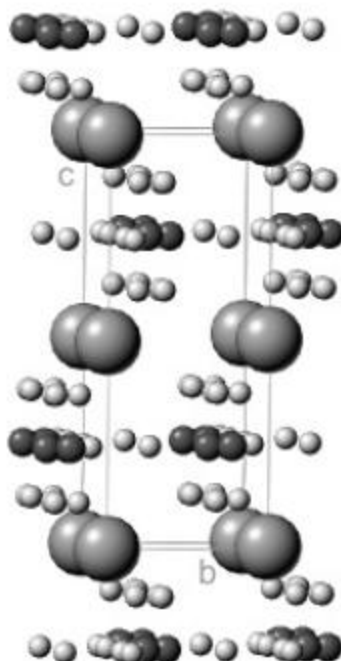
Natürlich kommt Aragonit z.B. in Perlmutter<sup>[104]</sup> und im Mantel der Steinkoralle vor. In Thermalquellen bildet er sich hydrothermal oder bei der Reorganisation gelöster Gesteine. Er kann aber auch durch Sinterung im Umfeld heißer Quellen auskristallisieren.<sup>[105]</sup>

##### 4.1.1.3 Vaterit

Vaterit ist eine thermodynamisch instabile Phase des Calciumcarbonats, die nur metastabil unterhalb von  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  existiert.<sup>[106, 107]</sup> Vaterit kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ . Dabei bilden acht Sauerstoffatome die erste Koordinationssphäre des Calciums, wobei sechs einen

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Abstand von ca. 2,4 Å zum Calcium haben und zwei mit 2,9 Å etwas weiter entfernt sind.<sup>[108]</sup> Die Elementarzelle ist in Abbildung 11 gezeigt.



**Abbildung 11:** Elementarzelle von Vaterit, Calciumatome sind grau, Kohlenstoffatome schwarz und Sauerstoffatome hellgrau dargestellt.<sup>[91]</sup>

Trocken ist Vaterit über einen längeren Zeitraum stabil, wandelt sich in Gegenwart von Wasser jedoch schnell in Calcit um. Eine Fällung von Vaterit in wässrigen Lösungen ist daher stets zeit- und temperaturkontrolliert durchzuführen. Sakar et al. und Nebel et al. konnten jedoch zeigen, dass unter bestimmten Bedingungen die Synthese möglich ist.<sup>[32, 101]</sup>

Die Phasenumwandlungstemperatur  $T_{tr}$  zu Calcit ist von den Synthesebedingungen abhängig und liegt bei 320-460 °C. Die entsprechende Phasenumwandlungsenthalpie ist  $-3,1 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Daher ist diese Umwandlung exotherm.<sup>[102]</sup>

Natürlich kommt Vaterit viel seltener als die beiden anderen wasserfreien Polymorphe vor. Geologisch bildet es sich hydrothermal bei niedrigen Temperaturen in Tiefseespalten und mineralreichen Süßwasserquellen.<sup>[109]</sup> Als Precursor dient es in der Biomineralisation zur Bildung von Aragonit und

Calcit<sup>[110]</sup> und kommt in lebenden Organismen als Teil von Gallensteinen und in Gehörsteinchen des Silberlachs vor.<sup>[111]</sup>

### 4.1.1.4 Amorphes Calciumcarbonat (ACC)

Amorphes Calciumcarbonat (ACC) bildet sich nach der Ostwaldschen Stufenregel bei der Kristallisation von Calciumcarbonat als instabilste Form zuerst und wandelt sich dann je nach Reaktionsbedingungen in eine der anderen Modifikationen um. Alle Calciumcarbonate, die sich gegenüber polarisiertem Licht isotrop verhalten und nicht in der Lage sind, Röntgen- oder Elektronenstrahlen zu beugen, werden als amorph und somit als ACC bezeichnet.<sup>[112]</sup>

Zur Synthese von amorphem Calciumcarbonat wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Strategien entwickelt. Johnston et al. konnten als erste ACC *in vitro* aus Mischungen hochkonzentrierter Lösungen von Natriumcarbonat und Calciumchlorid ausfällen.<sup>[113]</sup> Diesem Ansatz folgend hat sich die rasche Vermischung beider Komponenten bei möglichst niedrigen Temperaturen sowie eine zügige Filtration und Trocknung, oft unterstützt durch die Zugabe von Aceton, bewährt.<sup>[114]</sup> Ein anderer Ansatz ist die Fällung von ACC mit CO<sub>2</sub> aus gesättigten Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösungen. Es entsteht zunächst ein amorphes Material, das innerhalb weniger Minuten weiter zu Calcit oder Vaterit kristallisiert.<sup>[115, 116]</sup>

Eine Isolierung des gefällten ACC gelang bei dieser Methode erstmals Günther et al. unter Leitfähigkeitskontrolle.<sup>[73]</sup> Magnesiumionen haben die Eigenschaft, Calciumcarbonat an der Kristallisation zu hindern.<sup>[23]</sup> Dabei stabilisiert Magnesium das amorphe Calciumcarbonat.<sup>[117]</sup> Sie werden an den Gitterpositionen der Calciumionen in das Kristallgitter eingebaut. Das so entstehende Mg-ACC ist vergleichbar mit ACC und hat daher ebenfalls eine röntgenamorphe Struktur ohne Fernordnung.<sup>[118]</sup> Mg-ACC bildet daher die Precursorphase für Mg-Calcit und Dolomit.<sup>[119]</sup> Organische Moleküle haben ebenfalls die Fähigkeit, ACC zu stabilisieren. So können Hydroxyaminosäuren,<sup>[120]</sup> Betacyclodextrine<sup>[121]</sup> und Ethanol<sup>[122]</sup> die amorphe

Modifikation stabilisieren. Ebenfalls vorteilhaft zur Stabilisierung von ACC ist ein stark alkalischer pH-Wert der Lösung.<sup>[123]</sup> Untersuchungen zu den Umwandlungsmechanismen bei der Transformation von ACC zu Aragonit, Calcit und Vaterit basieren in Anwesenheit von Wasser auf einem Lösungs-Rekristallisations-Prozess oder bei hohen Temperaturen auf einer Festkörperreaktion.<sup>[119, 124, 125]</sup> Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist dabei jedoch schwer zu kontrollieren, da die Umwandlung nicht nur thermodynamisch bevorzugt wird, sondern ebenfalls kinetisch begünstigt ist.<sup>[126]</sup>

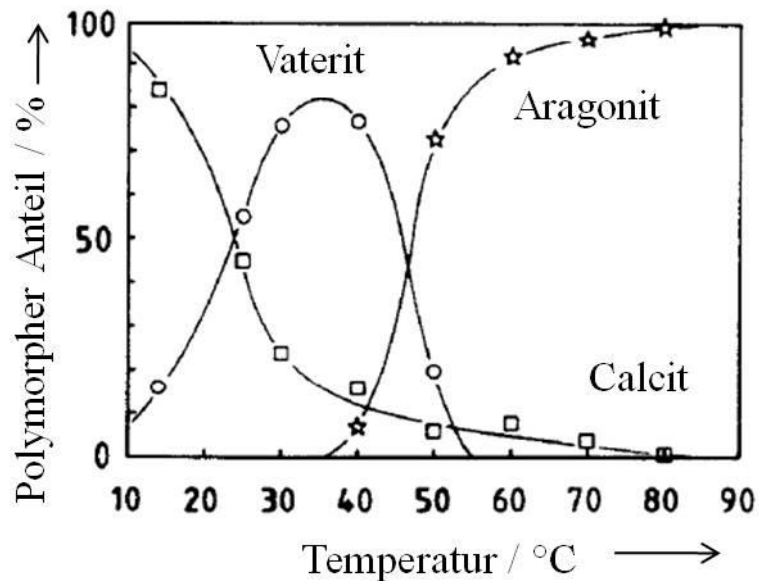
##### **4.1.1.5 Kristallisation von Calciumcarbonat**

Für die Kristallisation von Calciumcarbonat gibt es zahlreiche Möglichkeiten. Industriell wird Calciumcarbonat oft aus gesättigten wässrigen Lösungen von Calciumhydroxid, der sogenannten Kalkmilch, durch Einleiten von CO<sub>2</sub> gefällt. Je nach gewünschtem polymorphen Charakter und Eigenschaften werden unterschiedliche Bedingungen gewählt.<sup>[127]</sup>

In wässrigen Systemen wird Calciumcarbonat aus Alkalimetallcarbonaten und Calciumchlorid gefällt, wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Die Art der Alkalimetallkationen hat dabei keinen Einfluss auf das entstehende Produkt.<sup>[128]</sup> Durch Variation der Fällungsparameter können unterschiedliche Modifikationen und Morphologien erzeugt werden.<sup>[129]</sup> Die Fällung verläuft in drei Teilschritten. Zunächst bildet sich amorphes Calciumcarbonat als Precursorphase,<sup>[130-132]</sup> die sich später aufgrund ihrer metastabilen Eigenschaft nach der Ostwaldschen Stufenregel<sup>[133]</sup> in Vaterit umwandelt.<sup>[134]</sup> Dieser ist selbst metastabil und wandelt sich je nach Reaktionsbedingungen in Aragonit<sup>[106, 135]</sup> und Calcit<sup>[136-138]</sup> um. Aragonit kann sich ebenfalls weiter zu Calcit umwandeln, ein Vorgang, der aber erheblichen Energieeintrag erfordert.<sup>[139]</sup> Unter bestimmten Bedingungen kann auch zunächst Calcit als stabilste Phase gebildet werden. In Abbildung 12 ist der Anteil der polymorphen wasserfreien Calciumcarbonatphasen in einem frühen Stadium der Kristallisation unter identischen Bedingungen bei einer Ionenstärke von  $I = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  als Funktion

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

der Temperatur gezeigt. Bei niedrigen Temperaturen ( $T < 20\text{ °C}$ ) ist Vaterit die vorherrschende Spezies, zwischen  $20\text{ °C}$  und  $60\text{ °C}$  wird zunehmend Calcit gebildet. Bei höheren Temperaturen über  $60\text{ °C}$  liegt vermehrt Aragonit vor.<sup>[136]</sup>

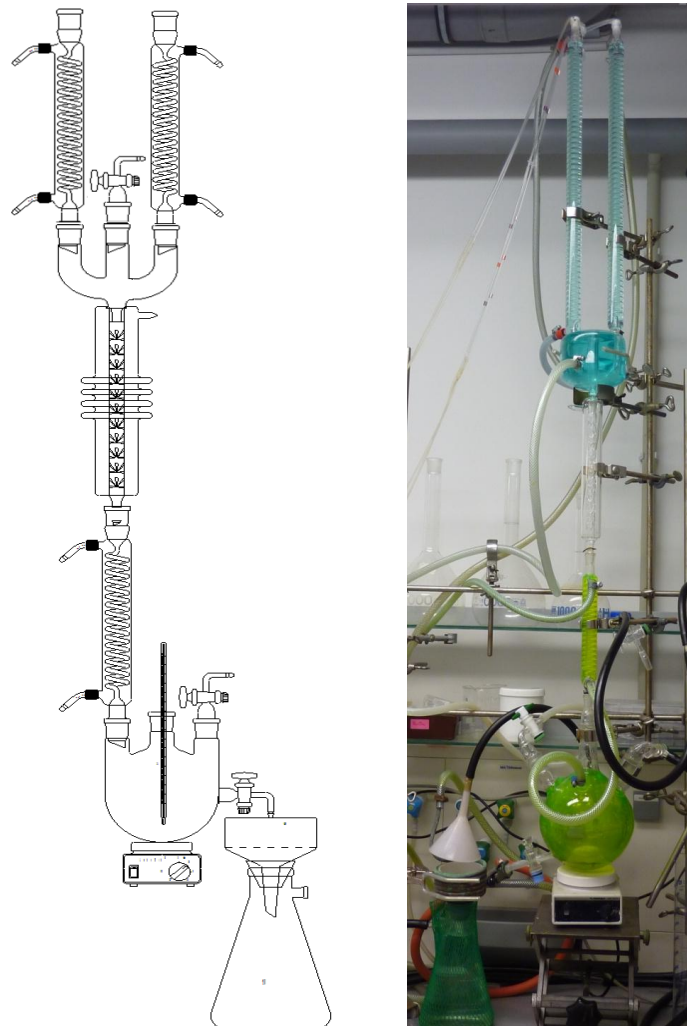


**Abbildung 12:** Anteil der polymorphen wasserfreien Calciumcarbonatphasen an der Gesamtmenge des gefällten Calciumcarbonats bei einer Ionenstärke von  $I = 0,2\text{ mol L}^{-1}$  in einer frühen metastabilen Kristallisationsphase als Funktion der Temperatur.<sup>[136]</sup>

## 4.1.2 Synthese und Charakterisierung der wasserfreien Calciumcarbonatphasen im modularen Kristallisationsreaktor

### 4.1.2.1 Synthese von Aragonit und Vaterit

Die kontinuierliche Fällung erfolgte aus wässrigen Lösungen von Calciumchlorid und Natriumcarbonat. Für spätere Analysen wurden die Calciumcarbonate mit 10 %  $^{13}\text{C}$  durch die Verwendung von 10 %  $^{13}\text{C}$ -dotiertem Kaliumcarbonat versetzt. Weitere Synthesebedingungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Der temperaturkontrollierte modulare Kristallisationsreaktor<sup>[32]</sup> ist in Abbildung 13 gezeigt und besteht aus doppelwandigen Glasgeräten.



**Abbildung 13:** Schematische Zeichnung und Foto des modularen Kristallisationsreaktors für die Synthese von Aragonit und Vaterit.



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die vortemperierten Lösungen werden mittels einer Peristaltikpumpe in die zwei entsprechend temperierten oberen Schlangenkühler gepumpt, die eine Anpassung der Lösungen an die eingestellte Temperatur gewährleisten. In dem doppelwandigen Dreihalsaufsatz werden die beiden Eduktlösungen über die beiden äußeren Zugänge vereinigt und in der Vigreuxkolonne durch dort auftretende turbulente Strömungen vermischt. In einem weiteren temperierten kürzeren Schlangenkühler kristallisiert das Calciumcarbonat und fließt als Dispersion in einen 1,0 L doppelwandigen Dreihalskolben mit Hahn, der die Dispersion durch Rührung homogenisiert und eine Einstellung verschiedener Verweilzeiten erlaubt. Die Verweilzeit der Dispersion im Rührreaktor beträgt bei voll geöffnetem Hahn fünf Sekunden. Die Calciumcarbonatdispersion wird sofort in einem temperaturkontrollierten Büchnertrichter mit einer Membranpumpe abgesaugt. Der Rückstand im Filter wird mit Aceton gewaschen, um eine weitere Kristallisation zu unterbinden und um Lösungsreste zu entfernen sowie den Trocknungsprozess zu begünstigen. Das entstandene Calciumcarbonat wird bei 70 °C im Trockenschrank einen Tag lang getrocknet.

**Tabelle 3:** Synthesebedingungen für die Fällung von Vaterit und Aragonit.

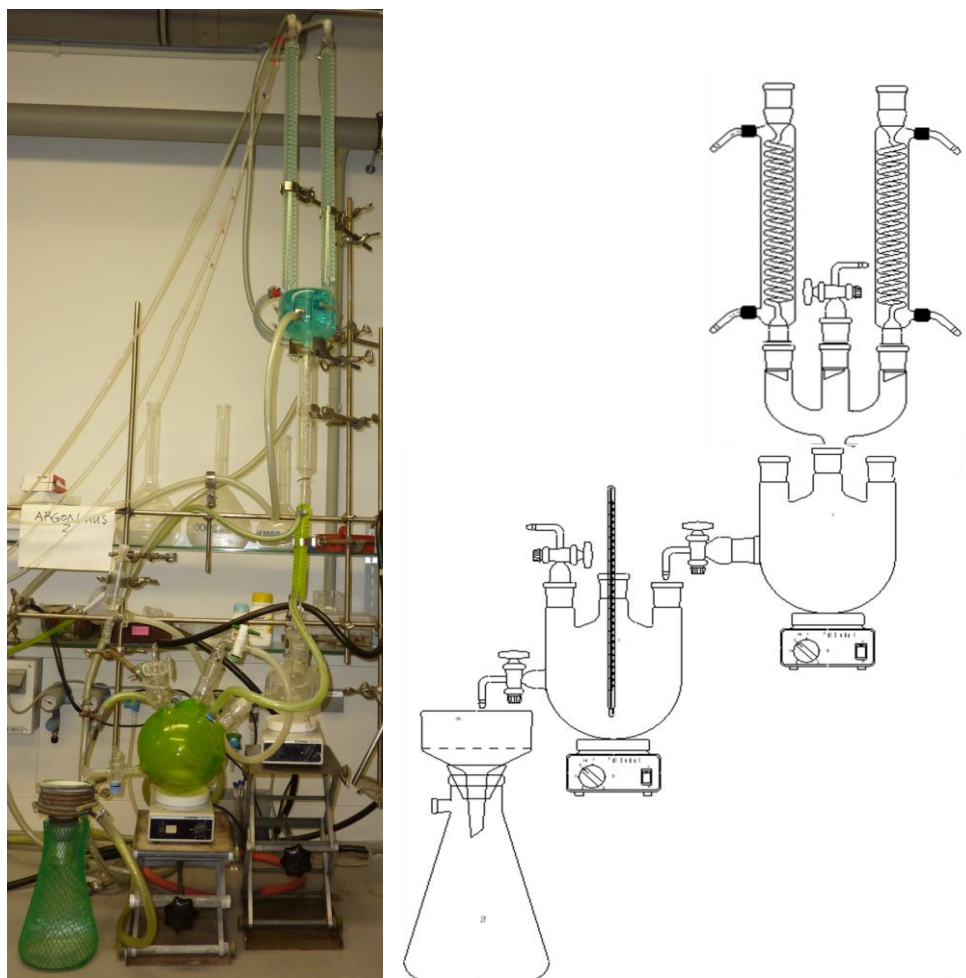
Synthesebedingungen	Aragonit	Vaterit
CaCl <sub>2</sub> (aq) / mol L <sup>-1</sup>	0,1	2,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq) / mol L <sup>-1</sup>	0,1	0,05
$v$ (CaCl <sub>2</sub> ) / mL min <sup>-1</sup>	104	104
$v$ (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) / mL min <sup>-1</sup>	104	104
Temperatur / °C	80	1
Filter	Blauband	Schwarzband
pH (CaCl <sub>2</sub> (aq))	3,8	3,0
pH (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq))	11,6	11,5
pH (CaCO <sub>3</sub> -Dispersion)	11,0	8,4

Im Gegensatz zu der von Nebel berichteten Beobachtung, dass ein Unterschied im Kristallisationsprozess von der Symmetrie des verwendeten Zweihalsaufsatzes auftritt,<sup>[140]</sup> konnte im Rahmen dieser Arbeit kein Unterschied zwischen schrägem und geradem Zufluss der Eduktlösungen im Y-Stück festgestellt werden. Um den modularen Charakter der Anlage auszubauen und eine Fällung unter verschiedenen Atmosphären zu ermöglichen, wurde stets der in Abbildung 13 gezeigte Dreihalsaufsatz verwendet.

### 4.1.2.2 Synthese von Calcit

Für die Synthese des Calcits musste der Aufbau des Kristallisationsreaktors angepasst werden, was durch den modularen Charakter vereinfacht wurde. In Abbildung 14 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Der Umbau des Kristallisationsreaktors war notwendig, da Calcit als thermodynamisch stabilstes Produkt gemäß der Ostwaldschen Stufenregel<sup>[133]</sup> erst nach viel längeren Reaktionszeiten phasenrein kristallisiert, als Vaterit und Aragonit dies tun.<sup>[141]</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 14:** Schematische Zeichnung und Foto des modularen Kristallisationsreaktors für die Synthese von Calcit.

Die Vigreuxkolonne und der untere Schlangenkühler in Abbildung 13 werden durch einen weiteren doppelwandigen Rührreaktor mit einem Volumen von 1,0 L ersetzt. Die Eduktlösungen fließen temperiert in dem Dreihalsaufsatz zusammen und werden im ersten Rührreaktor vereinigt. Dort wird die Dispersion zunächst bei geschlossenem Hahn gesammelt, bis der Reaktor etwa zur Hälfte gefüllt ist. Dann wird ein Gleichgewicht zwischen zugepumpter und ablaufender Dispersion im ersten Kessel eingestellt. Der zweite Kolben füllt sich zunächst bei geschlossenem Hahn zur Hälfte. Es wird ebenfalls ein Gleichgewicht aus zuströmender und ablaufender Dispersion eingestellt. Die Verweilzeit der Dispersion in der Anlage beträgt 5,5 Stunden. Der entstandene

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Calcit wird in einem temperierbaren Büchnertrichter abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und bei 70 °C einen Tag im Trockenschrank getrocknet.

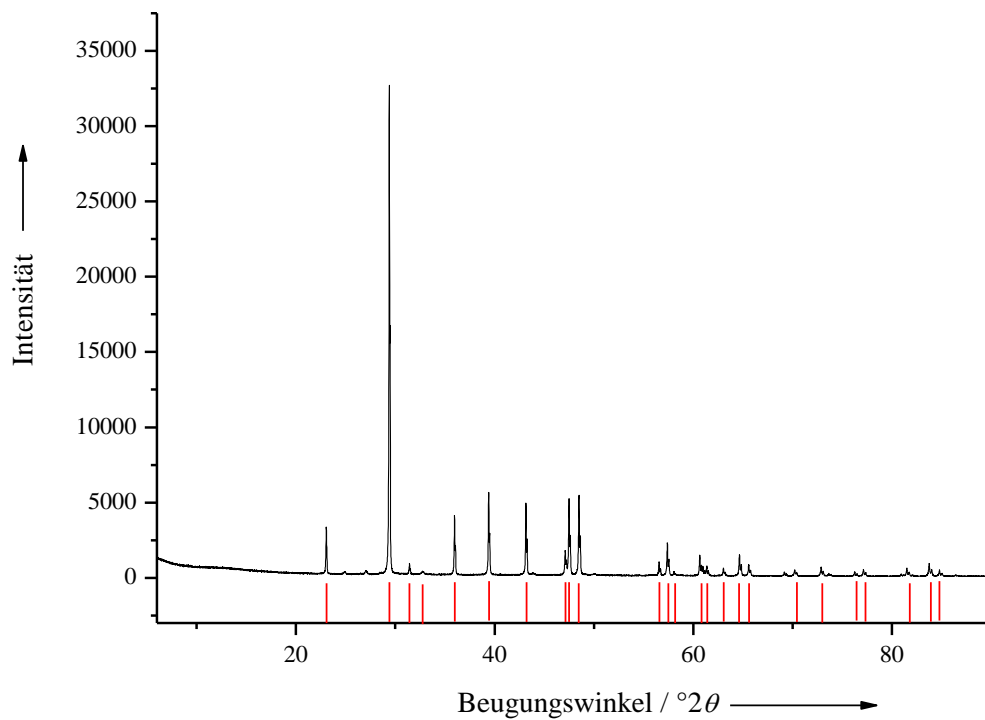
**Tabelle 4:** Synthesebedingungen für die Fällung von Calcit im modularen Kristallisationsreaktor.

<b>Synthesebedingungen</b>	<b>Calcit</b>
CaCl <sub>2</sub> (aq) / mol L <sup>-1</sup>	2,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq) / mol L <sup>-1</sup>	0,05
v (CaCl <sub>2</sub> ) / mL min <sup>-1</sup>	5
v (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) / mL min <sup>-1</sup>	5
Temperatur / °C	40
Filter	Blauband
pH (CaCl <sub>2</sub> (aq))	3,1
pH (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq))	11,2
pH (CaCO <sub>3</sub> -Dispersion)	8,5

#### 4.1.2.4 Charakterisierung von Calcit, Aragonit und Vaterit

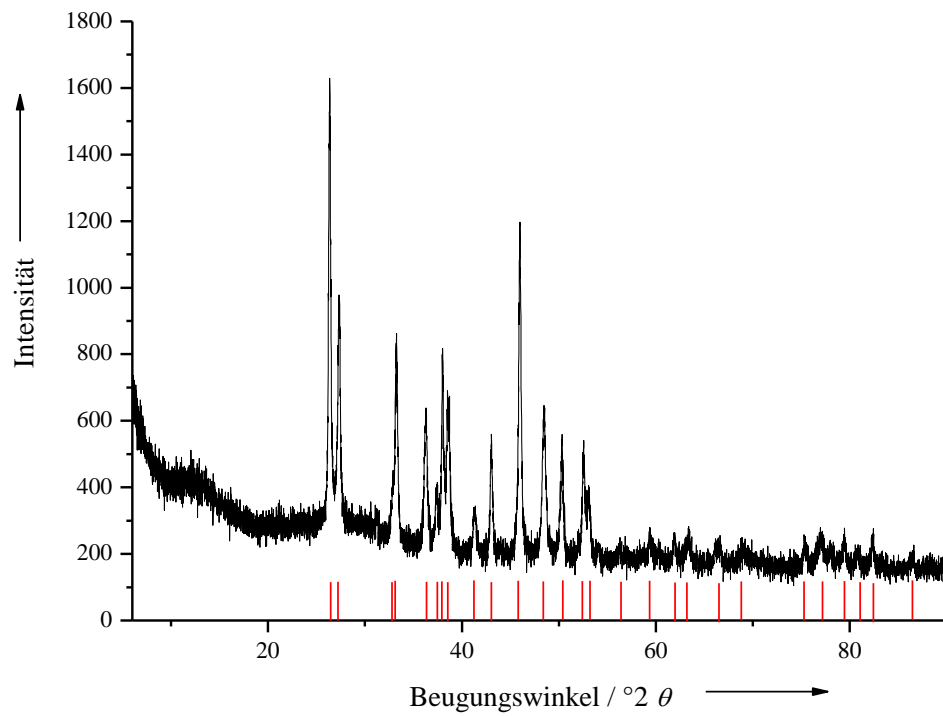
Die Proben werden mittels Pulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit untersucht und mit Hilfe der Elektronenmikroskopie wird die Morphologie und Größe der Partikel bestimmt. IR-Spektren und Elementaranalysen geben Aufschluss über die Zusammensetzung und zeigen den Wassergehalt an.

Die Pulverdiffraktogramme der drei wasserfreien Polymorphe sind in Abbildung 15 bis 17 dargestellt.

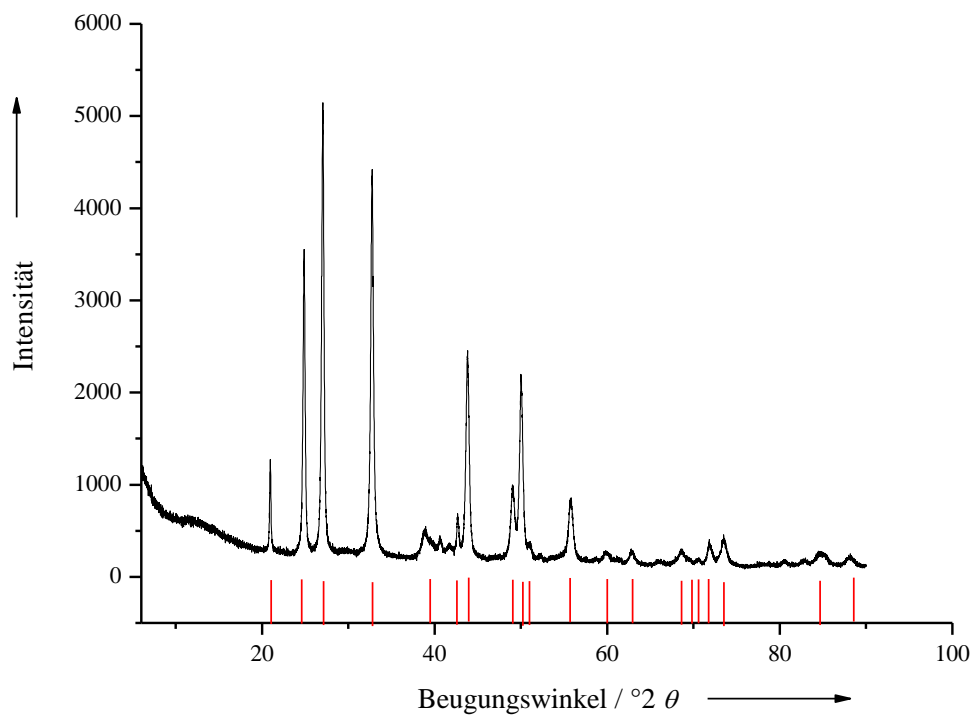


**Abbildung 15:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem Calcit. Die Referenzreflexlagen sind rot markiert.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 16:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem Aragonit. Die Referenzreflexlagen sind rot markiert.

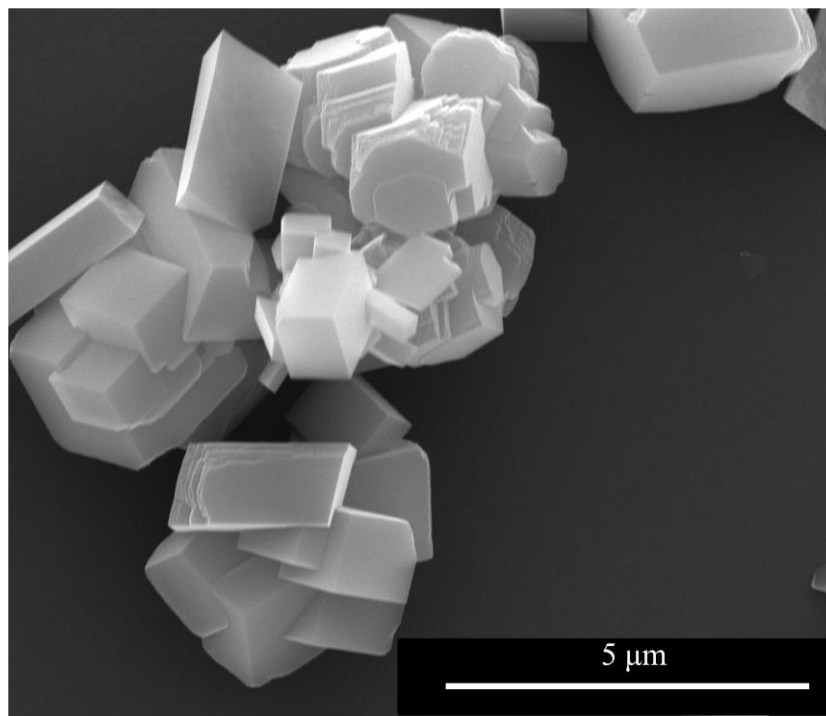


**Abbildung 17:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem Vaterit. Die Referenzreflexlagen sind rot markiert.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

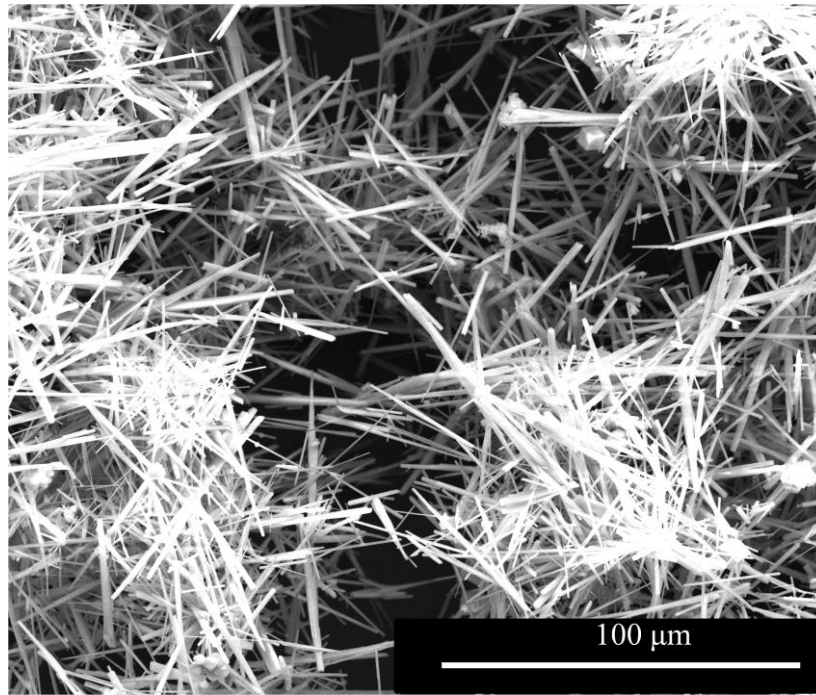
Es ist deutlich zu erkennen, dass die drei polymorphen Phasen Aragonit, Calcit und Vaterit phasenrein vorliegen. Es werden keine weiteren Phasen in den Proben gefunden. Die Diffraktogramme der drei wasserfreien Polymorphe werden mit Referenzdaten aus der ICDD-Datenbank verglichen. Der Aragonit stimmt mit dem Eintrag #76-0606, der Calcit mit #83-0577 und der Vaterit mit #72-0506 überein.

Die aufgenommenen REM-Bilder (Abbildung 18-20) zeigen die Morphologie und Größe der Partikel.

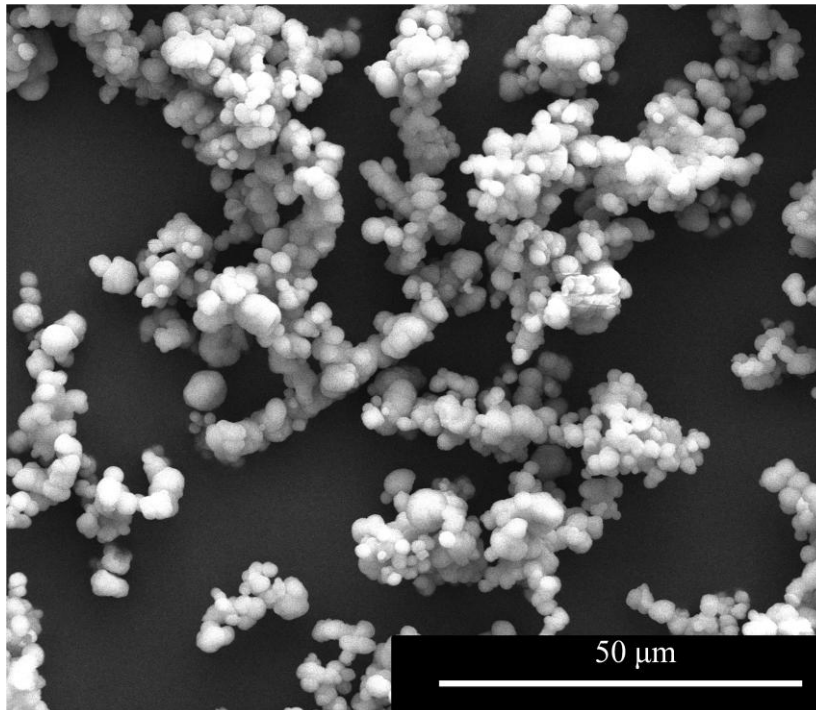


**Abbildung 18:** REM-Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem Calcit.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 19:** REM-Aufnahme von <sup>13</sup>C-dotiertem Aragonit.



**Abbildung 20:** REM-Aufnahme von <sup>13</sup>C-dotiertem Vaterit.

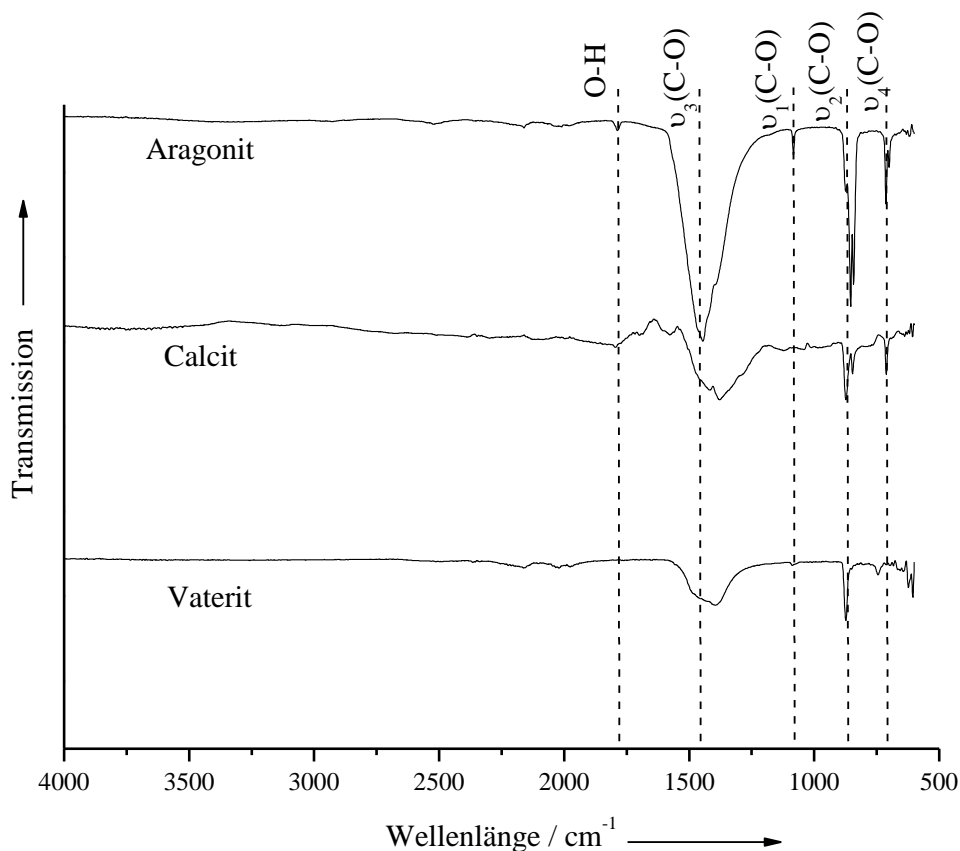
Die REM-Aufnahmen zeigen die typischen Morphologien der Calciumcarbonatphasen. Calcit liegt rhomboederförmig mit einer Kantenlänge von 1-5 μm vor. Aragonit zeigt charakteristische Nadeln von über 100 μm



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Länge und ca. 150 nm Durchmesser, und Vaterit besitzt eine kugelförmige Morphologie aus Aggregaten mit einem Durchmesser von 2  $\mu\text{m}$ , die aus sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von 200 nm aufgebaut sind.

Infrarotspektren der drei Calciumcarbonate sind in Abbildung 21 gezeigt.



**Abbildung 21:** IR-Spektren der drei im modularen Kristallisationsreaktor synthetisierten wasserfreien Polymorphe des mit  $^{13}\text{C}$ -dotierten Calciumcarbonats.

Die IR-Spektren wurden mit in der Literatur beschriebenen Spektren phasenreiner Calciumcarbonate verglichen.<sup>[142]</sup> Die gemessenen Spektren der drei Phasen stimmen mit diesen Referenzspektren gut überein. Auch die Infrarot-Spektren zeigen somit die Phasenreinheit der drei polymorphen Calciumcarbonatphasen an. Die symmetrische C-O Streckschwingung ( $\nu_1$ -Bande) ist im Calcit verboten und tritt daher dort, ebenso wie beim Vaterit, nicht auf. Beim Aragonit ist sie etwas stärker ausgeprägt. Dort ist auch die  $\nu_3$ -Bande etwas zu höheren Wellenzahlen verschoben, was aber ebenfalls der Literatur

entspricht.<sup>[142]</sup> Calcit ist wasserfrei, Aragonit und Vaterit zeigen nur minimale OH-Valenzschwingungen. Diese Ergebnisse werden durch die elementaranalytischen Daten aus Tabelle 5 bestätigt.

**Tabelle 5:** Elementaranalytische Ergebnisse aller wasserfreien Polymorphe des Calciumcarbonats sowie theoretische Werte von CaCO<sub>3</sub>.

CaCO <sub>3</sub>	Gefunden Ca / %	Gefunden C / %	Gefunden O / %	Gefunden H / %
Aragonit	38,90±0,52	12,10±0,01	48,80±0,10	0,14±0,01
Calcit	40,60±0,30	12,16±0,02	48,10±0,23	0,0
Vaterit	39,63±0,36	11,72±0,01	47,10±0,25	0,14±0
Theorie	40,04	12,10	47,95	-

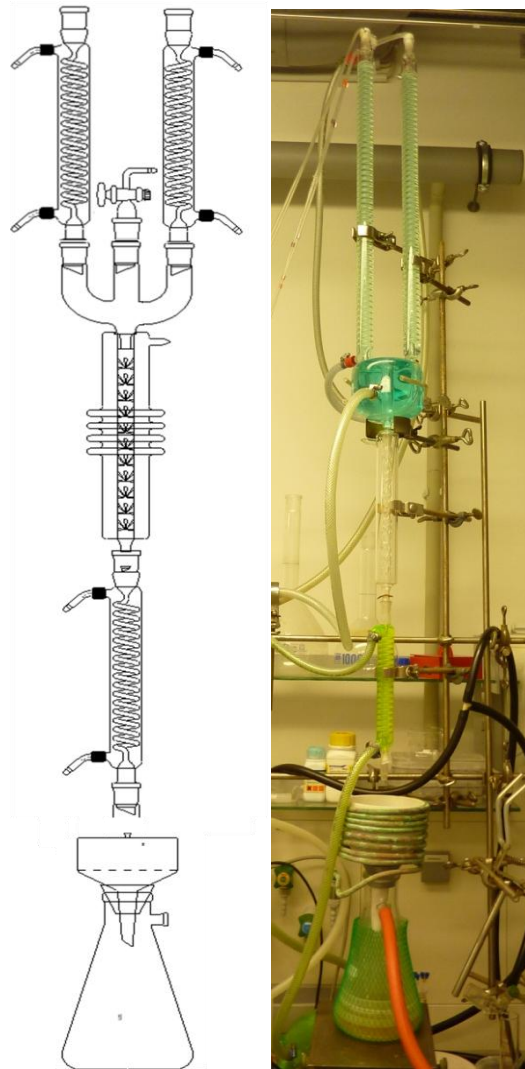
### 4.1.3 Synthese und Charakterisierung von amorphem Calciumcarbonat und Mg-ACC unter Verwendung eines modularen Kristallisationsreaktors

#### 4.1.3.1 Synthese von amorphem Calciumcarbonat

Mit Hilfe eines modularen Kristallisationsreaktors konnten bisher nur die wasserfreien polymorphen Phasen des Calciumcarbonats gefällt werden. Dabei konnten die Calciumcarbonate wie bereits gezeigt ohne Zugabe von Additiven phasenrein kristallisiert werden. Die Fällung erfolgte im Gegensatz zu herkömmlichen Rührreaktoren kontinuierlich.

Amorphes Calciumcarbonat (ACC) wurde bisher entweder aus Calciumhydroxid unter CO<sub>2</sub>-Einleitung<sup>[73]</sup> oder durch die Zugabe von Aceton direkt nach der Keimbildung aus Lösungen mit Calcium- und Carbonationen synthetisiert.<sup>[114]</sup> Eine phasenreine kontinuierliche Fällung mit Hilfe des modularen Kristallisationsreaktors konnte nun hier realisiert werden. Es wird 10 % <sup>13</sup>C-dotiertes Carbonat eingesetzt, um später weitere Analysen durchführen zu können. Der Aufbau unterscheidet sich kaum von den bisher gezeigten

Modifikationen für die Kristallisation von Aragonit, Calcit und Vaterit und ist in Abbildung 22 gezeigt.



**Abbildung 22:** Schematische Zeichnung und Foto des modularen Kristallisationsreaktors für die Synthese von amorphem Calciumcarbonat.

Die Calciumcarbonatdispersion passiert direkt nach dem Mischen der beiden Eduktlösungen im Dreihalsaufsatz die Vigreux-Kolonne und den Schlangenkühler. Anstelle eines Rührreaktors wird die Dispersion direkt in den temperierbaren Büchnertrichter geleitet, in den ebenfalls ein Schlauch für die Zugabe von Aceton mündet. Das Aceton gelangt ebenfalls mit einer Peristaltikpumpe in die Anlage.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

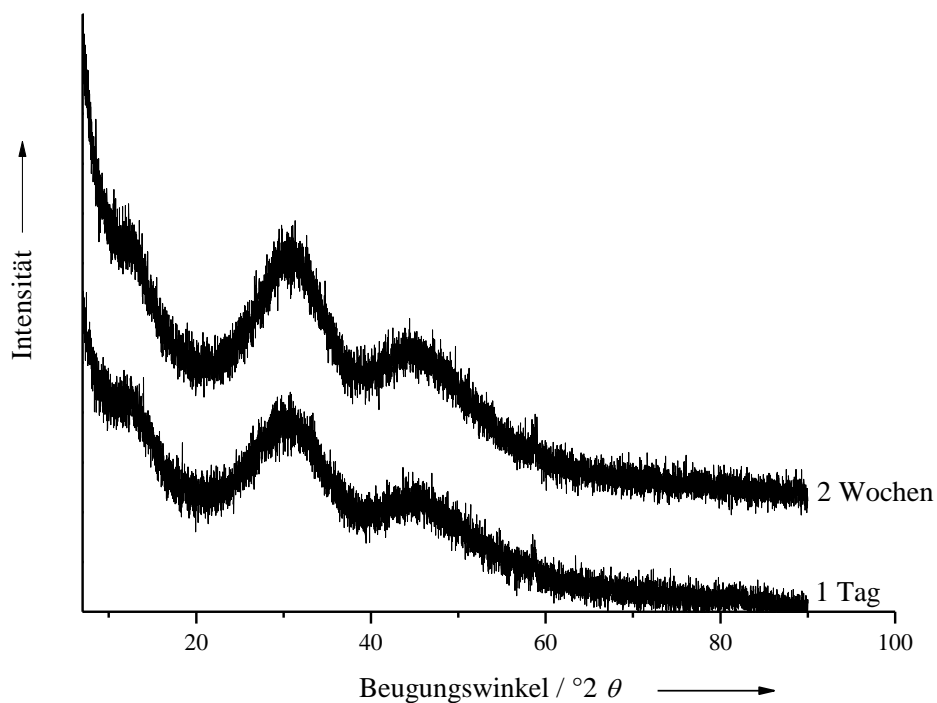
Die Kristallisation von Calciumcarbonat aus wässriger Lösung erfolgt in drei Schritten. Als erstes wird amorphes Calciumcarbonat als Precursorphase gebildet. Dieser Zustand ist jedoch metastabil, so dass sich das ACC nach der Ostwaldschen Stufenregel<sup>[133]</sup> sehr schnell in Vaterit umwandelt. Es ist bekannt, dass Aceton die Kristallisation inhibieren kann.<sup>[114]</sup> Die Zugabe großer Mengen 4 °C kalten Acetons direkt nach dem Zusammengeben beider Eduktlösungen im Büchnertrichter verhinderte die Kristallisation von Vaterit und beschleunigte zudem den Trocknungsprozess. Im Anschluss wurde das ACC 24 h bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet. Tabelle 6 zeigt die Reaktionsbedingungen.

**Tabelle 6:** Synthesebedingung für die Fällung von ACC im modularen Kristallisationsreaktor.

<b>Synthesebedingungen</b>	<b>ACC</b>
CaCl <sub>2</sub> (aq) / mol L <sup>-1</sup>	0,1
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq) / mol L <sup>-1</sup>	0,1
$v$ (CaCl <sub>2</sub> ) / mL min <sup>-1</sup>	104
$v$ (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) / mL min <sup>-1</sup>	104
$v$ (Aceton) / mL min <sup>-1</sup>	104
Temperatur / °C	1,0
Filter	Blauband
pH (CaCl <sub>2</sub> (aq))	3,5
pH (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq))	11,4
pH (CaCO <sub>3</sub> -Dispersion)	10,9

#### 4.1.3.2 Charakterisierung des amorphen Calciumcarbonats

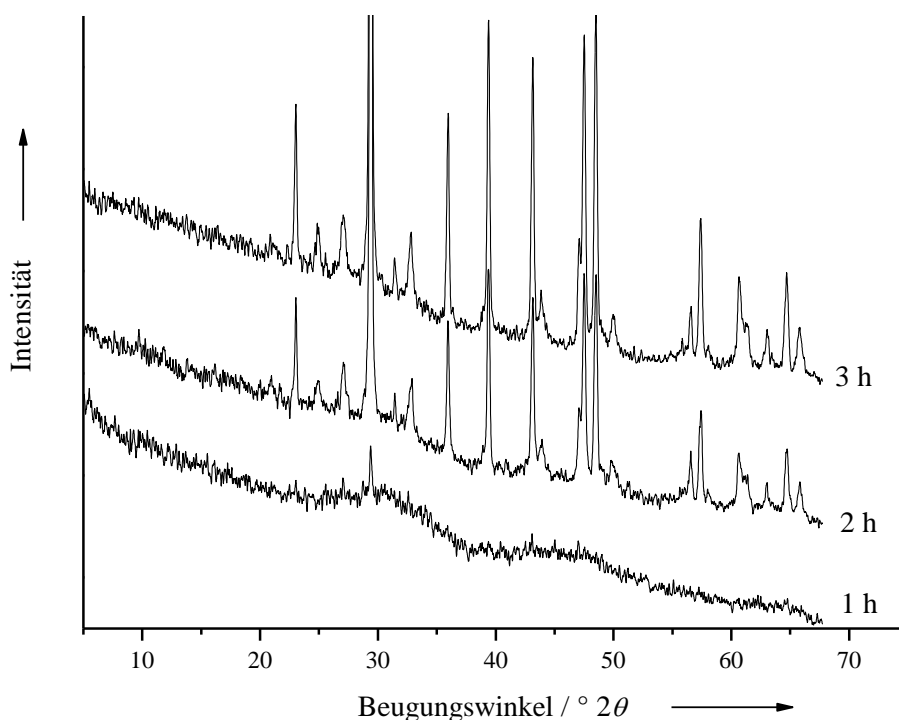
Das gefällte ACC ist über zwei Wochen stabil und kristallisiert in diesem Zeitraum nicht zu Vaterit oder Calcit. Der amorphe Charakter ist im Pulverdiffraktogramm in Abbildung 23 zu erkennen, das keine scharfen Reflexe zeigt. Die zu erahnenden Reflexansätze sind der Skalierung zuzuordnen, die sehr niedrig gewählt ist.



**Abbildung 23:** Pulverdiffraktogramm des mit  $^{13}\text{C}$ -dotierten amorphen Calciumcarbonats einen Tag und zwei Wochen nach der Synthese, gefällt aus dem modularen Kristallisationsreaktor unter kontinuierlicher Acetonzugabe.

Wird hingegen auf die kontinuierliche Zugabe von Aceton verzichtet, so ist eine Kristallisation des amorphen Calciumcarbonats bereits nach wenigen Stunden mittels Röntgenbeugung nachweisbar. Abbildung 24 zeigt die Umwandlung von amorphem Calciumcarbonat innerhalb von drei Stunden.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



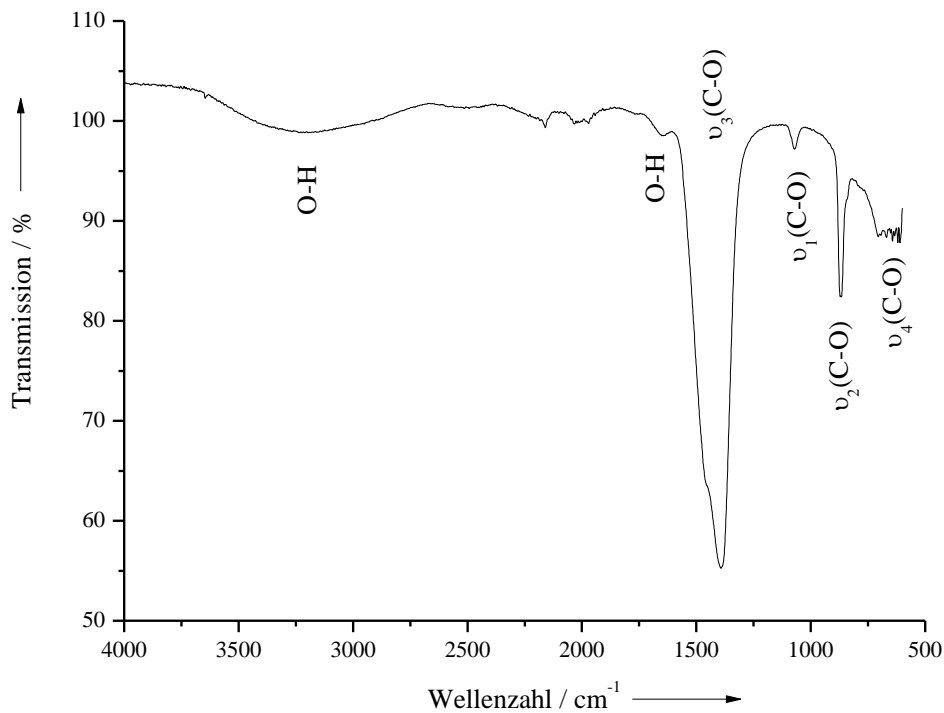
**Abbildung 24:** Pulverdiffraktogramm von amorphem mit <sup>13</sup>C-dotierten Calciumcarbonat eine, zwei und drei Stunden nach Kontakt mit der Atmosphäre. Es wurde nach der Fällung mit wenig Aceton gewaschen.

Eine Stunde nach Kontakt mit der Atmosphäre ist lediglich der prominente Calcitreflex bei  $29,4^\circ 2\theta$  zu erkennen. Nach zwei Stunden ist bereits ein Phasengemisch aus Vaterit und Calcit zu beobachten. Nach drei Stunden ist die Kristallinität der Probe deutlich erhöht, die Reflexe sind gut definiert. Es verbleibt offensichtlich zu viel Wasser in der Probe, so dass die Trocknung nicht vollständig ist und daher die Kristallisation einsetzen kann.

Abbildung 25 zeigt das IR-Spektrum von ACC. Deutlich sind die typischen Schwingungsbanden von Calciumcarbonaten zu sehen.<sup>[143]</sup> Die im Calcit verbotene symmetrische C-O Streckschwingung ( $\nu_1$ -Bande), ist beim ACC als schwache Schwingungsbande zu erkennen. Die nicht scharf ausgeprägte  $\nu_4$ -Bande zeigt die Abwesenheit selbst kleiner Calcitmengen an.<sup>[144]</sup> Die Wasserbanden sind sehr deutlich zu erkennen. Die H-O-H-Deformationsschwingung bei einer Wellenzahl von  $1394\text{ cm}^{-1}$  sowie die OH-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

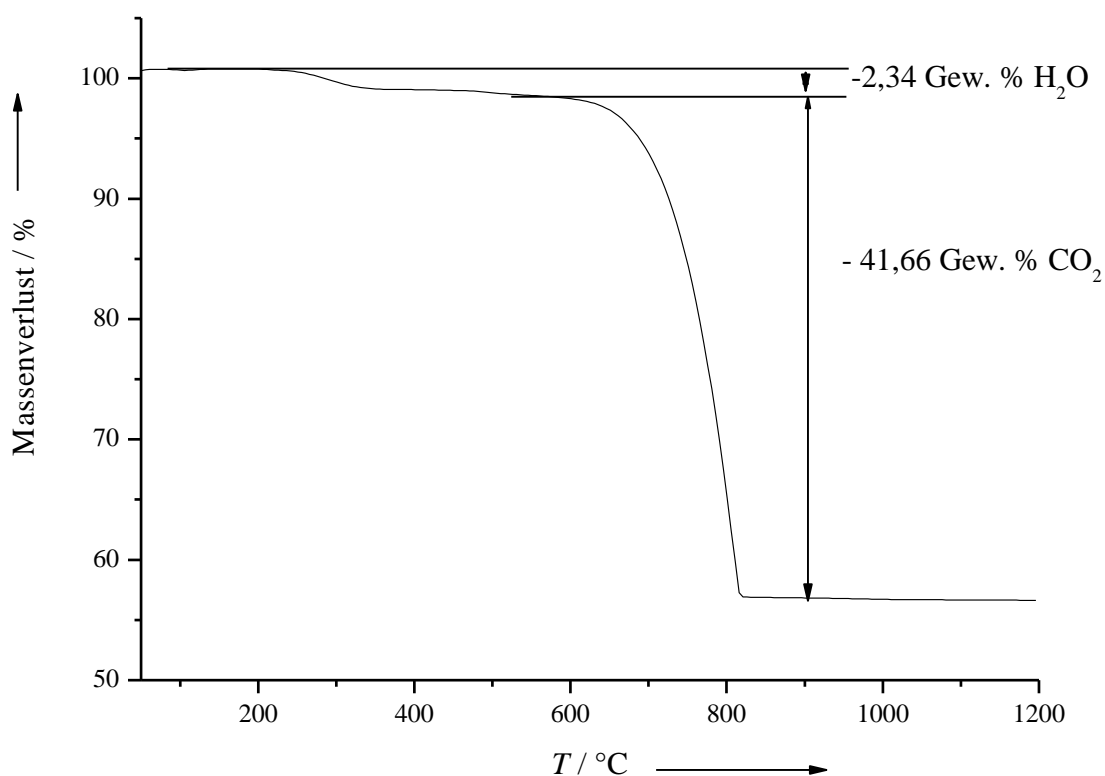
Streckschwingung bei  $3213\text{ cm}^{-1}$  zeigen das Vorhandensein von Strukturwasser an.



**Abbildung 25:** IR-Spektrum von mit  $^{13}\text{C}$ -dotierten ACC, gefällt mit Hilfe des modularen Kristallisationsreaktors.

Das Thermogramm (Abbildung 26) zeigt einen Massenverlust in zwei definierten Stufen. Die ersten Stufen bis  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ist dem Verlust von enthaltenem Strukturwasser zuzuordnen. Die zweite Stufe von  $600\text{-}830\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt die  $\text{CO}_2$ -Abgabe durch Zersetzung des Carbonats zu Kohlendioxid und Calciumoxid.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 26:** Thermogramm des gefällten mit <sup>13</sup>C-dotierten ACC aus der modularen Kristallisationsanlage.

Aus den Massenverlusten des Thermogramms (Abbildung 26) kann man die Anteile des Wassers und des CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> berechnen. Die Stoffmenge des Wassers beträgt 0,13 mol und die des Carbonats 0,95 mol. So enthält das ACC nach den thermogravimetrischen Daten im Durchschnitt 0,13 Moleküle Wasser. Die Werte aus der thermogravimetrischen Bestimmung für Wasser sind somit etwas niedriger als die der Elementaranalyse (Tabelle 7). Aus beiden Daten ergibt sich eine Zusammensetzung des ACC von Ca<sub>0,998</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,947</sub>·0,195 H<sub>2</sub>O. Dieser Wassergehalt ist etwas geringer als der anderer stabiler amorpher Calciumcarbonate.<sup>[74]</sup> In der Literatur wird zwischen transientem ACC und stabilem ACC unterschieden. Addadi et al. untersuchten ACC-Phasen aus verschiedenen Biomineralien. Sie berichteten, dass transientes ACC, das sich zu kristallinem Calciumcarbonat umwandelt nur wenig bis gar kein Wasser



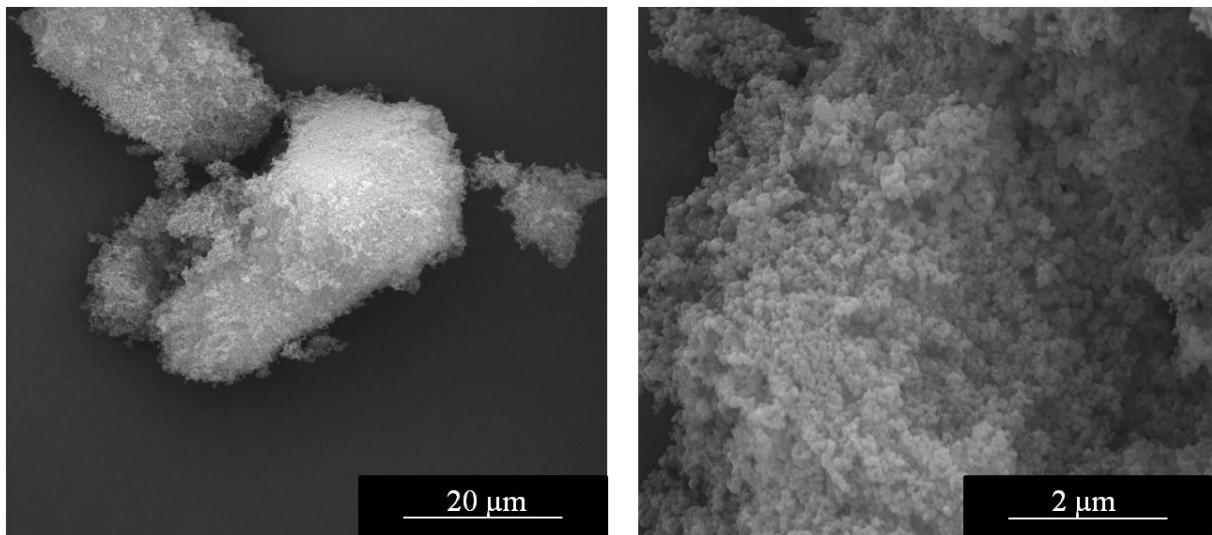
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

enthält.<sup>[222]</sup> Es konnte nun gezeigt werden, dass das mit Hilfe des modularen Kristallisationsreaktors gefällte ACC trotz seines geringen Wassergehaltes bis zu zwei Wochen im Vakuum stabil war.

**Tabelle 7:** Ergebnisse der Elementaranalyse des gefällten mit  $^{13}\text{C}$ -dotierten ACC aus der modularen Kristallisationsanlage.

Element	Gefunden / %	Theorie für $\text{Ca}_{0,998}(\text{CO}_3)_{0,947} \cdot 0,195 \text{H}_2\text{O}$ / %
Ca	39,99±0,04	39,99
C	11,40±0,01	11,46
H	0,39±0	0,39
O	-	48,57

REM-Aufnahmen (Abbildung 27) zeigen die kugelförmige Morphologie und die Partikelgröße des amorphen Calciumcarbonats.



**Abbildung 27:** REM-Aufnahmen des synthetisierten, mit  $^{13}\text{C}$ -dotierten, amorphen Calciumcarbonats zeigen eine kugelförmige Morphologie der Partikel mit einem Durchmesser von 100-120 nm.

### 4.1.3.3 Synthese von Mg-ACC

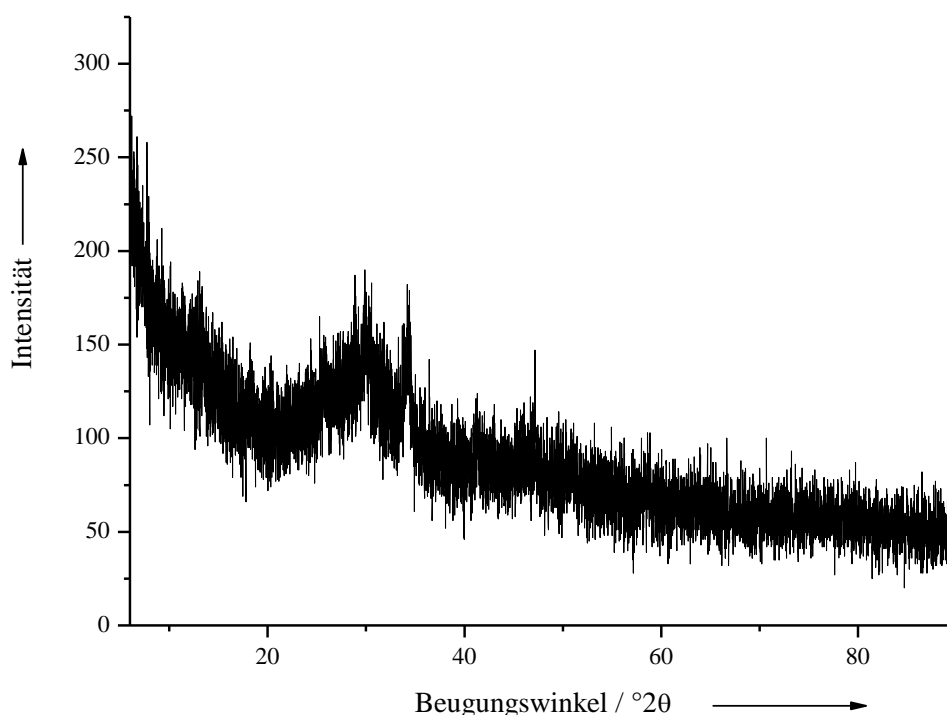
Es ist bekannt, dass Magnesiumionen die Kristallisation von Calciumcarbonat inhibieren können.<sup>[23, 24]</sup> Eine Fällung aus Calcium- und Magnesiumchloridlösung mit einer Kaliumcarbonatlösung erzeugt einen weißen Feststoff. Es wurde, wie in den vorangegangenen Abschnitten bereits erwähnt, 10 % <sup>13</sup>C eingesetzt, um weitere Analysen durchführen zu können. Der Aufbau des modularen Kristallisationsreaktors entspricht dem in Abschnitt 4.1.2.1 beschriebenen Aufbau für Aragonit und Calcit. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 8 gezeigt.

**Tabelle 8:** Synthesebedingung für die Fällung von Mg-ACC im modularen Kristallisationsreaktor.

Synthesebedingungen	Mg-ACC
CaCl <sub>2</sub> (aq) / mol L <sup>-1</sup>	0,04
MgCl <sub>2</sub> (aq) / mol L <sup>-1</sup>	0,05
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq) / mol L <sup>-1</sup>	0,05
$v$ (CaCl <sub>2</sub> / mgCl <sub>2</sub> ) / mL min <sup>-1</sup>	104
$v$ (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) / mL min <sup>-1</sup>	104
Temperatur / °C	22,5
Filter	Blauband
pH (CaCl <sub>2</sub> / mgCl <sub>2</sub> (aq))	8,2
pH (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq))	11,0
pH (CaCO <sub>3</sub> -Dispersion)	10,6

#### 4.1.3.4 Charakterisierung des Mg-ACC

Das Pulverdiffraktogramm zeigt, dass die gefällte Substanz röntgenamorph ist. Die schwach erkennbaren Reflexansätze sind durch die niedrige Skalierung bedingt und demnach kein Hinweis auf einen kristallinen Anteil (Abbildung 28).



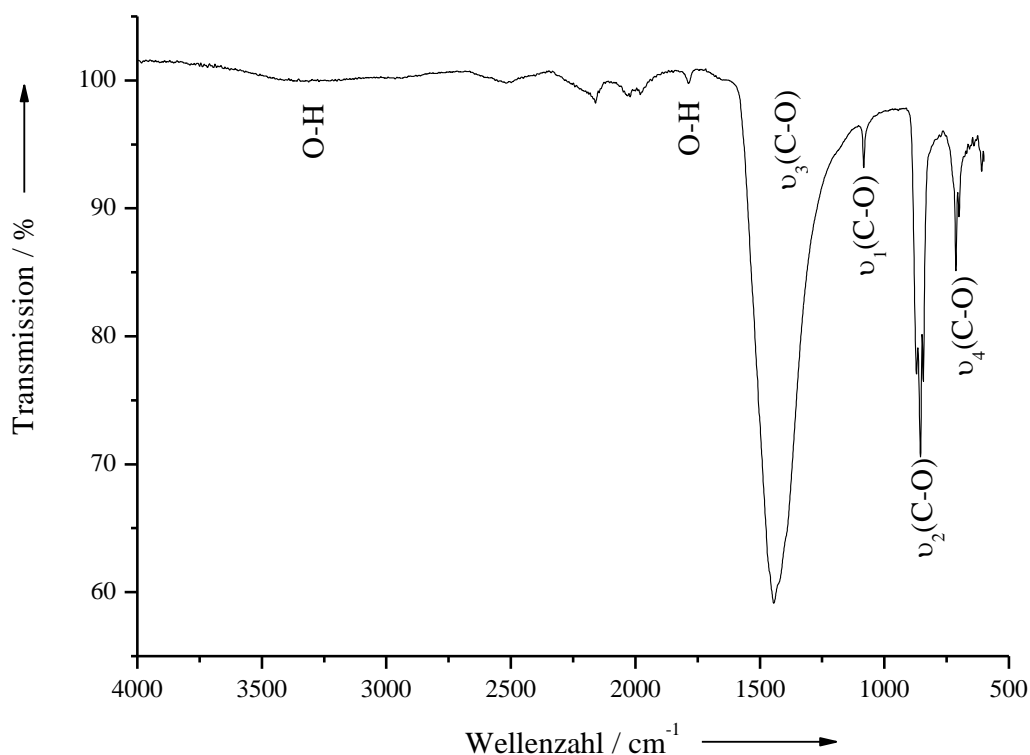
**Abbildung 28:** Pulverdiffraktogramm von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem Mg-ACC, gefällt unter Verwendung des modularen Kristallisationsreaktors.

Es kann somit ausgeschlossen werden, dass das gefällte Präzipitat Mg-Calcit oder Mg-Aragonit ist, die bei zu hohen Magnesiumgehalten gebildet werden können.<sup>[146-148]</sup> Im Gegensatz zu bekannten Magnesiumkonzentrationen bei der Fällung, konnte die Konzentration bei der Synthese geringfügig gesenkt werden.<sup>[32]</sup>

Das Infrarotspektrum des Mg-ACC ist in Abbildung 29 gezeigt. Die typischen Schwingungsbanden von Calciumcarbonaten sind gut zu erkennen.<sup>[143]</sup> Die im Calcit verbotene symmetrische C-O Streckerschwingung ( $\nu_1$ -Bande) ist beim Mg-ACC gut zu erkennen und stärker ausgeprägt als beim ACC. Die intensive  $\nu_4$ -Bande deutet auf die Anwesenheit minimaler Calcitmengen hin.<sup>[144]</sup> Die

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Wasserbanden sind schwach zu erkennen. Die H-O-H-Deformationsschwingung bei einer Wellenzahl von  $1428\text{ cm}^{-1}$  sowie die OH-Streckschwingung bei  $3304\text{ cm}^{-1}$  zeigen das Vorhandensein von geringen Mengen Wasser an.



**Abbildung 29:** IR-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem Mg-ACC, gefällt mit Hilfe des modularen Kristallisationsreaktors.

Aus den Daten der Elementaranalyse aus Tabelle 9 ergibt sich eine Zusammensetzung des Mg-ACC von  $\text{Ca}_{0,846}\text{Mg}_{0,161}(\text{CO}_3)_{0,993} \cdot 0,16\text{ H}_2\text{O}$ . Dieser Wassergehalt ist viel geringer als in literaturbekannten Zusammensetzungen beschrieben.<sup>[23, 24] [74]</sup> Ebenso ist deutlich weniger Magnesium eingelagert, was in Anbetracht der verringerten Menge eingesetzten Magnesiums nicht verwunderlich ist.

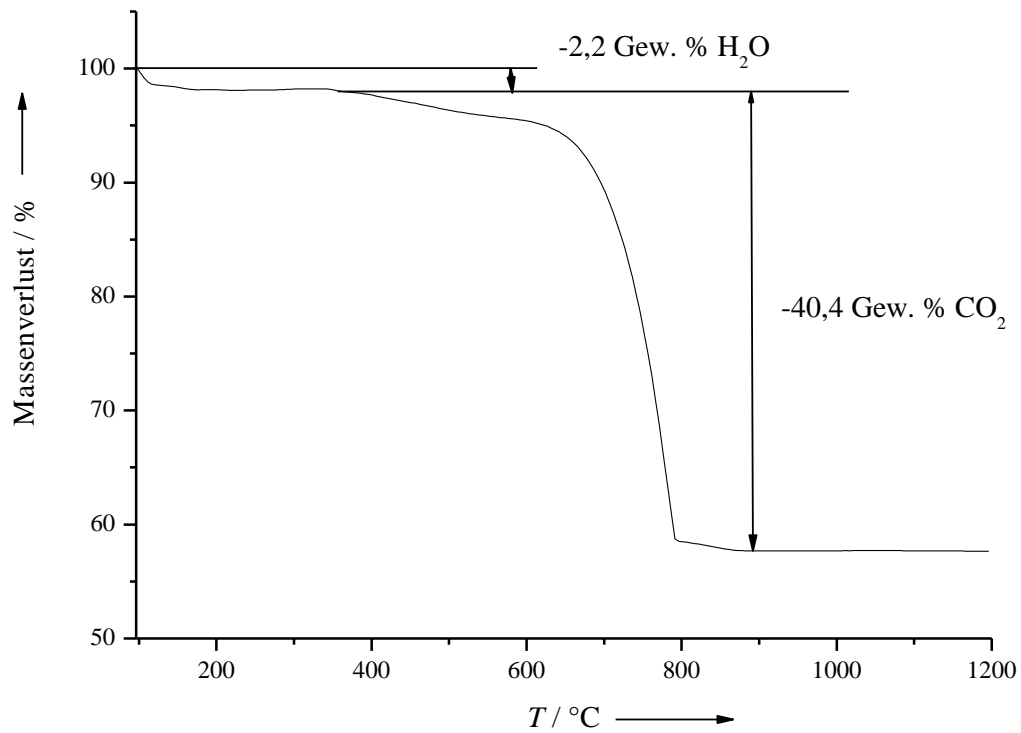
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 9:** Ergebnisse der Elementaranalyse des gefällten Mg-ACC aus der Modularen Kristallisationsanlage.

Element	Gefunden %	Theorie % für $\text{Ca}_{0,846}\text{Mg}_{0,161}(\text{CO}_3)_{0,993} \cdot 0,16 \text{H}_2\text{O}$
Ca	33,92±0,06	33,91
C	11,84±0	12,01
H	0,32±0,01	0,32
O	49,85±0,08	50,22
Mg	3,90±0,25	3,91

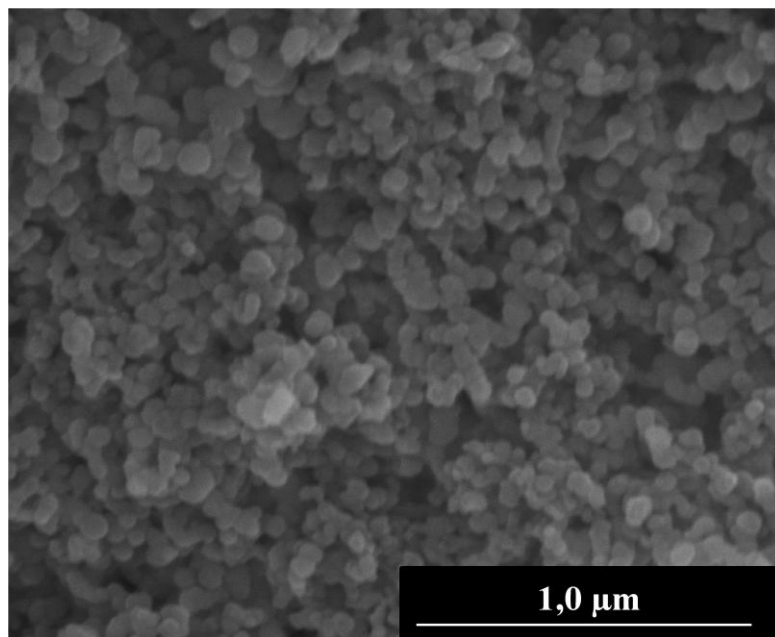
Abbildung 30 zeigt das Thermogramm des Mg-ACC. Hier ist bei 670 °C ein Absatz zu beobachten, der daraus resultiert, dass der Decarboxylierungsprozess stufenweise stattfindet. Dies ist dadurch erklärbar, dass die Carbonationen durch die beiden verschiedenen Kationen unterschiedlich stark gebunden sind. Aus den Massenverlusten kann man ebenfalls die Anteile des Wassers und des  $\text{CO}_3^{2-}$  berechnen. Die Stoffmenge des Wassers beträgt 0,12 mol und die des Carbonats 0,91 mol. So enthält das Mg-ACC nach den thermogravimetrischen Daten im Durchschnitt 0,12 Moleküle Wasser. Die Werte aus der thermogravimetrischen Bestimmung sind somit etwas niedriger als die der Elementaranalyse.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 30:** Thermogramm des <sup>13</sup>C-dotierten Mg-ACC.

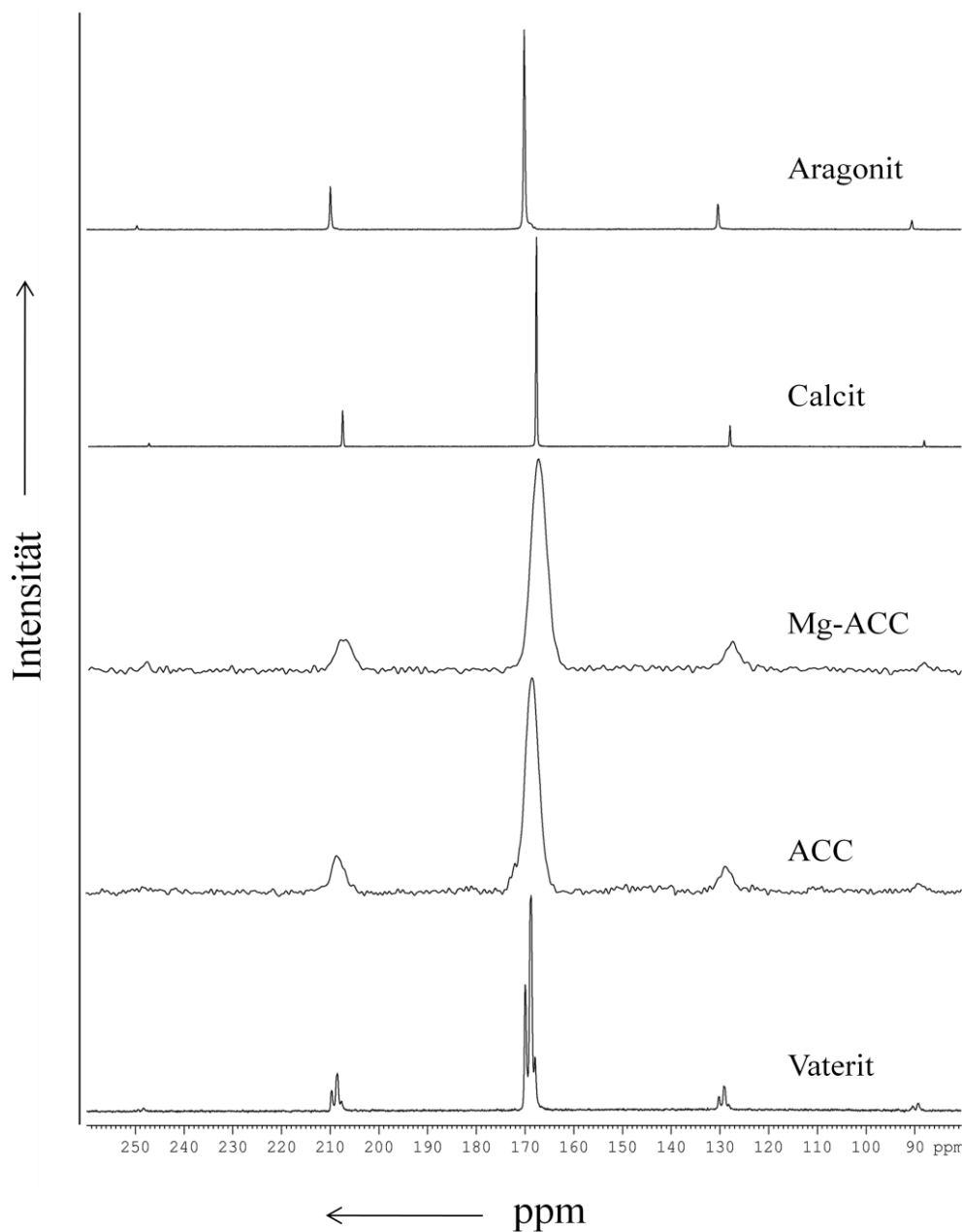
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen kugelförmige Partikel von 100 bis 300 nm Größe (Abbildung 31).



**Abbildung 31:** REM-Aufnahmen des synthetisierten Mg-ACCs zeigen eine kugelförmige Morphologie der Partikel mit einem Durchmesser von 100-120 nm.

#### 4.1.4 Festkörper-NMR-Untersuchungen an allen Calciumcarbonatphasen

Die drei polymorphen  $\text{CaCO}_3$ -Minerale und das ACC wurden mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 32 zeigt die  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren aller Calciumcarbonatphasen. Diese wurden mit Direktanregung unter Hochleistungsentkoppelung aufgenommen.<sup>[149]</sup>



**Abbildung 32:**  $^{13}\text{C}$ -HPDEC-MAS-Spektren aller Calciumcarbonatphasen.

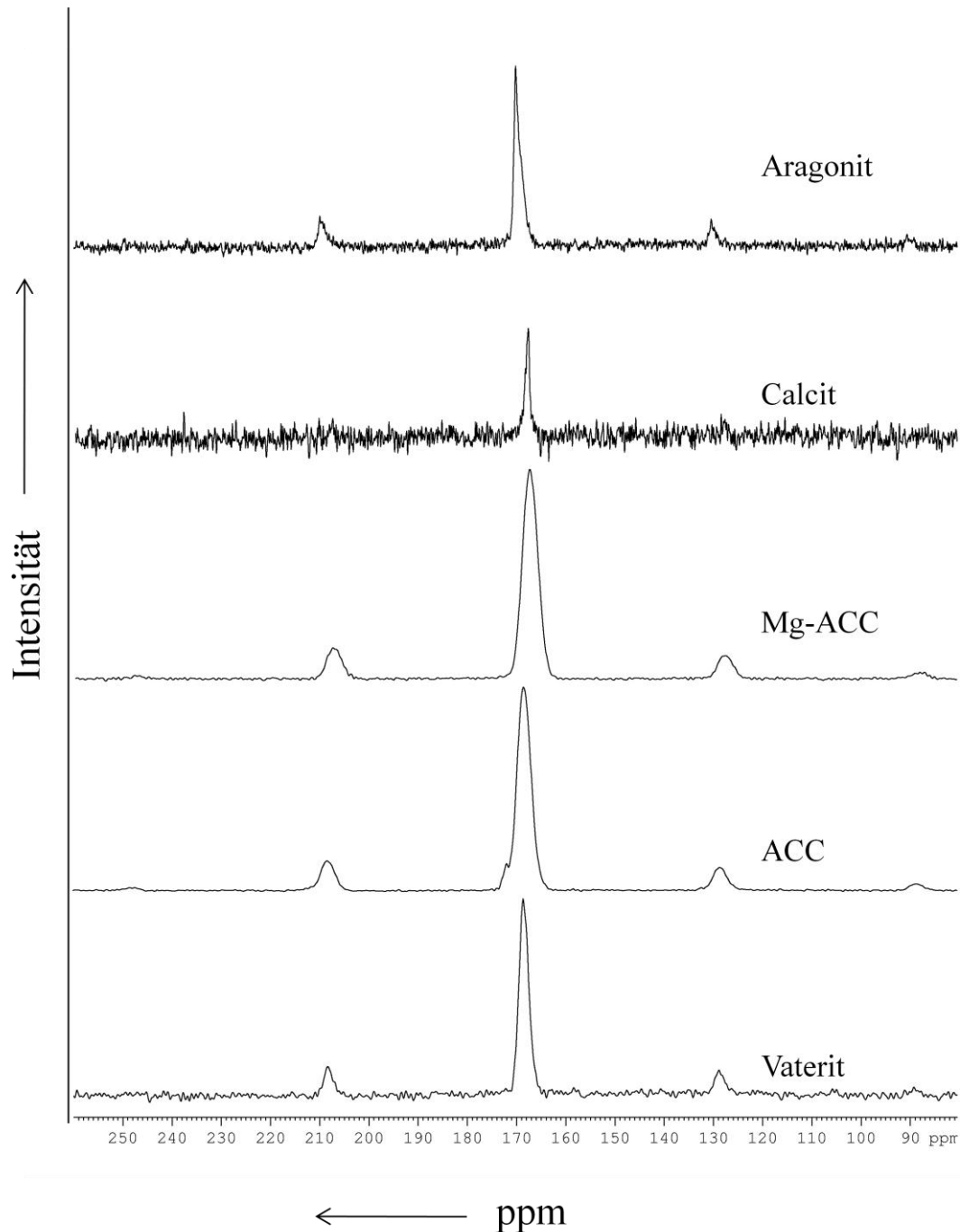
Die gemessenen Signale stimmen gut mit literaturbekannten Werten überein, sind aufgrund der Dotierung mit 10 %  $^{13}\text{C}$  jedoch schärfer ausgeprägt und weisen deutlich schmalere Halbwertsbreiten auf.<sup>[140, 150, 151]</sup> Durch die

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Kreuzpolarisation kommen  $^{13}\text{C}$ -und  $^1\text{H}$ -Kerne über dipolare Wechselwirkungen miteinander in Kontakt. Liegt wenig bis gar kein Wasserstoff in der Probe vor, so bilden sich nur schwache bis keine Wechselwirkungen aus und das NMR-Spektrum ist stark verrauscht.<sup>[149]</sup> Abbildung 33 zeigt den Vergleich aller Calciumcarbonat-Phasen. Aragonit und Vaterit verfügen im Gegensatz zu Calcit über einen geringen Anteil Wasserstoff (Tabelle 5). Die wasserfreie kristalline Phase Calcit und die wasserarmen kristallinen Phasen Aragonit und Vaterit zeigen im Vergleich zu den amorphen Proben, die mehr Wasser enthalten (Tabellen 7, 9), ein verrauschtes und unschärferes NMR-Spektrum. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt die Vergleichbarkeit dieses Ergebnisses.<sup>[150]</sup> In der Vergangenheit konnten ohne die Dotierung mit 10 %  $^{13}\text{C}$  keine aussagefähigen  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektren von Aragonit und Calcit erzeugt werden, da ohne nennenswerte Mengen an Protonen und dem natürlichen Gehalt an  $^{13}\text{C}$  zu wenige Kerne für eine Kreuzpolarisation zur Verfügung standen.<sup>[150]</sup>



#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 33:**  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektren aller Calciumcarbonatphasen.

Die gemessenen NMR-Signale stimmen gut mit den  $^{13}\text{C}$ -Messungen von Nebel et al. überein.<sup>[150]</sup> Durch die Anreicherung der Calciumcarbonatproben mit 10 %  $^{13}\text{C}$ , sind die Halbwertsbreiten (engl. FWHM = *full width at half maximum*) etwas schmaler und das Signal zu Rausch-Verhältnis ist deutlich besser, so dass die chemischen Verschiebungen etwas genauer bestimmt werden konnten. Der Vergleich der Ergebnisse ist in Tabelle 10 gezeigt. Die Halbwertsbreite der chemischen Verschiebung ist bei der amorphen Phase Mg-ACC, die nicht von

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Nebel et al. untersucht wurde, am höchsten. Auch ACC hat noch eine sehr hohe Halbwertsbreite, was sehr gut mit den Daten von Nebel et al. korreliert. Da amorphe Substanzen nur eine Nahordnung und keine Fernordnung aufweisen, ist dieses Ergebnis plausibel. Vaterit weist ein Triplett im  $^{13}\text{C}$ -HPDEC-MAS-Spektrum auf, das in der Referenzliteratur nicht zu beobachten ist. Nebel et al. konnten genauso wie Michel et al.<sup>[152]</sup> eine Dublettaufspaltung des Vaterits zeigen, wobei die Spektren von Michel et al. bereits ein drittes Signal als Schulter erahnen lassen. Der Vaterit, der von Papenguth et al. diskutiert wurde, zeigte im NMR-Spektrum nur einen Peak. Dieser Vaterit war jedoch nicht phasenrein, sondern enthielt 9 % Calcit.<sup>[151]</sup> Aufgrund des besseren Signal zu Rausch-Verhältnisses der mit  $^{13}\text{C}$  dotierten Vateritprobe, kann nun ein drittes Signal identifiziert werden. Die Vateritstruktur ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt.<sup>[153]</sup> Daher ist das Auftreten des Tripletsignals ein Hinweis auf das Vorhandensein von drei verschiedenen Kohlenstoffatomen in dieser Calciumcarbonatmodifikation.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 10:** Vergleich der gemessenen Ergebnisse mit Nebel et al.<sup>[150]</sup> (engl. CS = *chemical shift*,; FWHM = *full width at half maximum*).

Phasen	NMR-Ergebnisse		Nebel et al. <sup>[150]</sup>	
	CS / ppm	FWHM / ppm	CS / ppm	FWHM / ppm
<sup>13</sup> C-HPDEC-MAS-Spektren aller Calciumcarbonatphasen.				
Calcit	167,93	0,2	168,21	0,25
Aragonit	170,15	0,3	170,49	0,4
Vaterit	169,91	0,5	170,12	0,7
	168,73	0,6	169,07	0,6
	167,95	/		
Mg-ACC	167,53	3,7	-	-
ACC	168,21	3,2	167,98	3,5
			167,99	3,0
<sup>13</sup> C-CP-MAS-Spektren aller Calciumcarbonatphasen				
Calcit	167,93	0,9	-	-
Aragonit	170,15	1,2	-	-
Vaterit	168,76	2,3	169,75	2,4
Mg-ACC	167,59	3,6	-	-
ACC	168,23	3,3	167,29	3,6

**4.1.4.1 Bestimmung der Anisotropie der chemischen Verschiebung bei ACC**

Die Brownsche Molekularbewegung bedingt in Flüssigkeiten eine kugelförmige elektronische Umgebung der Atome. Dabei werden die Orientierungen der Atome in Bezug auf das äußere Magnetfeld zeitlich zu null gemittelt und sind daher isotrop. Im Festkörper ist keine Brownsche Molekularbewegung vorhanden, so dass die elektronische Umgebung eines Atoms anisotrop ist. Die Beschreibung der Elektronenwolke erfolgt in Form eines symmetrischen Tensors, dem Abschirmtensor  $\sigma_{LKS}$ :

$$\sigma_{LKS} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (13)$$

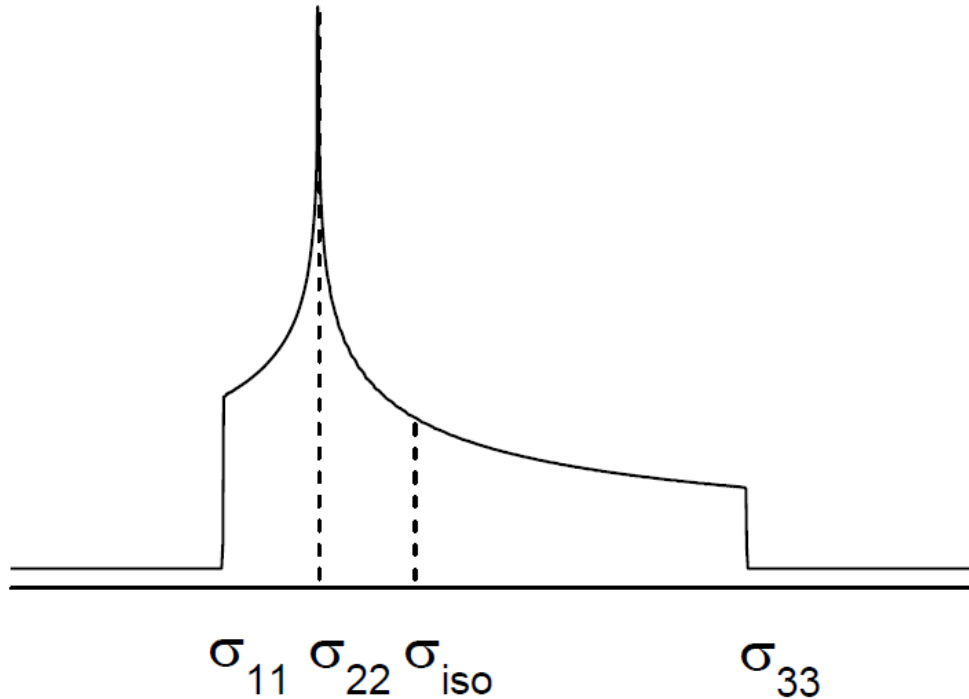
Die chemische Verschiebung ist damit ebenfalls anisotrop und kann für unterschiedliche Raumrichtungen verschiedene Werte annehmen. Wird der Abschirmungstensor vom Laborkoordinationsystem (LKS, Gleichung 13) in das Hauptachsensystem (PAS, Gleichung 14) transformiert, so erhält man eine Diagonalmatrix  $\sigma_{PAS}$  mit den drei Hauptwerten  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  und  $\sigma_{33}$ , wobei immer:  $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$  sein muss.

$$\sigma_{PAS} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Die drei Hauptwerte können so kombiniert werden, dass sie alle notwendigen Informationen zur Beschreibung der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA: engl. *chemical shift anisotropy*) eines Kernspins liefern. Dabei hat das Ellipsoid eine durch die drei Euler-Winkel beschreibbare Orientierung. Die CSA ist daher mitverantwortlich für die Linienverbreiterung, die in den Festkörper-NMR-Spektren bei niedrigen MAS-Frequenzen zu beobachten ist.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 34 zeigt ein statisches NMR-Spektrum für einen unsymmetrischen Tensor  $\sigma_{11} \neq \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$ .



**Abbildung 34:** Schematische Darstellung eines statischen NMR-Spektrums für einen unsymmetrischen Tensor mit  $\sigma_{11} \neq \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$ .<sup>[154]</sup>

Die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  ergibt sich aus dem Abschirmungstensor  $\sigma_{\text{PAS}}$  zu:

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (15)$$

Die Anisotropie  $\delta_{\text{aniso}}$  wird ausgedrückt durch:

$$\delta_{\text{aniso}} = \sigma_{33} - \delta_{\text{iso}} \quad (16)$$

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Breite  $\Omega$  des Pulverspektrums wird angegeben durch:

$$\Omega = \sigma_{33} - \sigma_{11} \quad (17)$$

Der Asymmetrieparameter  $\rho$  ergibt sich nach:

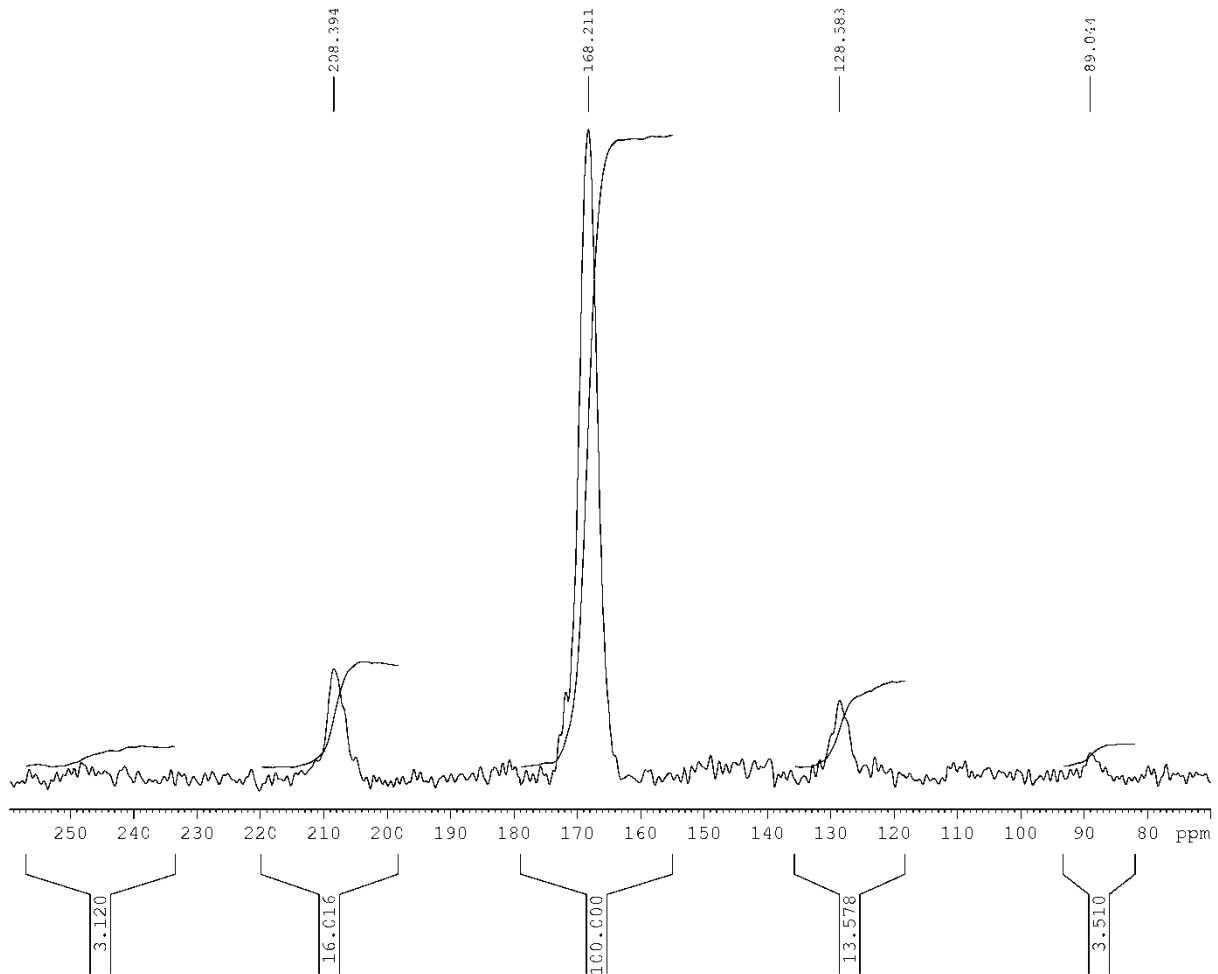
$$\rho = \frac{(\sigma_{11} + \sigma_{33} - 2\sigma_{22})}{(\sigma_{33} - \sigma_{11})} \quad (18)$$

Durch eine vollständige MAS-Mittelung ginge die Information über die Anisotropie der chemischen Verschiebung verloren. Bei nichtkristallinen Proben wie dem ACC können daher interessante Informationen über die Unterschiede in der chemischen Umgebung des Resonanzkerns und bestimmte Materialeigenschaften wie die Tensorelemente der chemischen Verschiebung und die Lagen der zugehörigen Hauptachsen im Molekül nicht ohne weiteres abgeleitet werden.<sup>[155]</sup> Um diese Information zurückzugewinnen, wird eine sogenannte Herzfeld-Berger Berechnung durchgeführt.<sup>[156]</sup> Danach werden die Verhältnisse  $I_{\pm N} / I_0$  der N-ten Seitenbanden zur Intensität der Zentrallinie  $I_0$  aus dem  $^{13}\text{C}$ -HPDEC-MAS-Spektrum berechnet und daraus graphisch oder auch numerisch die zugeschnittenen Axialitäten und Asymmetrieparameter bestimmt. Die Intensitäten der Seitenbanden stehen in enger Beziehung zum statischen Pulverspektrum. Die Axialität  $\mu$  definiert die Breite des Spektrums  $\Omega$  in Abhängigkeit des angelegten magnetischen Feldes  $H_0$ , mit dem Winkel  $\gamma$  und der Rotationsfrequenz  $\omega_r$ . Die Axialität ist für positive Rotationsfrequenzen immer positiv. Sie definiert sich nach:

$$\mu = \frac{(\gamma H_0)(\sigma_{33} - \sigma_{11})}{\omega_r} \quad (19)$$

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

$\rho$  hat immer einen Wert zwischen -1 und 1 und bestimmt die Lage des Scheitelpunkts im Pulverspektrum. Die Intensitäten der zwei auswertbaren Seitenbanden des  $^{13}\text{C}$ -HPDEC-MAS-Spektrums von ACC (Abbildung 35) werden im Verhältnis zur Intensität des Hauptsignals bestimmt.

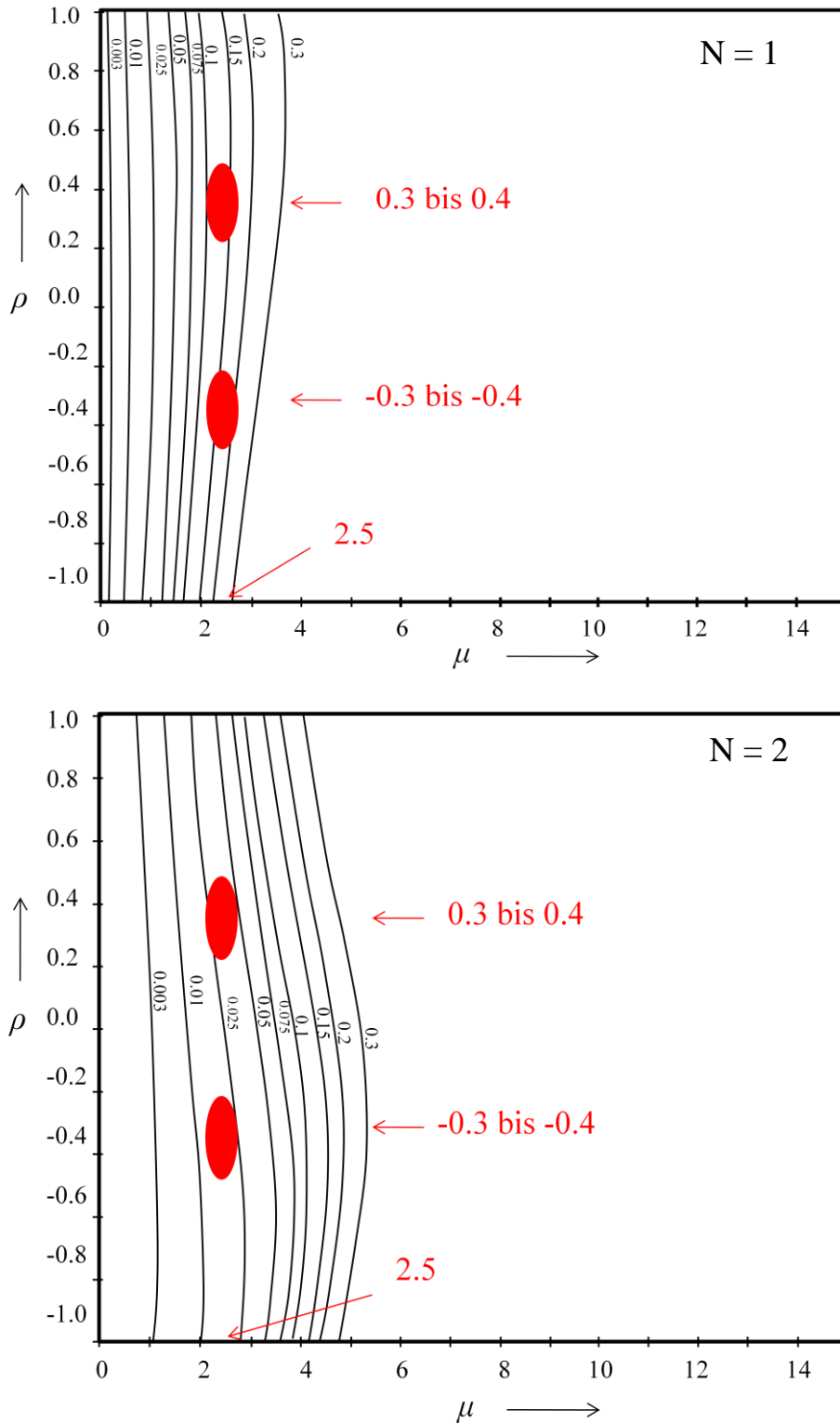


**Abbildung 35:**  $^{13}\text{C}$ -HPDEC-MAS-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem ACC bei einer Rotationsfrequenz von 4000 Hz.

Die so ermittelten Werte werden in Diagramme eingepasst, in denen das Verhältnis von  $I_N/I_0$  als Höhenlinie ausgedrückt wird (Abbildung 36). Da Rotationsseitenbanden immer gepaart vorkommen, gibt es pro Graphik zwei

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

entgegengesetzt gleichgroße Werte für  $\rho$ . Aus der graphischen Analyse erhält man die Axialität und den Asymmetrieparameter.



**Abbildung 36:** Profilkarten der Intensitäten für die zwei auftretenden Seitenbanden des HPDEC-MAS-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem ACC bei einer Rotationsfrequenz von 4000 Hz.

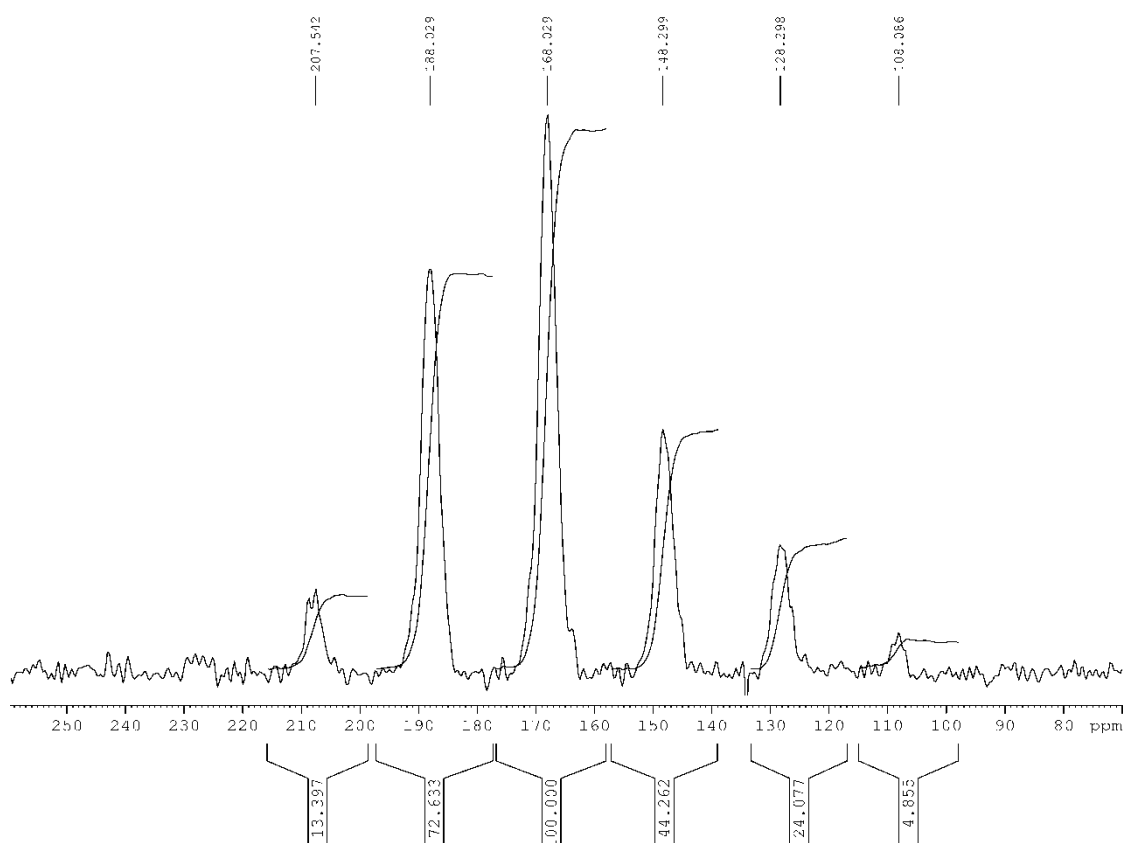


#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Mit Kenntnis des Magnetfeldes und der Rotationsfrequenz lassen sich daraus die Tensorelemente der chemischen Verschiebung berechnen.

Die roten Bereiche in den Diagrammen geben die Unschärfe an, die unter anderem aus der Unsicherheit bei der Bestimmung des Schnittpunkts fast paralleler Linien resultiert und im Fall von  $\rho$  etwa 20 % beträgt. Dieser Fehler ist bei dem Wert  $\sigma$  deutlich kleiner, er beträgt hier weniger als 10 % als bei dem Wert für  $\rho$ .

Wird die Rotationsfrequenz auf 2000 Hz halbiert, treten deutlich mehr und intensivere Rotationsseitenbanden im NMR-Spektrum auf (Abbildung 37).

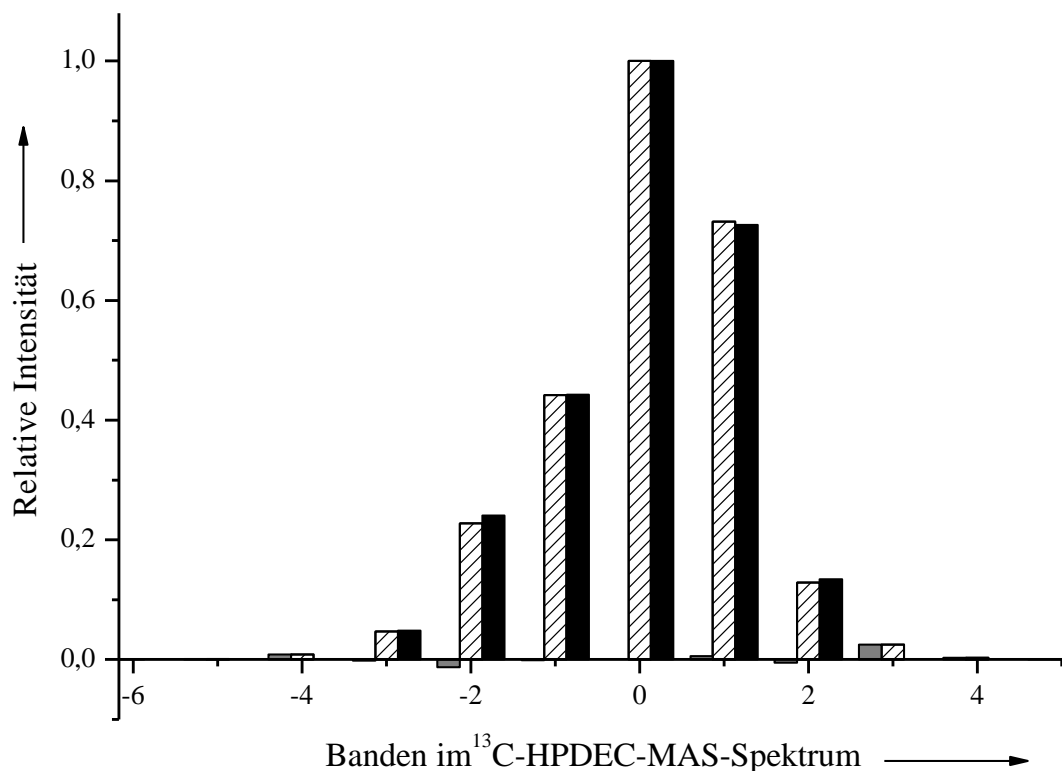


**Abbildung 37:**  $^{13}\text{C}$ -HPDEC-MAS-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem ACC bei einer Rotationsfrequenz von 2000 Hz.

Aufgrund der erhöhten Anzahl und Komplexität der daraus resultierenden Profilkarten, wurde die Auswertung mit Hilfe des von Klaus Eichele zur Verfügung gestellten Programms WSOLIDS1 (engl. *Solid-State NMR Spectrum*

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

*Simulation*) durchgeführt, das die iterative Anpassung der Tensordaten ermöglicht.<sup>[157]</sup> Die daraus resultierenden Intensitäten werden graphisch in Abbildung 38 den gemessenen Werten gegenübergestellt.



**Abbildung 38:** Die gemessenen und berechneten Intensitäten der Zentralbande und der Seitenbanden des  $^{13}\text{C}$ -HPDEC-MAS-Spektrums von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem ACC bei einer Rotationsfrequenz von 2000 Hz. Die Intensität der Zentralbande ist auf 1 normiert. Die berechneten Intensitäten wurden nach 6 Verfeinerungsschritten erhalten. Schwarze Balken stehen für die gemessenen Werte, schraffierte Balken markieren den jeweils besten Fit für die angepassten Intensitäten der mit WSOLID1 erstellten Daten, Abweichungen sind in grau markiert.

Tabelle 11 zeigt die Parameter und entsprechende Zuordnung der Werte der sich aus der CSA ergebenden Größen im Vergleich beider untersuchter Rotationsfrequenzen.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 11:** Parameter und entsprechende Zuordnung der Werte von  $^{13}\text{C}$ -dotiertem ACC, der sich aus der CSA ergebenden Größen.

Parameter	Zuordnung 4000 Hz	Zuordnung 2000 Hz
$\sigma_{11}$ / ppm	125	119,1
$\sigma_{22}$ / ppm	160	179,2
$\sigma_{33}$ / ppm	225	205,7
$\delta_{\text{iso}}$ / ppm	170	168,0
$\delta_{\text{aniso}}$ / ppm	55	37,7
$\Omega$ / ppm	100	86,6
$P$	0,3	-0,39

Ein Vergleich der Messungen bei 2000 Hz und 4000 Hz zeigt analog zur Literatur,<sup>[156]</sup> dass die Halbierung der Rotationsgeschwindigkeit zu mehr und intensiveren Rotationsseitenbanden führt, die besser auswertbar sind. Durch die größere Anzahl der zur Verfügung stehender Rotationsseitenbanden wird ein größerer Datensatz generiert, der präzisere Angaben über die Tensorelemente der chemischen Verschiebung von ACC zulässt. Die  $\sigma$ -Werte bei verminderter Rotationsfrequenz sind somit erheblich genauer, und der Fehler reduziert sich auf unter 1 %. Insgesamt ist das statische NMR-Spektrum gegenüber der ungenaueren Messung zu kleineren ppm Werten verschoben. Das berechnete tatsächliche Maximum des Pulverspektrums von ACC liegt gegenüber dem Spektrum der MAS-Messung bei 4000 Hz bei über 10 ppm höheren Werten. Durch schnelle Rotationsfrequenzen entspricht der erhaltene Peak mit der höchsten Intensität nicht notwendigerweise dem Maximum des statischen Pulverspektrums, was ausführlich in der Literatur bereits beschrieben wurde.<sup>[156,</sup>

158, 159]

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Ein Vergleich der drei Parameter Asymmetrieparameter  $\rho$ , Spektrenbreite  $\Omega$  und die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{iso}$  mit literaturbekannten Werten ist in Tabelle 12 gezeigt.

**Tabelle 12:** Vergleich der Herzfeld-Berger-Parameter des mit  $^{13}\text{C}$ -dotiertem ACC mit Daten aus der Literatur.

<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b><math>\delta_{iso}</math> / ppm</b>	<b><math>\Omega</math> / ppm</b>	<b><math>\rho</math></b>
<b>ACC</b>	168,0	86,6	-0,39
<b>ACC<sup>[160]</sup></b>	169,0	89,3	-0,40
<b>Aragonit<sup>[160]</sup></b>	171,1	89,1	-0,70
<b>Calcit<sup>[160]</sup></b>	168,7	76,1	-0,95
<b>Vaterit<sup>[153]</sup></b>	169,8	78,0	-0,60

Die typische chemische Umgebung der amorphen Form des Calciumcarbonats unterscheidet sich nicht wesentlich von den kristallinen Phasen Aragonit und Calcit. Das von Feng untersuchte ACC hat eine größere Spektrenbreite, als das im Rahmen dieser Arbeit gefällte ACC, das mit 10 mol %  $^{13}\text{C}$  dotiert wurde und so stärkere und definierte NMR-Signale erzeugt.<sup>[160]</sup> Die Daten der isotropen chemischen Verschiebung beider ACC-Varianten stimmen ebenso gut überein wie die des Asymmetrieparameters. Ein Vergleich mit den kristallinen Calciumcarbonatphasen zeigt, dass Aragonit die größte isotrope chemische Verschiebung hat, während Calcit und Vaterit einen beinahe identischen Wert verglichen mit ACC aufweisen. Die Spektrenbreite von Calcit und Vaterit ist deutlich kleiner als die des Aragonits und der beiden amorphen Modifikationen. Calcit hat den niedrigsten Asymmetrieparameter, gefolgt von Aragonit, Vaterit und ACC.

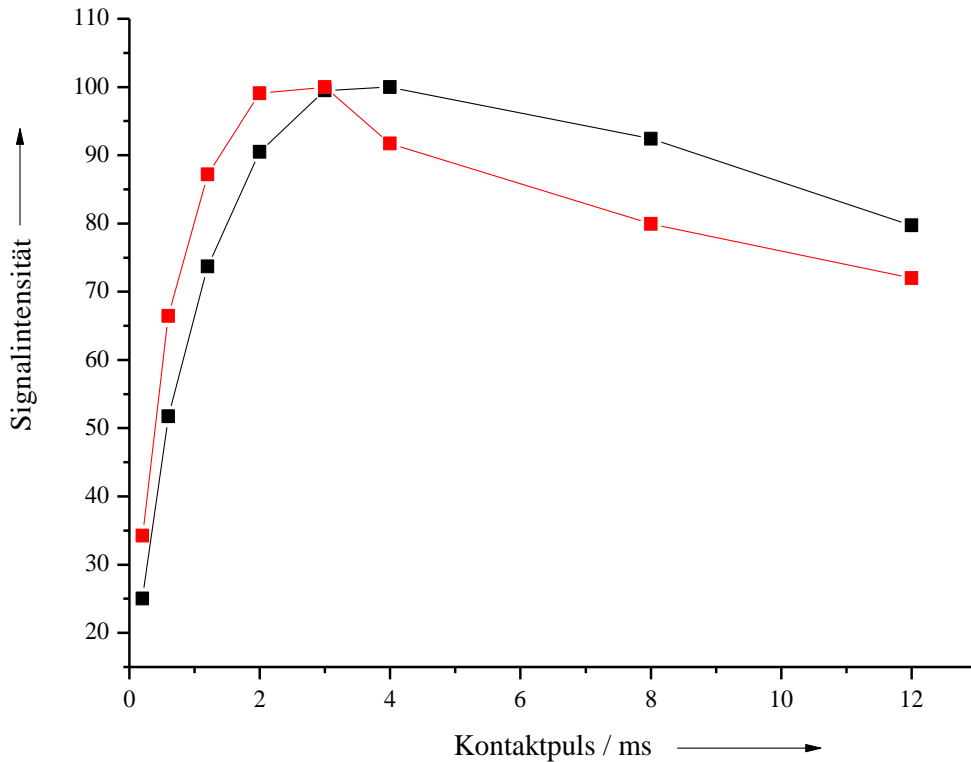
Der Tensor der chemischen Verschiebung kann symbolisiert als ein Ellipsoid betrachtet werden. Ist dieser Verschiebungs-Ellipsoid rotationssymmetrisch, so

ist der Asymmetrieparameter gleich Null. Je stärker die beiden übrigen Radien des Ellipsoids voneinander abweichen, desto größer ist der Asymmetrieparameter. Bei einem Asymmetrieparameter von Null hat das Pulverspektrum nur einen „Seitenflügel“, bei davon abweichenden anderen Asymmetrieparametern ergeben sich zwei „Flügelbereiche“. Demnach weist Calcit die größte Abweichung von einem rotationssymmetrischen Ellipsoid auf und ACC die geringste. Die chemische Umgebung von ACC scheint demnach ähnlich zu den chemischen Umgebungen der kristallinen Phasen zu sein. Eine Dotierung mit 10 mol %  $^{13}\text{C}$  bestätigte daher die ACC-Daten aus der Literatur.

##### **4.1.4.2 Vergleich des C-H Abstands von ACC und Aragonit**

Es wurden  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektren von ACC und als Referenz an Aragonit unter Variation der Entkopplungszeiten gemessen. Dabei fand eine Untersuchung des Magnetisierungstransfers durch Variation der CP-Kontaktpulslänge von 0,2 ms bis 12 ms beider Proben mit einer Relaxationszeit von 6 s statt. Die Anzahl an Akkumulationen betrug (NS) = 4800 und die  $90^\circ$ -Pulslänge  $^1\text{H} = ^{13}\text{C} = 5,87\mu\text{s}$ . Das Entkopplerfeld betrug 42,6 kHz und die MAS-Frequenz 4000 Hz. Dadurch wurde eine Zunahme der Signalintensität herbeigeführt, mit deren Hilfe sich semi-quantitativ der Abstand zwischen Protonen und Kohlenstoffkernen bezogen auf eine Referenzsubstanz bestimmen ließ. Die Signalintensität in Abhängigkeit von der Variation der Kontaktpulslänge ist in Abbildung 39 dargestellt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 39:** Signalintensität in Abhängigkeit verschiedener Kontaktpulsängen für  $^{13}\text{C}$ -dotiertes ACC (schwarz) und Aragonit (rot).

Die Signalintensität von ACC und Aragonit verlaufen nach einer klassischen biexponentiellen Kinetik.<sup>[161, 162]</sup> Der Aufbau der Polarisation (linke Flanke der Punktfolge bis zu einem Kontaktpuls von 3 ms) hängt von der sechsten Potenz des reziproken Abstands ab, und ist daher ein sehr empfindlicher Abstandsmesser. Es wird die Polarisationskinetik mit der von kristallinem Aragonit verglichen, um einen Mittelwert für ACC zu erhalten.

Dazu werden einfache Exponentialfunktionen (Formel 20) für die Intensität  $I$  in Abhängigkeit der Kontaktpulslänge  $t$  und dem dimensionslosen Formfaktor  $A$  unter Variation der Zeitkonstanten  $\tau$  unter Minimierung des Fehlerquadrats der ersten fünf Messwerte angepasst:

$$I = A(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (20)$$

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

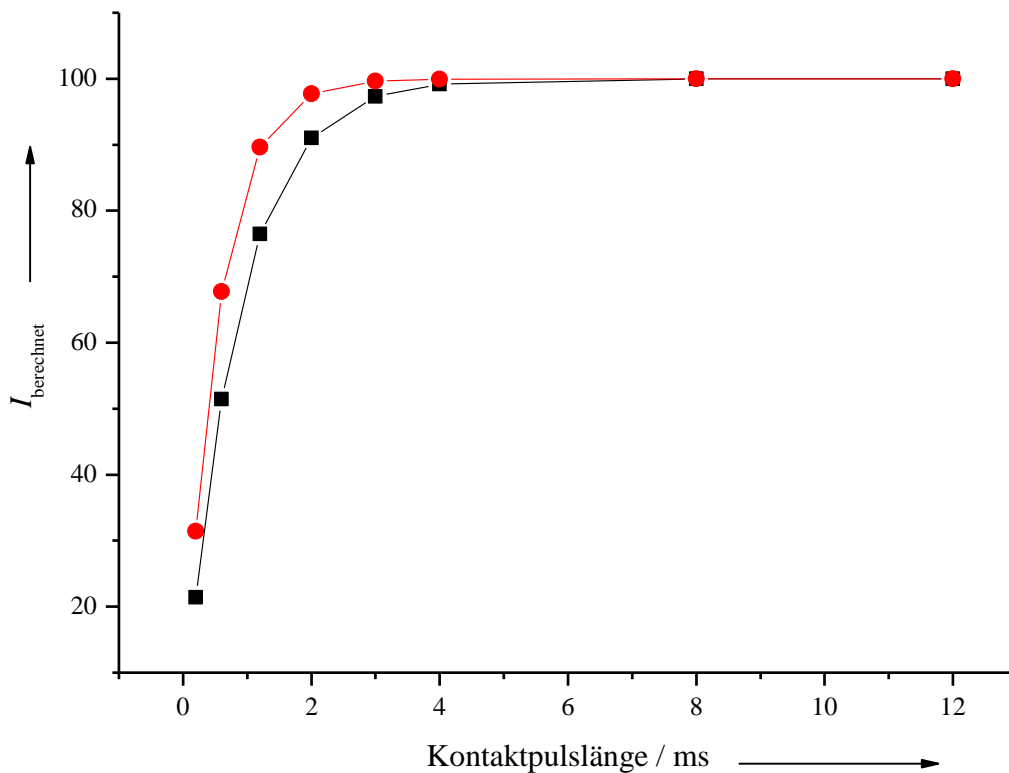
In Tabelle 13 sind die zur Anpassung herangezogenen Parameter aufgeführt. Dabei wurde im Falle des Aragonits das Integral des jeweiligen NMR-Spektrums auf 100 normiert.

**Tabelle 13:** Zur Anpassung herangezogene Parameter für die Bestimmung von  $\tau$  für  $^{13}\text{C}$ -dotiertes ACC und Aragonit.

<i>t</i> / ms	<b>Integral (225-106,6 ppm)</b>	<i>I</i>	<b>Fehler von <i>I</i></b>
Aragonit			
0,2	34,24	31,4	7,9
0,6	66,43	67,8	1,8
1,2	87,18	89,6	5,9
2,0	99,09	97,7	1,9
3,0	100,00	99,7	0,1
Fehlerquadratsumme:			17,6
ACC			
0,2	25,04	21,4	13,2
0,6	51,75	51,5	0,1
1,2	73,71	76,4	7,5
2,0	90,51	91,0	0,3
3,0	99,50	97,3	4,8
Fehlerquadratsumme:			25,7

Die graphischen Ergebnisse der Anpassungen aus Tabelle 13 sind in Abbildung 40 gezeigt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 40:** Angepasste Signalintensität in Abhängigkeit verschiedener Kontaktpulsängen für  $^{13}\text{C}$ -dotiertes ACC (schwarz) und Aragonit (rot).

Es ergeben sich die in Tabelle 14 gezeigten Zeitkonstanten.

**Tabelle 14:** Aus Tabelle 13 ermittelte Zeitkonstanten  $\tau$  für  $^{13}\text{C}$ -dotiertes ACC und Aragonit.

$\text{CaCO}_3$	$\tau / \text{ms}$
Aragonit	0,53
ACC	0,83

Aus den Werten geht hervor, dass der C-H-Abstand bei ACC um den Faktor  $\sqrt[6]{\frac{0,83}{0,53}}$ , damit also 1,078 größer ist als bei Aragonit. Der mittlere C-H-Abstand ist bei ACC um etwa 8 % größer als bei Aragonit. Dieser Unterschied ist nicht sehr groß. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der im ACC enthaltene



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

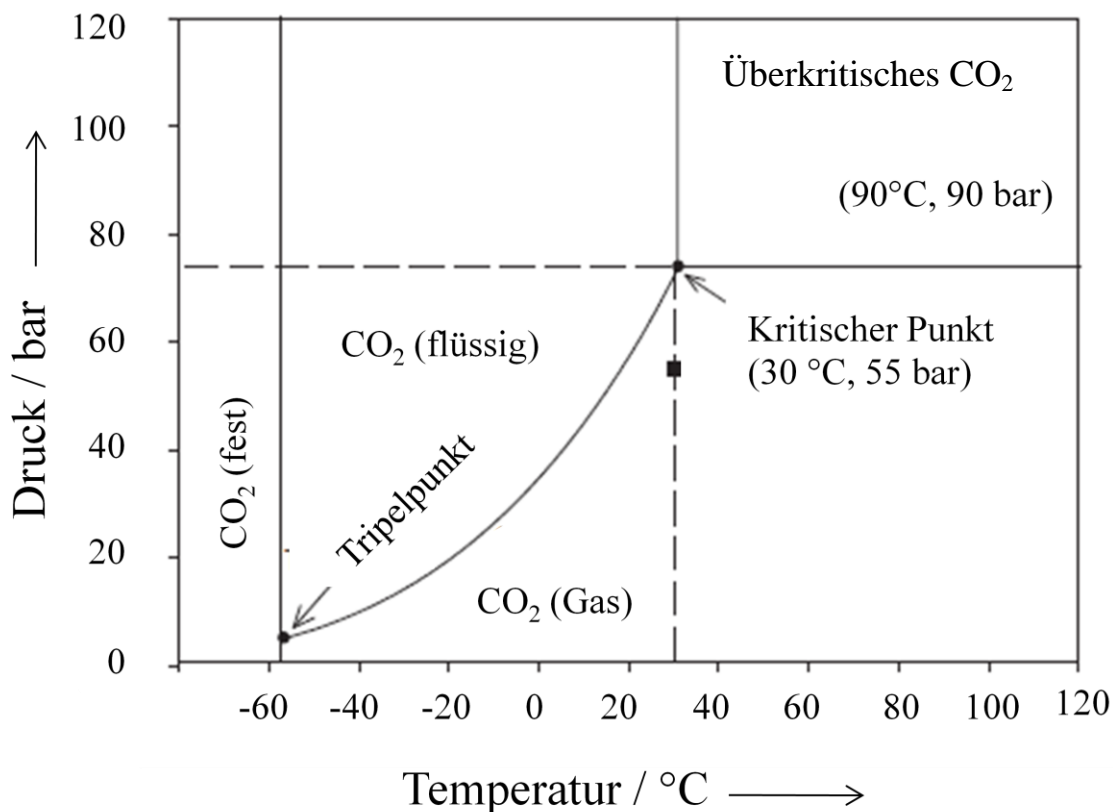
Wasserstoff nicht wesentlich anders in der Umgebung des Kohlenstoffatoms des Carbonats vorliegt als in der wasserarmen kristallinen Phase Aragonit, in dem Wasser als Anhaftung aus dem Syntheseprozess vorhanden ist. Wasser ist im ACC zur Stabilisierung des amorphen Charakters notwendig.<sup>[102]</sup> Das enthaltene Wasser liegt jedoch nicht anders vor, als es in kristallinen Proben mit minimaler Restfeuchte der Fall ist. Diese Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungen von Michel et al. und Nebel et al., in denen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, dass der Wasserstoff im ACC zum Großteil als Strukturwasser vorliegt und nicht in einer anderen Form wie beispielsweise als Hydrogencarbonat oder in Hydroxylgruppen.<sup>[32, 152, 163]</sup> Ein Vergleich von ACC und einer kristallinen Phase des Calciumcarbonats mittels <sup>13</sup>C-CP-MAS-Messungen bezüglich des C-H-Abstandes erfolgte jedoch bisher nicht.

### 4.1.5 Synthese von Nano-Calcit

Es sollten nanopartikuläre Calcitpartikel gefällt werden, um deren Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Größe mit den Lösungsenthalpien der drei in Abschnitt 4.1.2 gefällten wasserfreien Polymorphe des Calciumcarbonats zu vergleichen.

#### 4.1.5.1 Einführung in die Thematik

Nanopartikel sind Teilchen, deren Größe im Nanometerbereich liegt. Allgemein gilt, dass ein Partikel in mindestens einer Dimension kleiner als 100 nm sein muss, damit er als Nanopartikel bezeichnet werden kann. Dabei entspricht ein Nanometer (nm)  $10^{-9}$  Metern (m). Im nanoskaligen Bereich ist im Gegensatz zur makroskopischen Phase das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen so groß, dass sich physikalische und chemische Eigenschaften des Materials verändern können. Calciumcarbonat in seiner charakteristischen, rhomboedrischen Form wird durch Fällung aus wässrigen Lösungen gewonnen. Nanopartikuläre Calciumcarbonate werden oft mit zahlreichen Additiven synthetisiert, die die Größe und die polymorphe Phase bedingen.<sup>[164, 165]</sup> Die Fällung aus Kalkmilch ohne Zusatz von Additiven erlaubt eine große Bandbreite individuell einstellbarer Parameter wie Größe, Morphologie und Porosität.<sup>[166-168]</sup> Findet die Fällung in einem Hydrothermalprozess mit überkritischem Kohlenstoffdioxid statt, so erhält man submikrometer-große Calcitpartikel, die für industrielle Anwendungen von großem Interesse sind.<sup>[34]</sup> Die Kristallisation von Calcit aus Kalkmilch bei moderaten Temperaturen und Drücken von 55 bis 90 bar erlaubt eine hohe Ausbeute, und das gewonnene Calcit ist nanopartikulär und von 96 % iger Reinheit.<sup>[169]</sup> Durch Variation der Reaktionsbedingungen können unterschiedliche Partikelgrößen und Morphologien erhalten werden.<sup>[170]</sup> Phasenreiner Calcit konnte bisher nicht mit dieser Methode synthetisiert werden. Abbildung 41 zeigt das Temperatur-Druck Phasendiagramm von CO<sub>2</sub>.



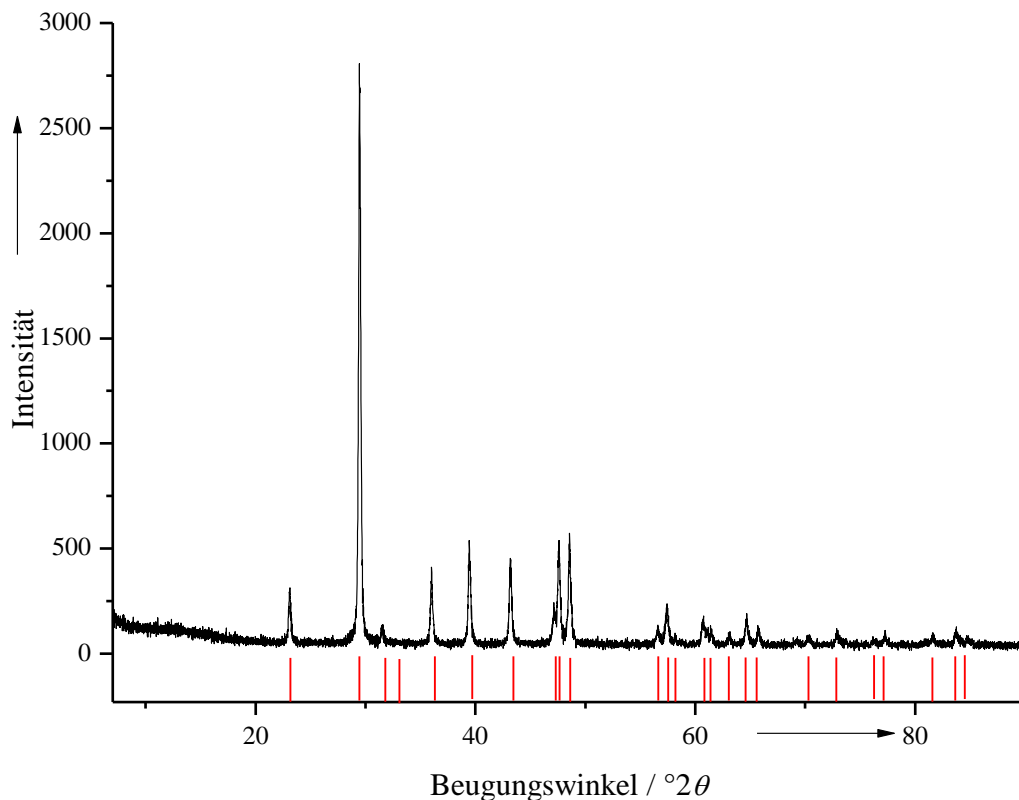
**Abbildung 41:** Temperatur-Druck Phasendiagramm von CO<sub>2</sub>.<sup>[170]</sup>

#### 4.1.5.2 Synthese und Charakterisierung nanoskaliger Calcitpartikel

Es wird eine gesättigte Lösung aus Calciumhydroxid in destilliertem Wasser hergestellt. Der Bodensatz wird mit einem Büchnertrichter abgesaugt und 500 mL der Lösung in ein 1,5 L großes Becherglas gegeben, das anschließend mit einem Uhrglas abgedeckt wird. Das Becherglas wird in einen Standautoklav mit 20 L Fassungsvermögen gestellt und 10 Minuten bei  $T = 40\text{ °C}$  und  $p = 55\text{ bar}$  ohne Rührung begast. Die anschließende Dekompression erfolgt innerhalb von fünf Minuten. Der erhaltene weiße Feststoff wird mit einem Büchnertrichter über einen 100 nm Glasfaser-Mikrofilter abgesaugt, mit Aceton gewaschen und bei  $70\text{ °C}$  24 h getrocknet.

Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 42 zu sehen. Das Pulverdiffraktogramm stimmt mit der ICDD-Referenz #83-0577 überein und zeigt phasenreinen Calcit.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 42:** Pulverdiffraktogramm des im Autoklaven gefällten Calcits aus gesättigter  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung,  $t = 10 \text{ min.}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$  und  $p = 55 \text{ bar}$ .

Alle gängigen Methoden zur Teilchengrößenbestimmung konnten aufgrund der vorhandenen Kohlensäure, die direkt nach der Fällung lange in der Dispersion verblieb, nicht verwendet werden. Die  $\text{CO}_2$ -Bläschen führten zu fehlerhaften DLS- (engl. *Dynamic Light Scattering*) und NTA-Ergebnissen (engl. *Nanoparticle Tracking Analysis*), da die dort eingesetzten Laser stets die Kohlensäurebläschen detektierten. Die Scheibenzentrifuge konnte aufgrund der starken Schaumentwicklung nicht richtig befüllt werden und konnte ebenfalls nicht zur Größenbestimmung verwendet werden. Nach der Isolierung der Partikel aus der Kohlensäure, waren die Partikel aufgrund fehlender Stabilisierung nicht redispergierbar. Daher konnte die Partikelgröße nur mathematisch aus dem Pulverdiffraktogramm (Abbildung 42) bestimmt werden. Weisen Kristalle bei der Pulverdiffraktometrie Größen im nanopartikulären

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

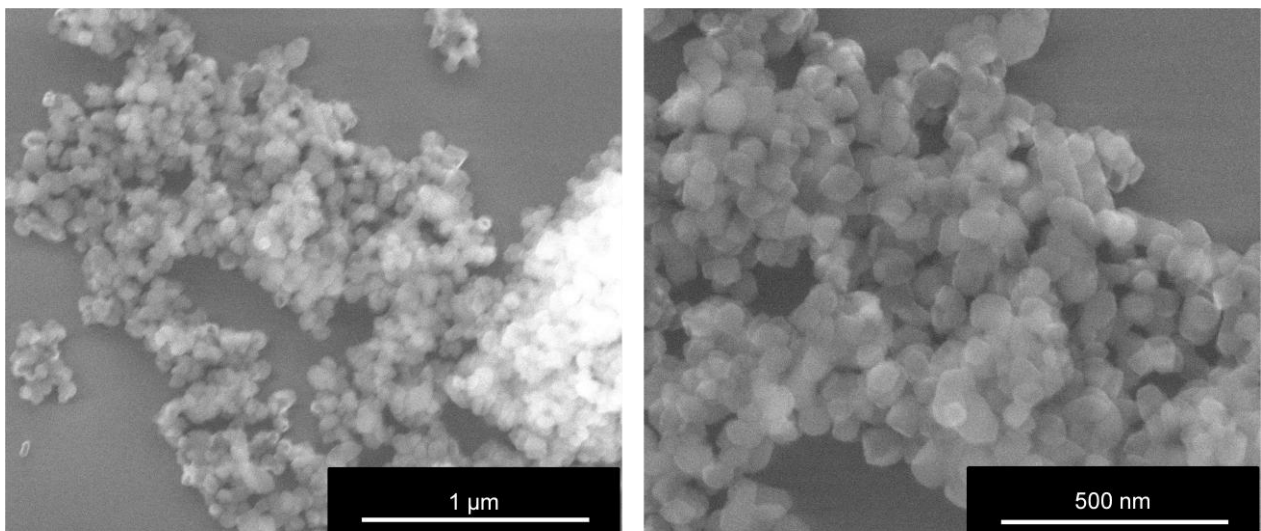
Bereich auf, so hat das eine Reflexverbreiterung im Diffraktogramm zur Folge. Diese Verbreiterung wird durch die Scherrer-Gleichung beschrieben:

$$\Delta(2\theta_{hkl}) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (21)$$

mit  $\Delta(2\theta_{hkl})$  = Reflexverbreiterung,  $K$  = Scherrer-Formfaktor (Form der Kristallitausdehnung),  $\lambda$  = Wellenlänge,  $\theta_{hkl}$  = Beugungswinkel,  $L$  = Breite der Kristalle.

Der Formfaktor  $K$  in der Scherrer-Gleichung kann die Werte  $K = 1$  bei Verwendung der Integralbreite  $I_B$  und  $K = 0,89$  bei Verwendung der Halbwertsbreite FWHM annehmen. Es ergibt sich so für den Nano-Calcit eine Größe von  $L(I_B) = 40$  nm und  $L(\text{FWHM}) = 49$  nm.

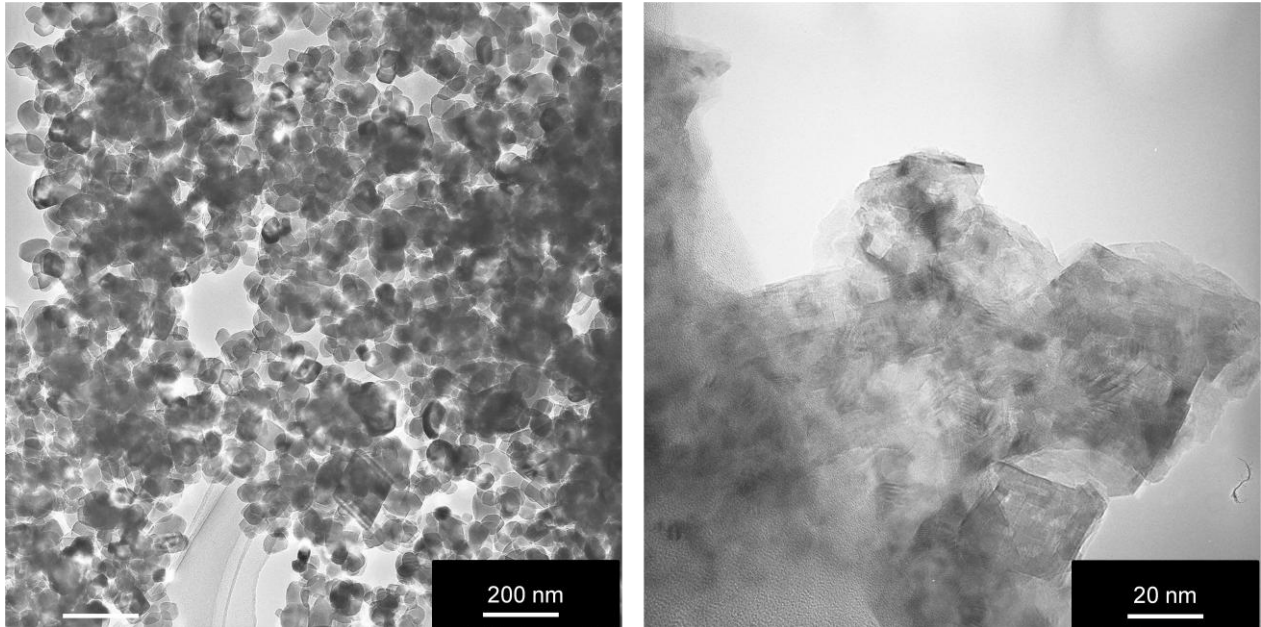
Diese Größenbestimmung kann mittels REM-Aufnahmen und TEM-Aufnahmen überprüft werden (Abbildung 43). Die Partikel sind kugelförmig mit einer durchschnittlichen Größe von 50 bis 80 nm.



**Abbildung 43:** REM-Aufnahmen des im Autoklaven gefällten Calcits aus gesättigter Calciumhydroxidlösung,  $t = 10$  min,  $T = 40$  °C und  $p = 55$  bar.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Eine bessere Bildqualität wird durch Aufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop erhalten. Abbildung 44 zeigt die nanoskaligen Calcitpartikel.



**Abbildung 44:** TEM-Aufnahmen des im Autoklaven gefällten Calcits aus gesättigter Calciumhydroxidlösung,  $t = 10$  min,  $T = 40$  °C und  $p = 55$  bar.

Die Calciumcarbonatpartikel sind nicht, wie aus den REM-Aufnahmen zu erkennen kugelförmig, sondern annähernd rhomboedrisch miteinander verwachsen. Bei höherer Vergrößerung sind die Netzebenen des Calciumcarbonats gut zu erkennen (Abbildung 44 rechts). Es ist ersichtlich, dass viele Partikel größtenteils deutlich kleiner als 80 nm sind.

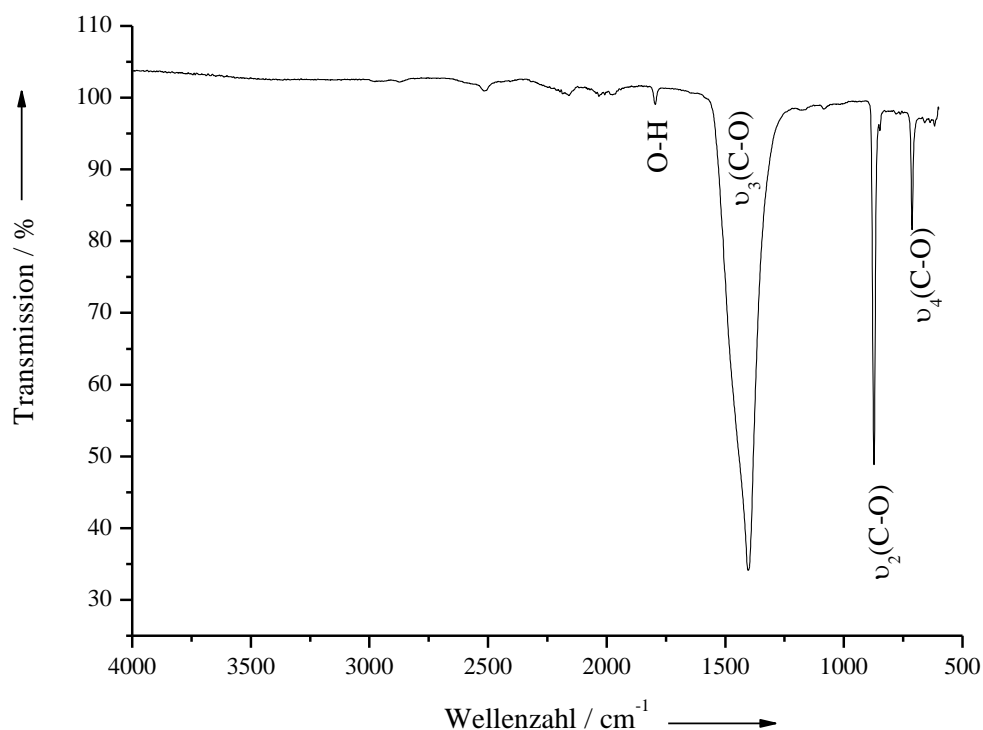
Die Elementaranalyse gibt Aufschluss über die Zusammensetzung des Calciumcarbonats. Tabelle 15 sind die elementaranalytischen Daten zu entnehmen. Die Zusammensetzung entspricht sehr gut den theoretischen Werten für Calciumcarbonat.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 15:** Ergebnisse der Elementaranalyse des im Autoklaven gefällten Calcits aus gesättigter CaOH-Lösung,  $t = 10$  min.,  $T = 40$  °C und  $p = 55$  bar.

Element	Gefunden / %	Theorie / %
Ca	39,04±0,4	40,04
C	11,83±0,03	12,00
H	0,17±0,0	-
O	48,76±0,28	47,95

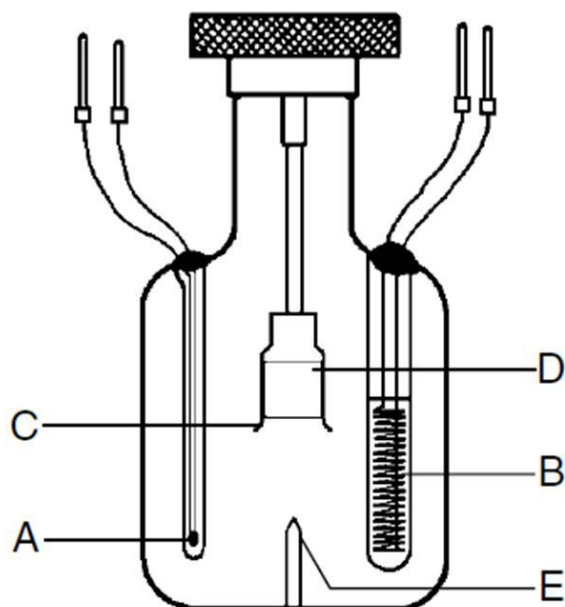
Abbildung 45 zeigt das IR-Spektrum des Nano-Calcits. Die typischen Schwingungsbanden von Calciumcarbonaten sind gut zu erkennen.<sup>[143]</sup> Die im Calcit verbotene symmetrische C-O Streckschwingung ( $\nu_1$ -Bande) ist nicht vorhanden. Die Carbonylschwingung bei  $1406\text{ cm}^{-1}$  ist stark ausgeprägt. Es ist nur eine minimale OH-Schwingung zu erkennen.



**Abbildung 45:** IR-Spektrum des im Autoklaven gefällten Calcits aus gesättigter Calciumhydroxidlösung,  $t = 10$  min.,  $T = 40$  °C und  $p = 55$  bar

#### 4.1.5.3 Bestimmung der Lösungsenthalpie von Calciumcarbonat-Nanopartikeln im Vergleich zu allen wasserfreien polymorphen Calciumcarbonaten

Um die Lösungsenthalpie der verschiedenen Calciumcarbonate zu bestimmen, werden jeweils 100 mg  $\text{CaCO}_3$  in eine Kapsel aus dünnwandigem Glas eingewogen und verschlossen. Die Kapsel wird in ein LKB 8700 Reaktions-Lösungs-Kalorimeter eingebracht und mit 0,1 molarer Salzsäure bedeckt. Die Datensammlung und die elektrische Kalibration werden mit dem CBCAL 1.0 Programm über einen Computer vorgenommen.<sup>[171]</sup> Der Reaktionsbehälter des Kalorimeters ist in Abbildung 46 zu sehen. Die Glasampulle wird mit dem Stempel nach unten gedrückt und zerbricht an dem Dorn im Inneren der Messzelle. Die dabei frei werdende Lösungswärme wird über einen Thermistor erfasst.



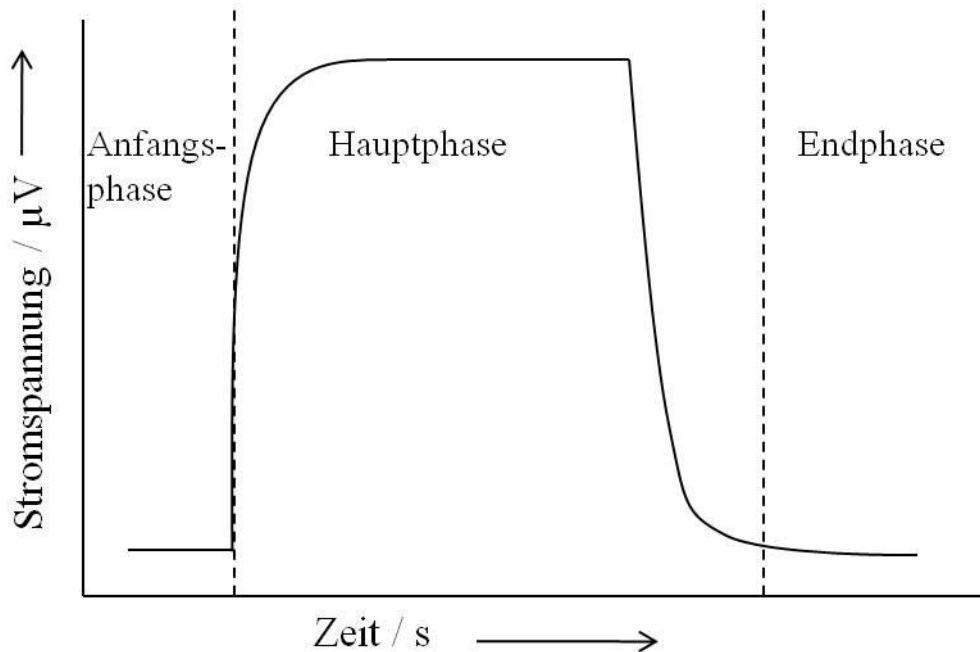
**Abbildung 46:** Der Reaktionsbehälter des LKB 8700 Reaktions-Lösungs-Kalorimeter. **A:** Thermistor, **B:** Heizstab, **C:** Halter/Rührer, **D:** Glasampulle, **E:** Dorn.<sup>[171]</sup>

Zu jedem Experiment werden zwei Messgraphen aufgenommen, zunächst die elektrische Kalibration und danach die Auflösung der Calciumcarbonate. Jeder Messgraph besteht aus der Auftragung der Messdaten des Thermistors, der eine



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Änderung der Stromspannung gegen die verstrichene Zeit anzeigt. Das Diagramm gliedert sich in drei Bereiche, die Anfangs-, Haupt- und Endphase. Abbildung 47 zeigt die schematische Darstellung eines Messgraphen.



**Abbildung 47:** Schematische Darstellung eines Messgraphen im Lösungskalorimeter.

Bei der elektrischen Kalibration erzeugt die Stromquelle ein konstantes Stromspannungspotenzial in Volt ( $U$ ). Dieses Stromspannungspotenzial fließt für  $t$  Sekunden gegen den Widerstand der Messzelle. Daraus ergibt sich die Stromstärke ( $I$ ), die in Ampere gemessen wird. Durch den Joule-Effekt wird während der Hauptphase der Kalibration die Wärme  $Q$  in der Zelle erzeugt, die über Gleichung 22 berechnet werden kann:

$$Q = \int U I dt \quad (22)$$

mit  $Q$  = Wärme,  $U$  = Stromspannung,  $I$  = Stromstärke

Die Kalibrationskonstante  $\varepsilon$  berechnet sich nach:

$$\varepsilon = \frac{Q}{A_K} \quad (23)$$

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

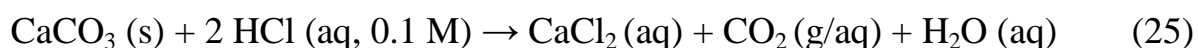
mit  $A_K$  = Fläche des entsprechenden Kalibrationsgraphen.

Die molare Standardreaktionsenthalpie der zu untersuchenden Auflösungsreaktion ergibt sich aus:

$$\Delta_r H_m^\circ = \varepsilon \frac{A_M}{n} \quad (24)$$

mit  $\varepsilon$  = Mittelwert der Kalibrationskonstanten,  $A_M$  = Fläche des entsprechenden Messgraphen,  $n$  = Stoffmenge.

Die genauen Einwaagen und Einzelergebnisse sind Tabelle 16 zu entnehmen. Es werden die in Abschnitt 4.1.2 synthetisierten Calciumcarbonate sowie das in Abschnitt 4.1.4 dargestellte Nano-Calcit untersucht. Dabei findet bei allen polymorphen Phasen folgende Reaktion statt:



Das sich bildende  $\text{CO}_2$  liegt teilweise gelöst und teilweise gasförmig vor. Das erschwert die Interpretation der nachfolgenden Enthalpiebetrachtungen. Da jedoch stets dieselbe Menge Calciumcarbonat eingewogen wird und daher auch dieselbe Menge  $\text{CO}_2$  entstehen muss, wird dieser Effekt im Vergleich der einzelnen Phasen (Differenzbildung) als vernachlässigbar angesehen.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 16:** Versuchsparameter und Einzelergebnisse aller durchgeführten kalorimetrischen Untersuchungen an allen wasserfreien Polymorphen des Calciumcarbonats und Nano-Calcit und die resultierende Lösungsenthalpie (bezogen auf die Reaktion in Gleichung 25).

Nr.	$m(\text{CaCO}_3)$ / mg	$n(\text{CaCO}_3)$ / mol	$n(\text{HCl})$ / $n(\text{CaCO}_3)$	$\epsilon$ / $\text{J K}^{-1}$	$\Delta T_{\text{ad}}$ / mK	$Q$ / J	$\Delta_r H^\circ$ / $\text{J g}^{-1}$
Calcit (makroskopisch)							
1	100,90	0,0010081	9,9	445,912	75,541	-33,685	-333,842
2	100,29	0,001002	10,0	446,839	75,459	-33,718	-336,205
3	100,88	0,0010079	9,9	446,839	75,179	-33,593	-332,999
4	100,70	0,0010061	9,9	446,839	74,288	-33,195	-329,640
Nano-Calcit							
1	100,58	0,0010049	10,0	447,811	78,119	-34,983	-347,808
2	100,76	0,0010067	9,9	446,824	79,017	-35,307	-350,404
3	100,08	0,0009999	10,0	446,887	82,002	-36,646	-366,163
4	100,37	0,0010028	10,0	444,815	83,071	-36,951	-368,150
Aragonit							
1	99,97	0,0009988	10,0	444,583	78,119	-33,150	-331,603
2	99,86	0,0009977	10,0	444,840	79,017	-32,984	-330,307
3	99,80	0,0009971	10,0	444,840	82,002	-33,073	-331,388
Vaterit							
1	100,47	0,0010038	10,0	445,187	81,728	-36,384	-362,140
2	100,33	0,0010024	10,0	444,906	78,964	-35,132	-350,160
3	100,22	0,0010013	10,0	444,971	82,876	-36,877	-367,965

Es werden die Mittelwerte der Lösungsenthalpie  $\Delta_r H^\circ$  gebildet. Tabelle 17 zeigt eine Übersicht der Lösungsenthalpien aller untersuchten Calciumcarbonate.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

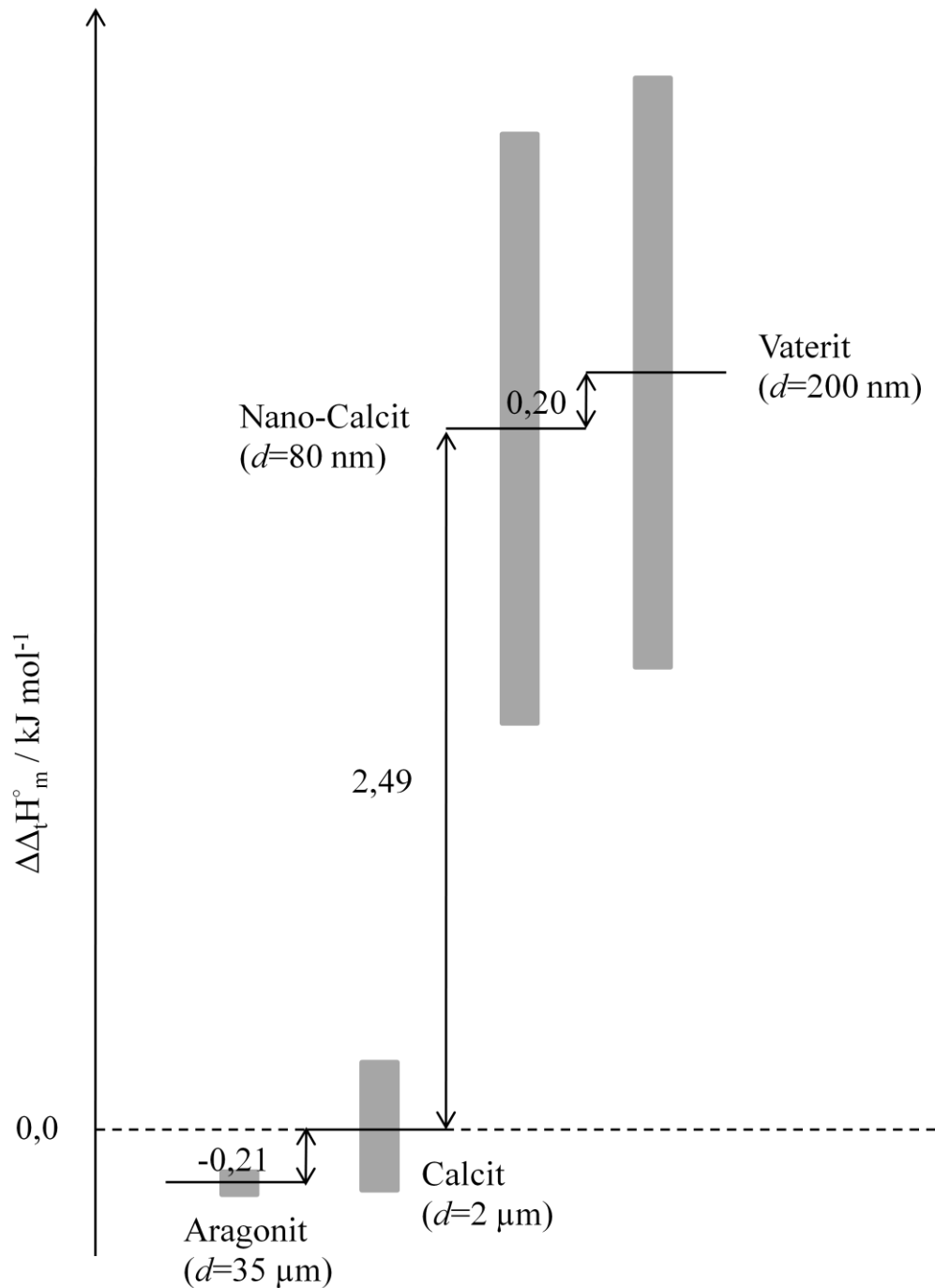
**Tabelle 17:** Mittelwerte der Lösungsenthalpien aller untersuchten Calciumcarbonate aus Tabelle 16.

$\text{CaCO}_3$	$\Delta_r H^0 / \text{J g}^{-1}$	$\Delta_r H_m^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
Nano-Calcit	$-358,1 \pm 10,5$	$-35,84 \pm 1,05$
Calcit (makroskopisch)	$-333,2 \pm 2,7$	$-33,34 \pm 0,23$
Aragonit	$-331,1 \pm 0,8$	$-33,14 \pm 0,08$
Vaterit	$-360,1 \pm 10,5$	$-36,04 \pm 1,05$

Die berechneten Lösungsenthalpien werden nun graphisch in Abbildung 48 dargestellt (aus den Mittelwerten in Tabelle 17 berechnet). Dabei wird der makroskopische Calcit mit einer durchschnittlichen Korngröße von  $2 \mu\text{m}$  als Referenz verwendet und die Lösungsenthalpien als Differenz zu dieser Referenz dargestellt. Da alle kalorimetrischen Messungen sich auf Gleichung 25 beziehen und überall annähernd die gleiche Menge eingewogen wurde, wird davon ausgegangen, dass sich der Endzustand der Reaktion immer nach derselben Zeit einstellt.

Die Reihenfolge zunehmender relativer Lösungsenthalpien von makroskopischem Aragonit über makroskopischen Calcit zu Nano-Calcit und nanoskaligem aber thermodynamisch instabilerem Vaterit ist sinnvoll, da makroskopischer Aragonit und Calcit enthalpisch stabiler sind.<sup>[172]</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 48:** Differenzen der Lösungsenthalpien ( $\Delta\Delta_t H_m^\circ$ ) der vier untersuchten Calciumcarbonate aus Tabelle 17, die Fehlerbalken sind in grau dargestellt.

Vergleicht man nun die bestimmten Lösungsenthalpienwerte von makroskopischem Calcit und Aragonit mit theoretisch bestimmten Werten, so erhält man dieselben Enthalpiedifferenzen. Die auf der Literatur<sup>[172]</sup> basierende berechnete relative Lösungsenthalpiedifferenz von makroskopischem Calcit und

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Aragonit ist in Tabelle 18 aufgeführt. Daten zu Vaterit oder Nano-Calcit sind nicht verfügbar, weswegen diese Berechnung nicht durchgeführt werden konnte.

**Tabelle 18:** Die auf der Literatur basierende, berechnete relative Lösungsenthalpiedifferenz für Aragonit, bezogen auf makroskopischen Calcit.<sup>[172]</sup>

$\text{CaCO}_3$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f h^\circ / \text{J g}^{-1}$	$\Delta / \text{J g}^{-1} (**)$	$\Delta / \text{kJ mol}^{-1}$
Calcit	$-1206,95 \pm 0,80$	$-12059,02$		0
Aragonit	$-1207,16 \pm 0,80$	$-12061,12$	-2,10	$-0,21 \pm 0,8$

Thermodynamisch ist Aragonit instabiler als Calcit, hat aber eine geringfügig größere Gitterenergie.<sup>[172]</sup> Durch den Beitrag der Entropie wird die Stabilitätsreihenfolge umgekehrt, so dass Calcit stabiler als Aragonit ist, wenn die Gibbsenergie beider Phasen miteinander verglichen wird.<sup>[172]</sup> Es ist jedoch an dieser Stelle zu bemerken, dass der Unterschied der Lösungsenthalpien beider Phasen lediglich  $0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt und so innerhalb des angenommenen Fehlers sowohl für die berechneten Werte als auch für die Literaturwerte ( $\pm 0,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[172]</sup> liegt.

Die Stabilitätsreihenfolge von Nano-Calcit und Vaterit liegt ebenfalls innerhalb der Messungenauigkeit. Da die bei diesen Proben auftretenden Fehler wesentlich größer sind als die der makroskopischen Calciumcarbonate, kann eine endgültige Aussage über die Verlässlichkeit der Ergebnisse an dieser Stelle nicht getroffen werden. Vaterit bildet im Fällungsprozess Agglomerate, die selbst unter identischen experimentellen Bedingungen, unterschiedliche Morphologien erzeugen. So konnte experimentell nachgewiesen werden, dass innerhalb der Agglomerate die Dichte und die Größe der einzelnen Kristalle variierte, was zu großen Unterschieden in der spezifische Oberfläche führte.<sup>[173]</sup> So kann an dieser Stelle vermutet werden, dass für Nanocalcit ein ähnlicher Zusammenhang besteht. Da die spezifische Oberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit der Calciumcarbonatpartikel hat, könnte es durchaus

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

sein, dass weniger agglomerierte nanoskalige Phasen einen differenzierten Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Löslichkeit zeigen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Phasenumwandlung von Calciumcarbonat von Günther et. al. werden vergleichend betrachtet und sind in Tabelle 19 aufgeführt.<sup>[174]</sup> Dabei wurde die Enthalpie beim thermisch induzierten Übergang von einer thermodynamisch instabileren Calciumcarbonat-Modifikation in Calcit im Feststoff mittels DSC (engl. *Differential scanning calorimetry*) bestimmt.

**Tabelle 19:** Phasenumwandlungsenthalpien aus DSC-Messungen von Günther et al..<sup>[174]</sup>

Phasenübergang	$T_r / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{tr}H / \text{kJ mol}^{-1}$
Aragonit $\rightarrow$ Calcit	455 $\pm$ 10	0,403 $\pm$ 8,0
Vaterit $\rightarrow$ Calcit	320-460	-3,12 $\pm$ 0,1
ACC $\rightarrow$ Calcit	276 $\pm$ 10	-15,0 $\pm$ 3,0

Lediglich die exotherme Umwandlungsenthalpie von ACC zu Calcit liegt in derselben Größenordnung wie die in dieser Arbeit vorgestellten Enthalpiebestimmungen. Die Phasenumwandlungsenthalpie von Vaterit in Calcit ist exotherm und deutlich niedriger, der Übergang von Aragonit zu Calcit ist endotherm. Demnach ist die Umwandlung von thermodynamisch instabileren Calciumcarbonatphasen in Calcit mit einem kleineren Enthalpiebetrag verbunden als die vollständige Auflösung der Calciumcarbonate.

#### 4.1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Hilfe des modularen Kristallisationsreaktors konnten die drei wasserfreien Polymorphe des Calciumcarbonats phasenrein gefällt werden. Reines amorphes Calciumcarbonat und durch Magnesium an der Kristallisation gehindertes amorphes Calciumcarbonat konnten ebenfalls aus der modularen

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Kristallisationsapparatur kontinuierlich gewonnen werden. Das amorphe Calciumcarbonat ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit bis zu zwei Wochen stabil. Alle fünf Modifikationen des Calciumcarbonats wurden mit 10 %  $^{13}\text{C}$  enthaltendem Carbonat dotiert, um sie für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zugänglicher zu machen.

Die Tensorelemente der Anisotropie der chemischen Verschiebung konnten aus dem  $^{13}\text{C}$ -HPDEC-MAS-Spektrum von amorphem Calciumcarbonat bestimmt werden. Ein Vergleich mit der Literatur zeigte weitestgehende Übereinstimmungen mit einem anderen synthetischen ACC, das nicht mit  $^{13}\text{C}$ -haltigem Carbonat angereichert wurde. Die Unterschiede zu den literaturbekannten kristallinen Phasen sind ebenfalls nicht sehr groß, weswegen davon ausgegangen wird, dass ACC eine Mischung aller möglichen chemischen Umgebungen von Calciumcarbonat darstellt. Durch eine Variation der Entkopplungszeiten der kreuzpolarisierten NMR-Messungen konnte der mittlere C-H-Abstand von ACC und Aragonit verglichen werden. Er ist beim ACC um etwa 8 % größer als beim Aragonit, was den Schluss nahe legt, dass der im ACC enthaltene Wasserstoff nicht wesentlich anders in der Umgebung des Kohlenstoffatoms des Carbonats vorliegt als in der wasserarmen kristallinen Phase Aragonit, in der Wasser als Anhaftung aus dem Syntheseprozess vorhanden ist.

Nanopartikulärer Calcit konnte ohne Additive im Autoklaven aus Kalkmilch mit einer Größe von 40-50 nm synthetisiert werden. Der Vergleich zwischen den Lösungsenthalpien der drei wasserfreien Calciumcarbonate mit Nano-Calcit zeigt, dass Nano-Calcit geringfügig stabiler ist als Vaterit. Aragonit repräsentiert unter den gegebenen Bedingungen die schwerlöslichste Form des Calciumcarbonats. Diese Ergebnisse für makroskopischen Calcit und Aragonit stimmen gut mit theoretisch berechneten Werten überein.



## **4.2 Adsorption von Biomolekülen an Calciumcarbonat**

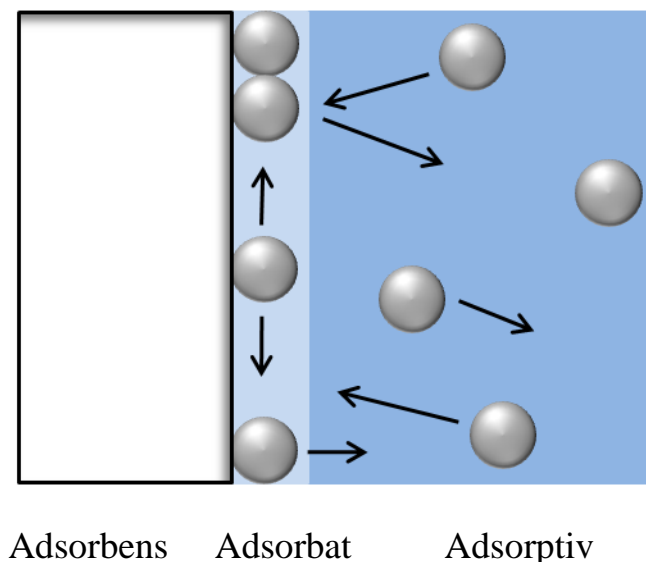
Es sollte die Adsorption von Biomolekülen an allen polymorphen wasserfreien Calciumcarbonaten untersucht werden. Ziel war dabei, einen funktionierenden Trennmechanismus zu finden, bei dem zwei verschiedenen Klassen von Biomolekülen an Calciumcarbonat voneinander getrennt werden können. Idealerweise sollte dabei das Substrat regenerierbar sein.

### **4.2.1 Einführung in die Thematik**

Allgemein bezeichnet die Adsorption einen Prozess, bei dem Stoffe aus der Gasphase oder aus Lösungen (Adsorptiv) an der Oberfläche eines anderen Stoffes (Adsorbens) anhaften und sich dort anreichern können (Adsorbat).<sup>[175]</sup>

Die Adsorption kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Zum einen die physikalische Adsorption, die Physisorption genannt wird. Dabei sind nur schwache Kräfte, meist van-der-Waals-Kräfte, wirksam. Die im Adsorbat enthaltenen Teilchen sind dabei auf der Oberfläche des Adsorbens frei beweglich. Zum anderen ist die Chemisorption mit der Bildung neuer chemischer Bindungen zwischen Adsorbat und Adsorbens verbunden. Für diese Arbeit ist jedoch nur die Physisorption von Bedeutung. Der entgegengesetzte Prozess der Adsorption wird Desorption genannt und beschreibt die Ablösung der adsorbierten Stoffe von der Oberfläche. Die Physisorption entspricht im Wesentlichen einer chemischen Gleichgewichtsreaktion zwischen Adsorption und Desorption, da ein System stets ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption des Adsorbats anstrebt und ist schematisch in Abbildung 49 gezeigt.<sup>[176]</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 49:** Schematische Darstellung der Physisorption. Das Adsorptiv wird aus der Lösung als Adsorbat auf der Oberfläche des Adsorbens angelagert und ist darauf frei beweglich. Das Adsorbat steht im dynamischen Gleichgewicht mit dem Adsorptiv.

Die Lage des sich ausbildenden Gleichgewichts hängt von Oberflächeneigenschaften, wie Struktur und Größe, und von den eingestellten äußeren Parametern, wie Druck und Temperatur, ab. Ebenfalls hat die Konzentration des Adsorptivs einen wesentlichen Einfluss. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Möglichkeit besteht, Calciumcarbonat in der Papierchromatographie zu verwenden, indem Papier mit Calcit beschichtet wird. Es gelang so 34 verschiedene organische Säuren voneinander zu trennen. Es handelte sich hierbei um Tricarbonsäuren, Dicarbonsäuren und Aminosäuren sowie deren Derivate. Als mobile Phase wurden unter anderem Aceton, Wasser und Ethanol verwendet. Es erfolgte dabei eine Adsorption der Säuren an Calcit.<sup>[177]</sup> In der Literatur wurde ebenfalls beschrieben, dass eine chromatographische Trennung von Aminosäuren, Nucleosiden und Nucleotiden mit Calciumcarbonaten unbestimmter Polymorphie als stationärer Phase möglich war. Im Experiment gelang es so, verschiedene Aminosäuren gut voneinander zu trennen.<sup>[178]</sup> Es besteht des Weiteren die Möglichkeit, selektiv *L*- und *D*-Aminosäuren an Calcit zu adsorbieren. Dabei wurde natürlich

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

vorkommender Calcit in eine Lösung, die ein racemisches Gemisch aus *D*- und *L*-Asparaginsäure enthält, gegeben. Es konnte eine signifikante Adsorption und chirale Selektivität von *D*- und *L*-Enantiomeren beobachtet werden. Diese zeigte sich jedoch nur an bestimmten Kristallflächen des Calcits.<sup>[179]</sup> Ferner konnte Calciumcarbonat als Bestandteil von porösen bidispersen Mikrokugeln, die über radikalische Copolymerisation synthetisiert wurden, als stationäre Phase dienen. Die chemische Natur des Calciumcarbonats spielte hierbei jedoch keine Rolle. Vielmehr wurde die Porenstruktur als hilfreich angesehen, da eine solche Morphologie eine große Oberfläche bietet, die bei der Trennung nützlich ist. So konnte die Effizienz der eingesetzten Materialien erhöht werden.<sup>[180, 181]</sup>

## 4.2.2 Die beteiligten Spezies

### 4.2.2.1 Calciumcarbonat als Adsorbens

Neben den in Abschnitt 4.1.4 charakterisierten Calciumcarbonaten wurden acht Proben der Firma Schaefer Kalk auf ihre Adsorptionseigenschaften untersucht. Diese werden durch großtechnische Fällung aus wässrigen Calciumhydroxidlösungen durch Einleitung von CO<sub>2</sub> gewonnen. Tabelle 20 gibt einen Überblick über die eingesetzten Calciumcarbonate und deren spezifische Oberfläche. Amorphes Calciumcarbonat wurde ebenfalls auf seine Adsorptionseigenschaften untersucht. Da jedoch keine Adsorption an ACC feststellbar war, wird im Folgenden nicht weiter darauf eingegangen.

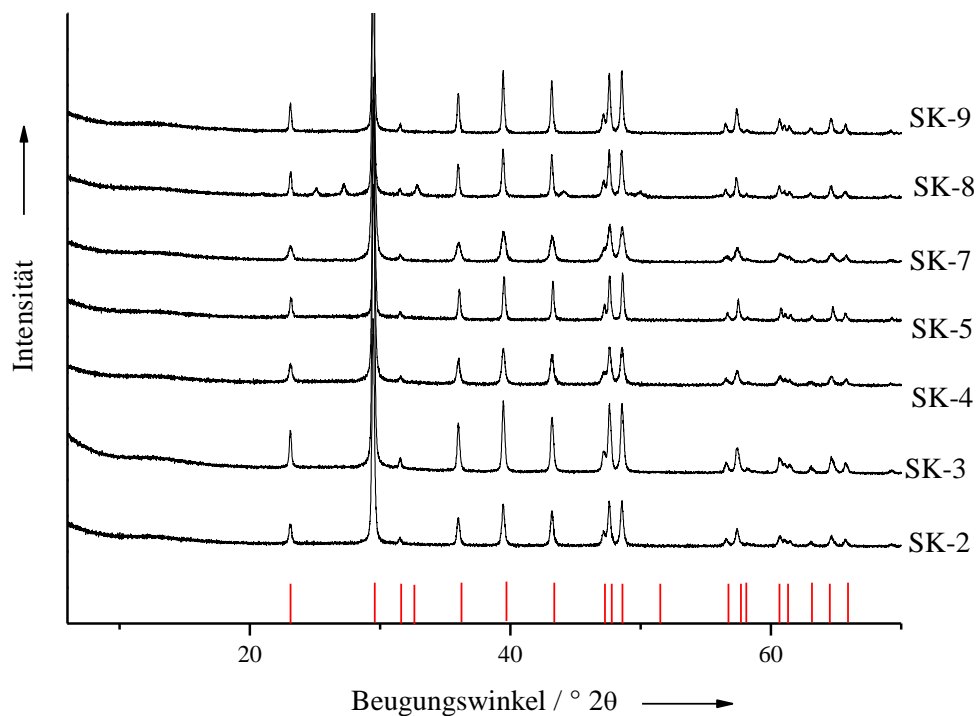
**Tabelle 20:** Die eingesetzten Calciumcarbonate, deren Morphologie, Polymorphie und spezifische Oberfläche (SK = Proben der Firma Schaefer Kalk). Die Morphologie der Partikel wurde vom Kooperationspartner angegeben.

CaCO <sub>3</sub>	Phase des Substrats	Spezifische Oberfläche (B.E.T) / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Calcit	rhomboedrisch	0,7
Aragonit	nadelförmig	2,1
Vaterit	kugelförmig	4,9
SK-2	Calcit, rhomboedrisch	26,0
SK-3	Calcit, rhomboedrisch	29,2
SK-4	Calcit, rhomboedrisch	34,6
SK-5	Calcit, rhomboedrisch	11,0
SK-6	Aragonit, nadelförmig	10,2
SK-7	Calcit, rhomboedrisch	54,5
SK-8	Calcit, plättchenförmig	18,2
SK-9	Calcit, skalenoedrisch	8,1

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Proben der Firma Schaefer Kalk werden an dieser Stelle weiter charakterisiert, die Charakterisierung der selbst synthetisierten Calciumcarbonate erfolgte bereits in Abschnitt 4.1.4.

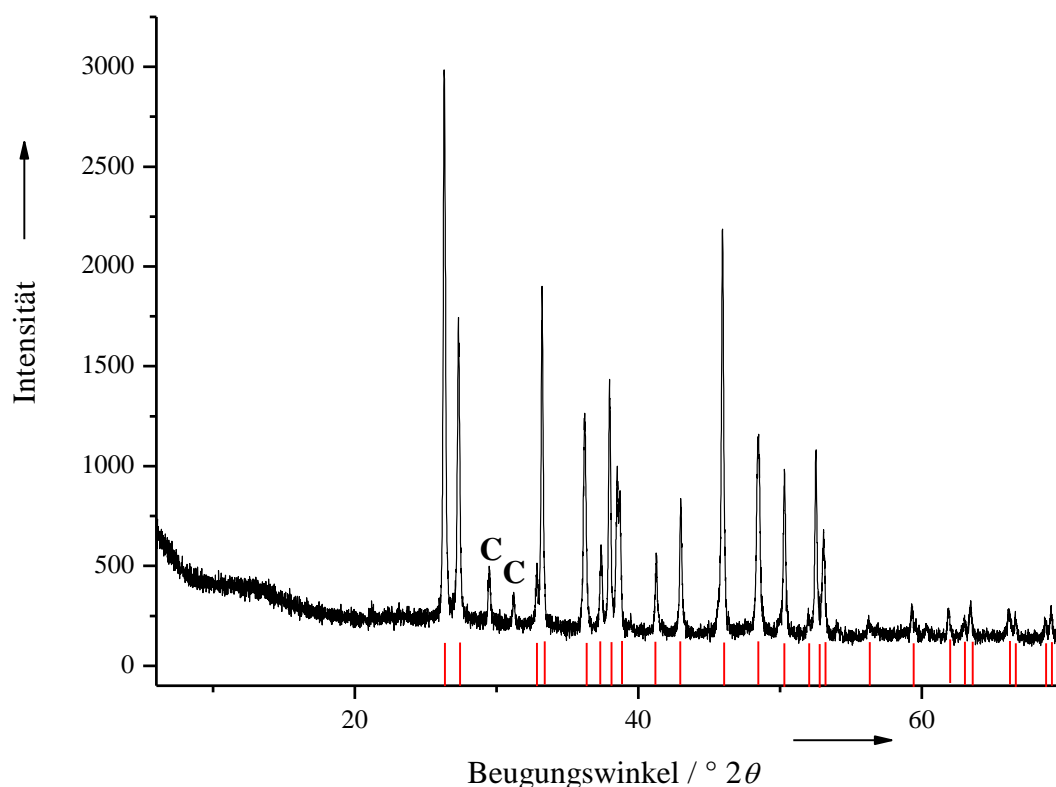
Die Pulverdiffraktogramme der Calcitproben der Firma Schaefer Kalk sind in Abbildung 50 gezeigt und entsprechen alle der ICDD-Referenz #83-0578 von Calcit (rot).



**Abbildung 50:** Pulverdiffraktogramme der Calcitproben, welche von der Firma Schaefer Kalk zur Verfügung gestellt wurden. Die Referenzreflexlagen für Calcit sind in rot dargestellt.

Das Pulverdiffraktogramm der Aragonit-Probe (SK-6) ist in Abbildung 51 zu sehen. Es sind zwei Reflexe der Calcitphase zu identifizieren. Daher kann nicht von phasenreinem Aragonit gesprochen werden. Die übrigen Reflexlagen entsprechen der ICDD-Referenz #76-0606 von Aragonit.

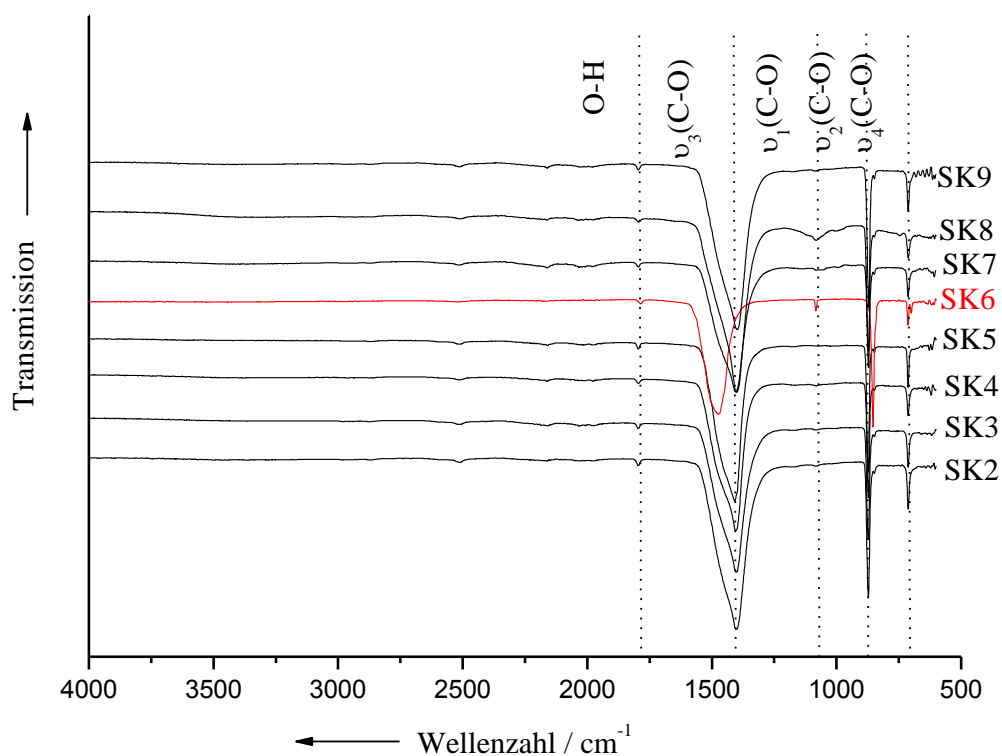
#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 51:** Pulverdiffraktogramm der Aragonitprobe SK-6. Mit „C“ sind die Reflexlagen des Calcits markiert.

Die IR-Spektren der Proben der Firma Schaefer Kalk (Abbildung 52) zeigen die charakteristischen Schwingungsbanden von Calciumcarbonat und entsprechen den in der Literatur bekannten Spektren.<sup>[142]</sup> Die symmetrische C-O-Streckschwingung ( $\nu_1$ -Bande) ist im Calcit verboten und tritt daher bei diesen Proben nur schwach in Erscheinung. Beim Aragonit (SK-6) ist sie etwas stärker ausgeprägt. Bei dieser Probe ist auch die  $\nu_3$ -Bande etwas zu höheren Wellenzahlen verschoben, was aber ebenfalls der Literatur entspricht.<sup>[142]</sup> Die Proben sind nahezu wasserfrei, was durch die elementaranalytischen Daten aus Tabelle 21 bestätigt wird.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



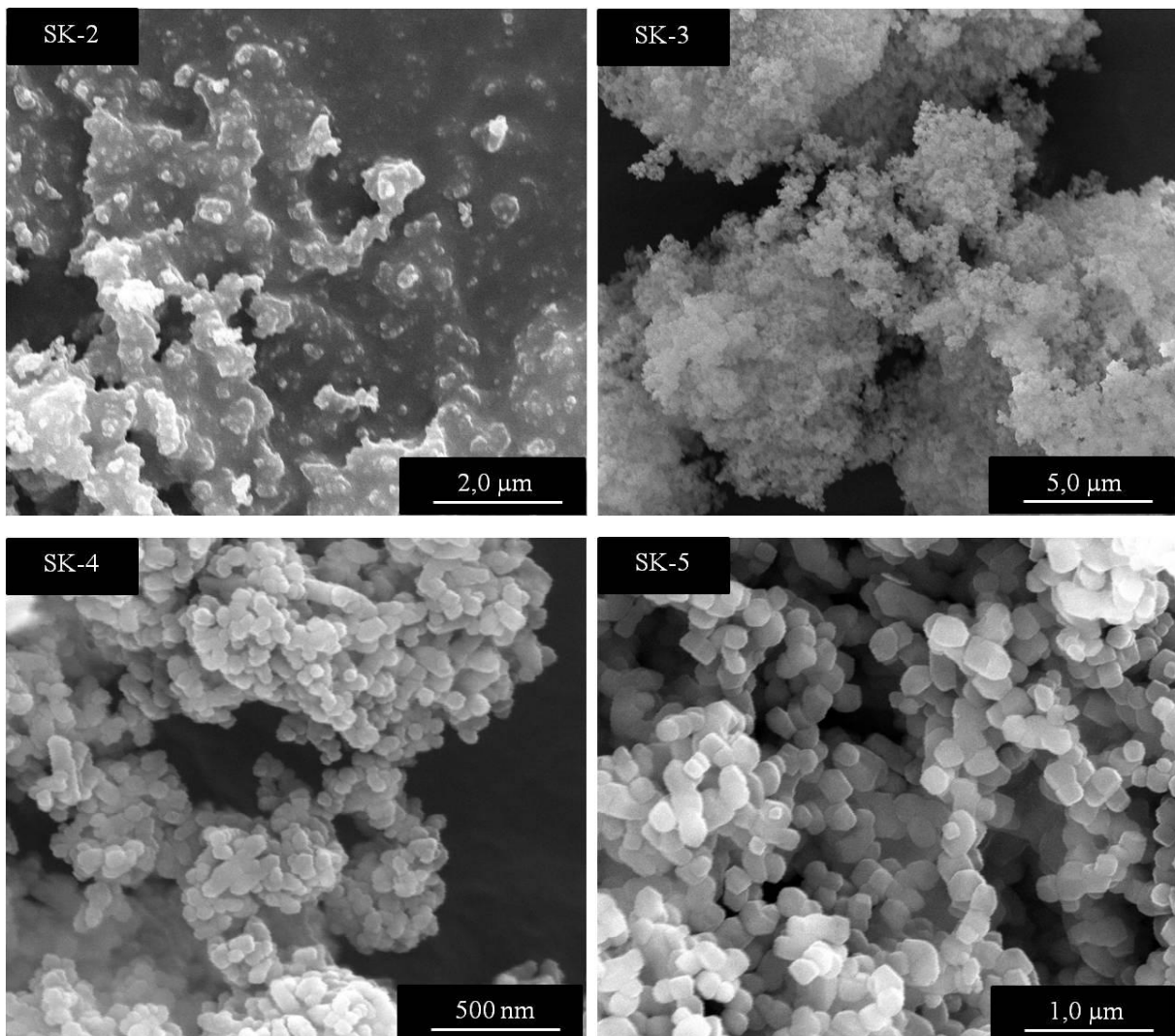
**Abbildung 52:** IR-Spektren der Calciumcarbonate, die von der Firma Schaefer Kalk zur Verfügung gestellt wurden. Die Aragonitprobe SK-6 ist rot hervorgehoben.

**Tabelle 21:** Ergebnisse der Elementaranalyse der Proben der Firma Schaefer Kalk.

<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>Gefunden Ca</b> / %	<b>Gefunden C</b> / %	<b>Gefunden O</b> / %	<b>Gefunden H</b> / %
<b>Theoretisch</b>	40,04	12,00	47,95	-
SK-2	39,54±0,34	11,75±0,01	49,04±0,04	0,18±0,01
SK-3	39,35±0,33	11,84±0,02	48,32±0,21	0,15±0,01
SK-4	37,94±0,24	11,7±0,04	49,16±0,04	0,22±0
SK-5	40,23±0,01	12,04±0,04	48,86±0,06	<0,1
SK-6	39,82±0,13	11,79±0,04	49,86±0,24	0,14±0,01
SK-7	39,75±0,30	12,39±0,01	49,06±0,33	0,31±0,01
SK-8	39,35±0,29	11,405±0,05	49,03±0,03	0,38±0
SK-9	39,88±0,23	11,63±0,06	48,93±0,30	0,23±0,01

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

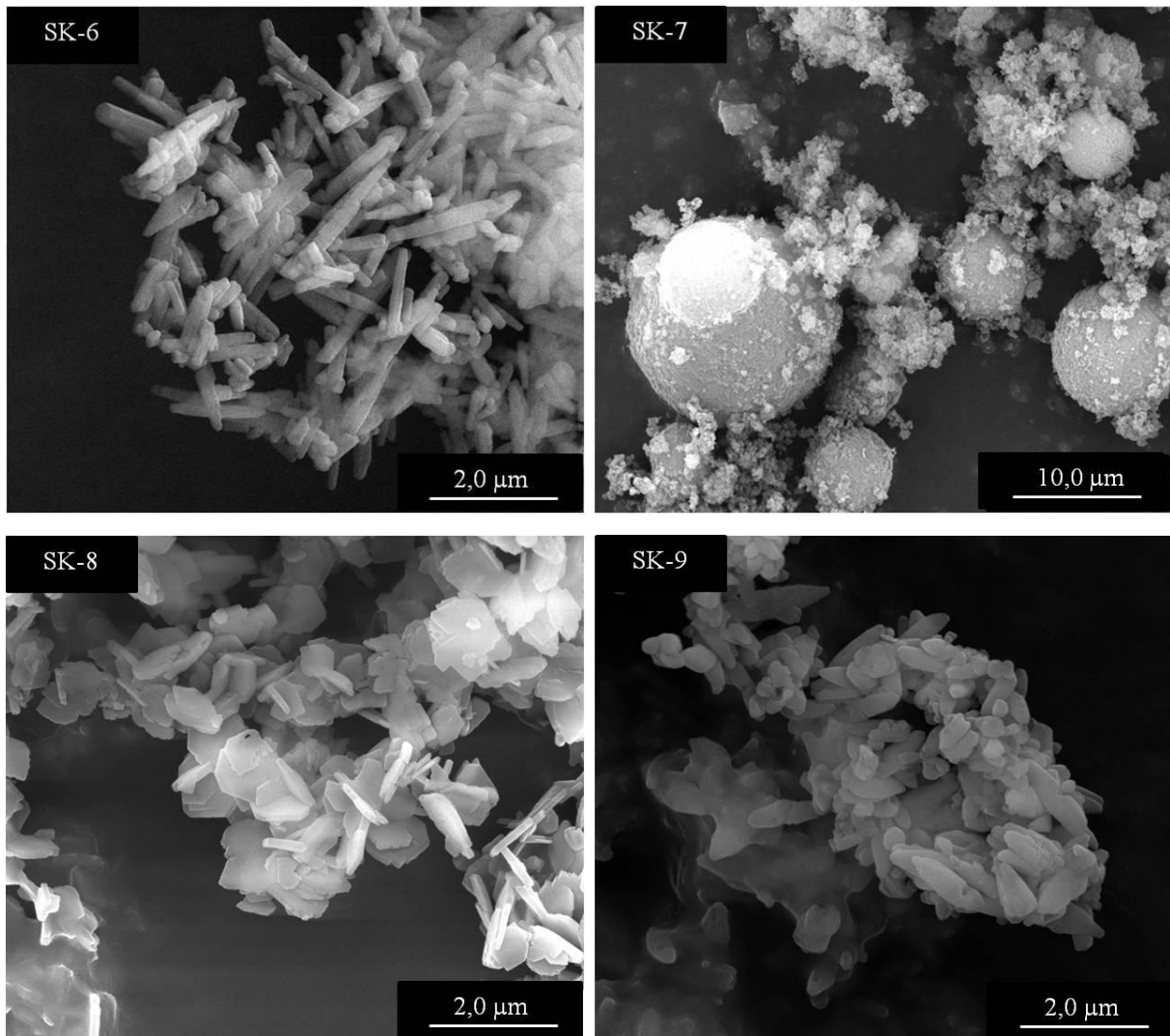
Die Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die Abbildungen 53 und 54 zeigen die Morphologie der von der Firma Schaefer Kalk zur Verfügung gestellten Calciumcarbonate. Die Angaben zur Morphologie der Calciumcarbonatphasen, die vom Kooperationspartner gemacht wurden, stimmen offensichtlich nicht mit den mittels REM beobachteten Morphologien überein.



**Abbildung 53:** REM-Aufnahmen der Proben SK-2 bis SK-5. Bei allen Proben handelt es sich um kugelförmige Calcitpartikel mit teilweise unterschiedlicher Morphologie.



#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 54:** REM-Aufnahmen der Proben SK-6 bis SK-9. SK-6 zeigt nadelförmigen Aragonit, SK-7 zeigt zu agglomerierte, kugelförmige Calcitpartikel, SK-8 zeigt plättchenförmigen und SK-9 skalenoedrischen Calcit.

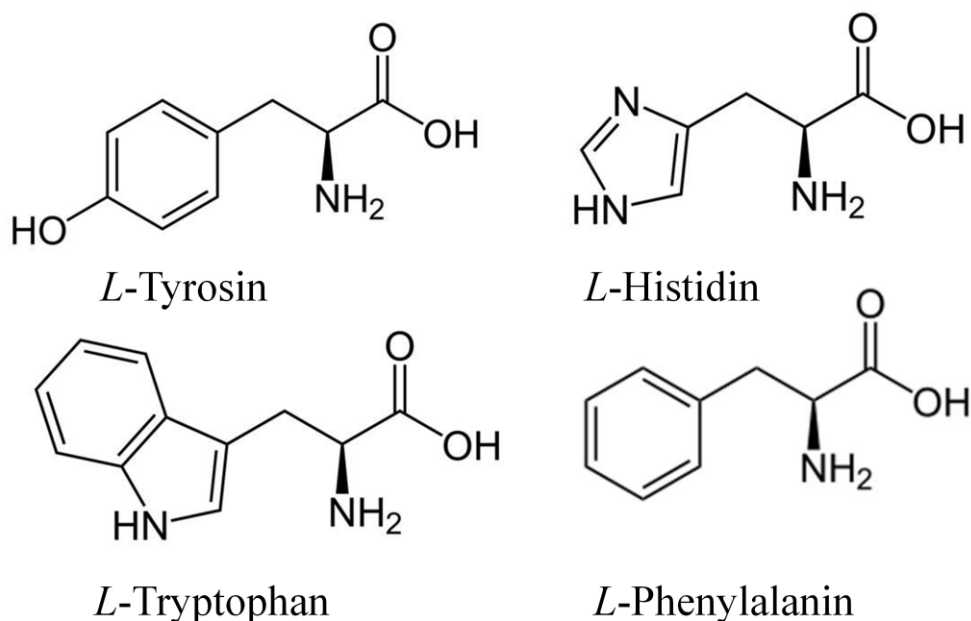
SK-2 zeigt eine wachsartig verklebte Oberfläche mit kaum zu erkennenden einzeln abgegrenzten Partikeln. SK-3 hat eine kugelförmige Morphologie mit Partikeln von etwa 200 nm. SK-4 besteht aus etwa 50 nm großen sphärischen Gebilden. Im Gegensatz dazu ist SK-5 aus eher eckigen Partikeln aufgebaut, die ca. 100 nm groß sind. Die Aragonitprobe SK-6 zeigt Stäbchen mit einer Länge von 1,5 µm. SK-7 besteht aus agglomerierten Kugeln, die wiederum aus etwa 200 nm großen Partikeln aufgebaut sind. Der Calcit der Probe SK-8 besteht aus 800 nm großen dünnen Plättchen. SK-9 ist aus skalenoederförmigen Gebilden aufgebaut, die eine Größe von ca. 1,5 µm aufweisen.

#### 4.2.2.2 Biomoleküle als Adsorptiv

Die Biomoleküle wurden aufgrund ihrer Löslichkeit in Wasser und ihrer Nachweisbarkeit mittels UV/Vis-Spektroskopie ausgewählt (Tabelle 22). Es können nur aromatische Aminosäuren mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden, da konjugierte Doppelbindungen vorhanden sein müssen, um UV/Vis-Aktivität zu verursachen.<sup>[182]</sup> Abbildung 55 zeigt die Strukturformeln der vier eingesetzten Aminosäuren. *L*-Histidin und *L*-Phenylalanin adsorbierten nicht an Calciumcarbonat. Daher wird im Folgenden nicht weiter auf sie eingegangen.

**Tabelle 22:** Verwendete Biomoleküle bei der Adsorption an verschiedenen Calciumcarbonatphasen.

<b>Biomolekül</b>	<b>Eigenschaften</b>	<b>Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum</b>
<i>L</i> -Tyrosin	nicht-essentielle polare Aminosäure	240 nm
<i>L</i> -Tryptophan	essentielle polare Aminosäure	280 nm
<i>L</i> -Histidin	semi-essentielle kationische Aminosäure	211 nm
<i>L</i> -Phenylalanin	Essentielle proteinogene, hydrophobe unpolare Aminosäure	280 nm
FITC-BSA	Bovines Serumalbumin, mit kovalent gebundenem Fluorescein, Protein	496 nm
DNA	Natrium-Salz aus Lachshoden (ca. 2000 Basenpaare)	260 nm



**Abbildung 55:** Strukturformeln der verwendeten aromatischen Aminosäuren.

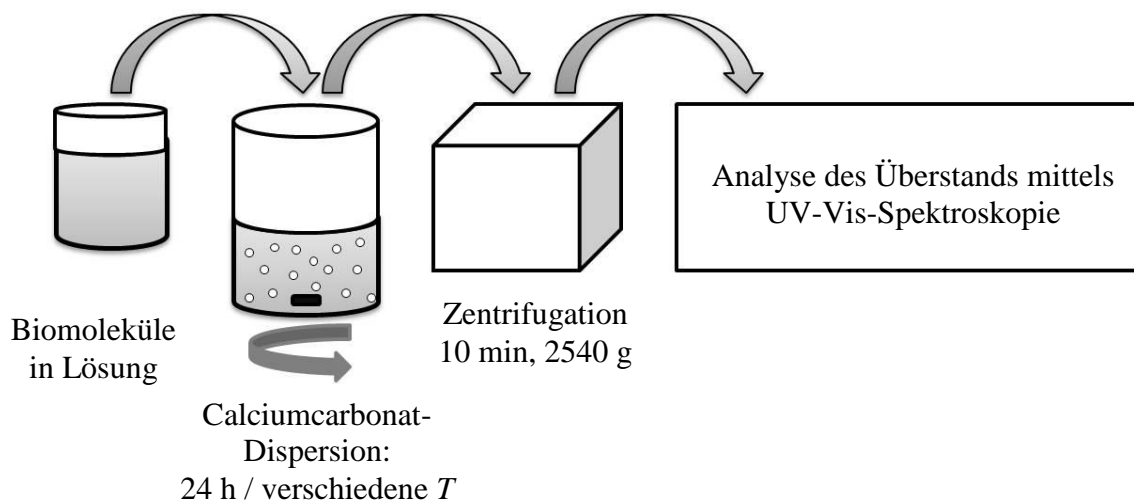
Bovines Serumalbumin mit kovalent gebundenem Fluorescein (FITC-BSA) ist ein Modellprotein, das aufgrund seiner guten Nachweisbarkeit mittels UV/Vis-Spektroskopie oft eingesetzt wird.<sup>[183]</sup> Es ist ein Protein im Serum mit einem Gewicht von ca. 67 kDa. Etwa 52–62 % des Gesamtproteins im Serum bestehen aus Albumin. Es ist reich an negativ geladenen Aminosäuren sowie an Leucin und Isoleucin, enthält aber verhältnismäßig wenig Glycin. Es dient im Organismus zur Osmoregulation, als Proteinreserve und als Transportmittel für lipophile Stoffe.

#### 4.2.3 Experimentelle Vorgehensweise

Die Adsorption von Biomolekülen erfolgte nach dem in Abbildung 56 gezeigten Schema. Die Biomoleküle wurden in destilliertem Wasser gelöst und zu einer wässrigen Dispersion der entsprechenden Calciumcarbonatphase gegeben, um die gewünschte Konzentration der Biomoleküle zu erhalten. Der pH-Wert der Mischung wurde mit Kaliumhydroxid eingestellt ( $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ). Die Dispersion wurde bei der gewählten Temperatur für 24 h gerührt, da durch die starke Sedimentation der unfunktionalisierten Partikel keine stabile Dispersion gebildet

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

wurde und so die Durchmischung verbessert werden sollte. Im Anschluss wurde der Feststoff 10 Minuten bei 2540 g abzentrifugiert und der Überstand analysiert.



**Abbildung 56:** Schematische Darstellung der Adsorption von Biomolekülen an Calciumcarbonat.

Es wurden zunächst bei der maximalen Adsorption des jeweiligen Biomoleküls definierte Konzentrationen vermessen und daraus eine Kalibrationsgerade ermittelt. Aus der so erhaltenen Geraden Gleichung konnte anschließend die unbekannte Konzentration der adsorbierten Biomoleküle ermittelt werden.

Eine Ausnahme war die Untersuchung von DNA-Lösungen, die mit Hilfe der WinUV-RNA/DNA-Software quantifiziert wurden. Dabei wird die Absorption bei 260 nm betrachtet. Hier entspricht eine Absorption von 1 der Konzentration  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  DNA.<sup>[184]</sup>

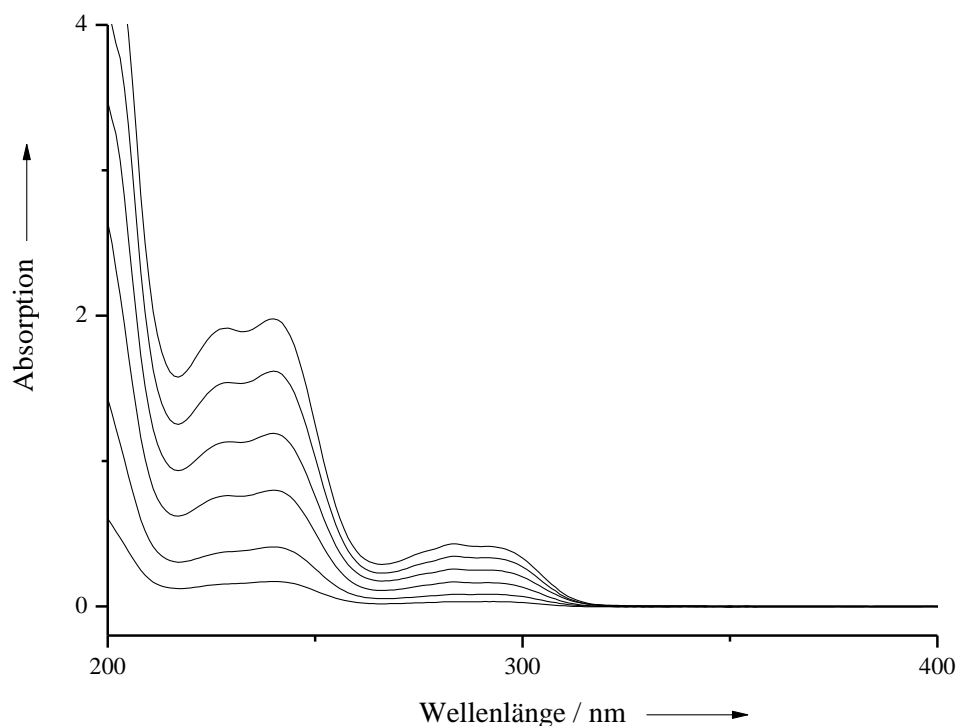
Es wurden jeweils 0,1 g Calciumcarbonat in 20 mL einer wässrigen Lösung der Biomoleküle mit Konzentrationen von 0,05 bis  $0,20 \text{ g L}^{-1}$  für 24 h bei den pH-Werten 8, 9 und 10 und den Temperaturen 4, 25 und  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  dispergiert.

Im Folgenden wird nur auf die erfolgreichen Adsorptionsversuche eingegangen. Ein Versuch wird dann als erfolgreich angesehen, wenn Adsorption an Calciumcarbonat im Rahmen der Messgenauigkeit nachgewiesen werden

konnte. Der Fehler in allen Konzentrationsbestimmungen wurde experimentell ermittelt und abgeschätzt. Er beträgt durchschnittlich für alle Ergebnisse unter 15 %.

#### 4.2.4 Adsorption der drei Aminosäuren an Calciumcarbonat

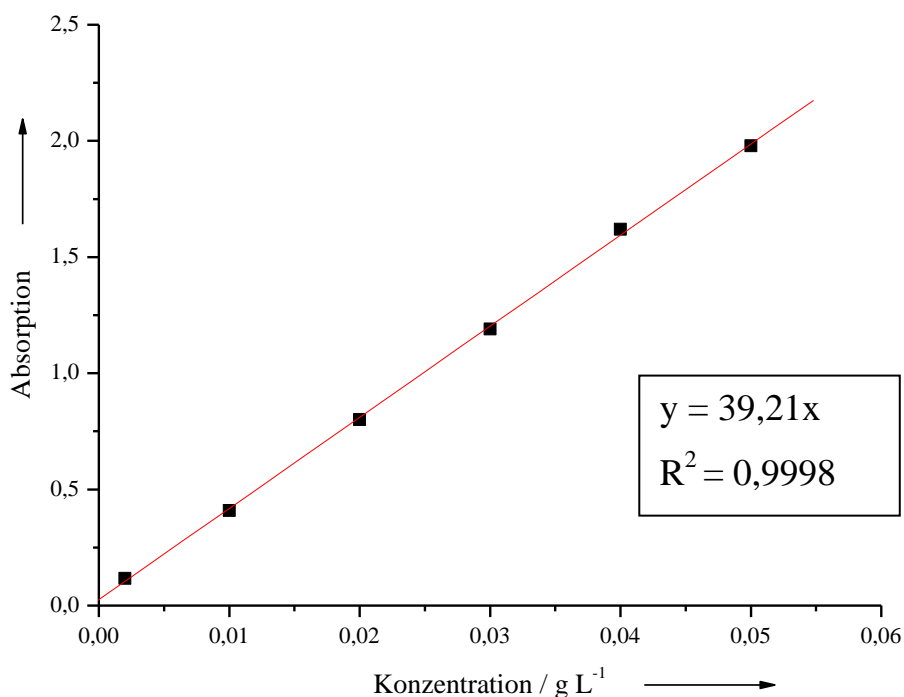
Zunächst wurden Aminosäuren auf ihre Fähigkeit, an Calciumcarbonat zu adsorbieren, untersucht. Die Adsorption der Aminosäuren wurde nur an den drei im Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Calciumcarbonaten durchgeführt. *L*-Tyrosin zeigte bei pH = 8 und pH = 9 bei allen Temperaturen keine Adsorption an einer der eingesetzten Carbonatphasen. Bei pH = 10 und 37 °C erfolgte eine Adsorption an Calcit. An Aragonit und Vaterit erfolgte keine Adsorption. Exemplarisch wird die Ermittlung der Kalibrationsgeraden am Beispiel von *L*-Tyrosin bei einem pH-Wert von 10 gezeigt (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** UV/Vis-Spektrum von Lösungen definierter *L*-Tyrosinkonzentration bei pH = 10 zur Bestimmung der Kalibrationsgeraden.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die maximalen Absorptionen der verschiedenen Konzentrationen bei 240 nm werden gegen die eingesetzten Konzentrationen aufgetragen und eine Ausgleichgerade bestimmt (Abbildung 58).

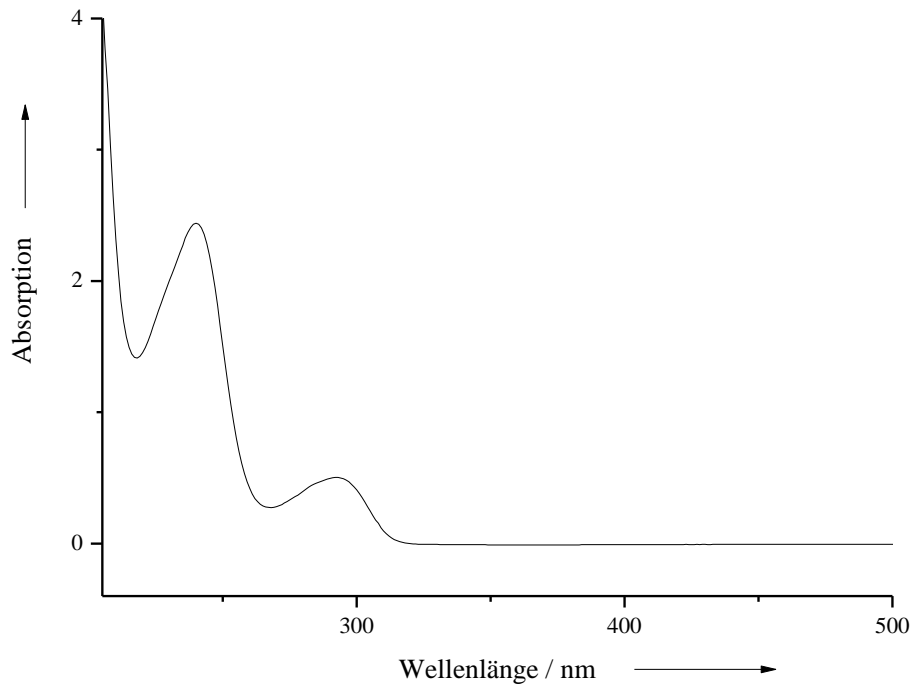


**Abbildung 58:** Kalibrationsgerade der Absorptionsmaxima definierter *L*-Tyrosinkonzentrationen bei 240 nm zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden bei pH = 10. Die Geradengleichung sowie der Korrelationskoeffizient sind angegeben.

Anhand der Geradengleichung kann nun die gemessene Absorption einer Probe der jeweiligen Konzentration zugeordnet werden.

Calcit zeigte bei pH = 10 und 37 °C ein schwaches Adsorptionsvermögen von *L*-Tyrosin. In Abbildung 59 ist das UV/Vis-Spektrum der Probe gezeigt. Die Adsorptionsprobe bei 37 °C zeigt die gemessene Adsorption bei 240 nm von 2,44, das entspricht einer Konzentration des Überstandes von 0,0616 g L<sup>-1</sup>. Nach Abzug von der zugegebenen Konzentration von 0,1 g L<sup>-1</sup> ergibt sich eine Menge von 0,0384 g L<sup>-1</sup>, die an den Calcit adsorbiert ist, was 38,4 % der eingesetzten Menge entspricht. Die berechnete Masse von adsorbiertem *L*-Tyrosin beträgt pro Masseneinheit Calcit 7,68 µg mg<sup>-1</sup>.

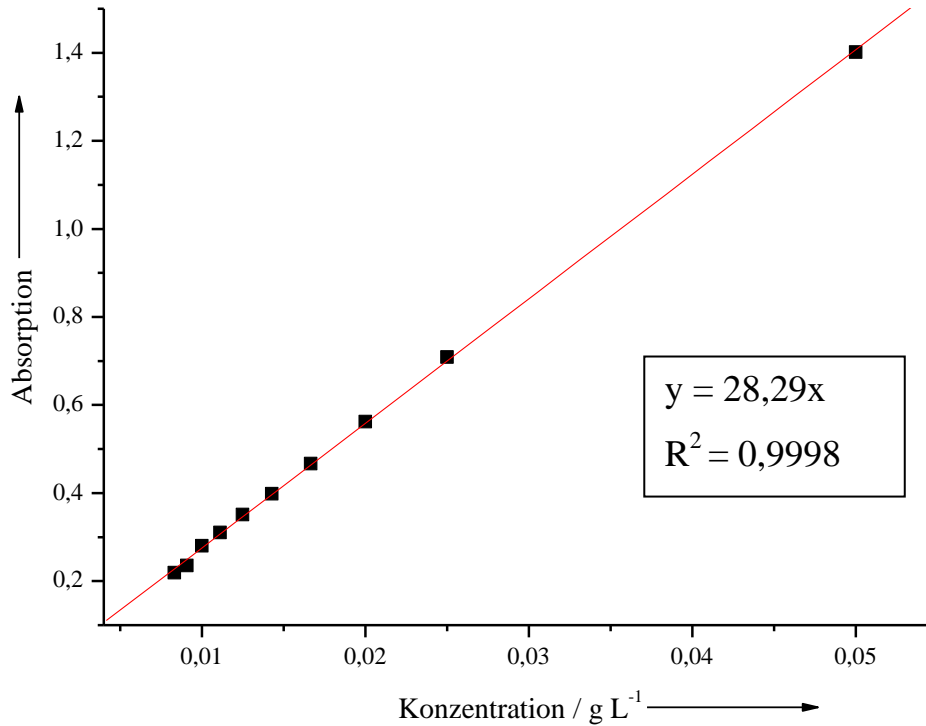
#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 59:** UV/Vis-Spektrum des Überstandes der Adsorption von *L*-Tyrosin an Calcit bei  $T = 37\text{ °C}$  und  $\text{pH} = 10$ ; die Partikel wurden vor der Messung quantitativ abzentrifugiert.

*L*-Tryptophan zeigte bei  $\text{pH} = 8$  und  $\text{pH} = 9$  bei allen Temperaturen keine Adsorption an keiner der eingesetzten Carbonatphasen. Bei  $\text{pH} = 10$  und  $37\text{ °C}$  erfolgte analog zu *L*-Tyrosin eine Adsorption an Calcit. Die Kalibrationsgerade ist in Abbildung 60 gezeigt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

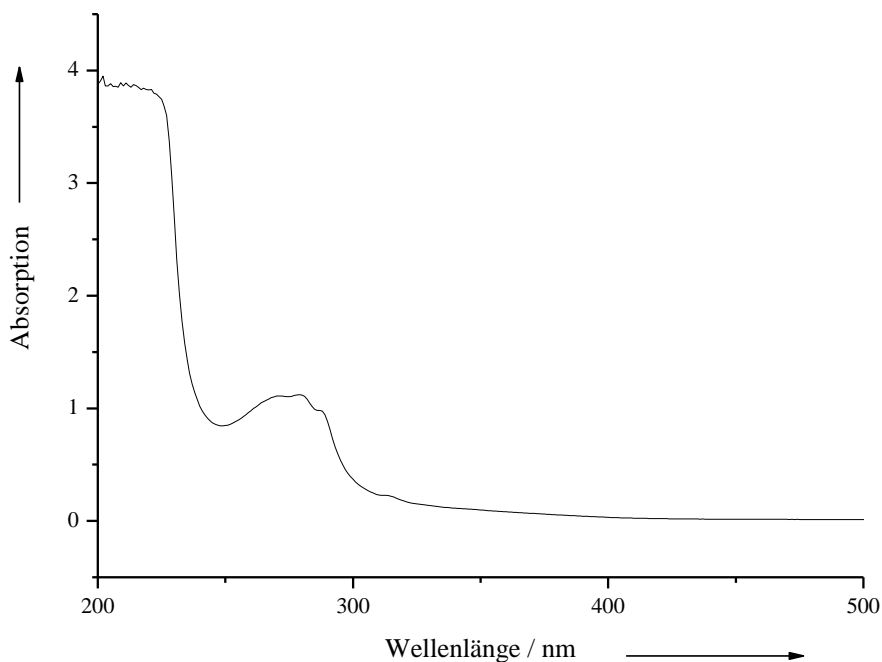


**Abbildung 60:** Kalibrationsgerade der Absorptionsmaxima der UV/Vis-Spektren definierter *L*-Tryptophankonzentrationen bei 280 nm zur Bestimmung der Geradengleichung bei pH = 10. Die Geradengleichung sowie der Korrelationskoeffizient sind angegeben.

Calcit zeigte bei pH = 10 und 37 °C analog zu *L*-Tyrosin ein schwaches Adsorptionsvermögen von *L*-Tryptophan. In Abbildung 61 ist das UV/Vis-Spektrum der Probe aufgetragen. Die Probe bei 37 °C zeigt eine gemessene Adsorption bei 280 nm von 1,12, das entspricht einer Konzentration des Überstandes von 0,0395 g L<sup>-1</sup>. Nach Abzug von der zugegebenen Konzentration von 0,05 g L<sup>-1</sup> ergibt sich ein Wert von 0,0105 g L<sup>-1</sup> der an den Calcit adsorbiert ist, entsprechend 21,0 %. Die berechnete Masse von adsorbiertem *L*-Tryptophan beträgt pro Masseneinheit Calcit 2,1 µg mg<sup>-1</sup>.



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

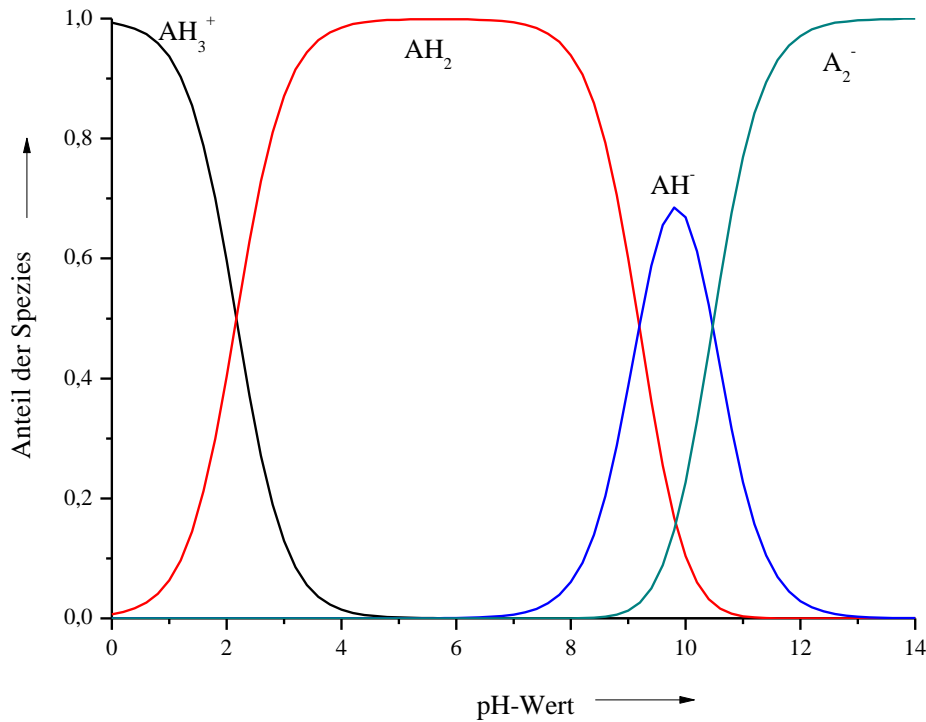


**Abbildung 61:** UV/Vis-Spektrum des Überstandes der Adsorption von *L*-Tryptophan an Calcit bei 37 °C und pH = 10; die Partikel wurden vor der Messung quantitativ abzentrifugiert.

Es ist bekannt, dass das Adsorptionsverhalten organischer Substanzen an Calciumcarbonat maßgeblich von der Art der funktionellen Gruppen, der Polarität des adsorbierten Moleküls und dessen Acidität abhängt, wobei eine starke Bindung zwischen der Calcitoberfläche und den adsorbierten Verbindungen angenommen wird.<sup>[185]</sup> Es konnte eine Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsfähigkeit bei der Adsorption von organischen Molekülen an Calciumcarbonat nachgewiesen werden.<sup>[186]</sup> *L*-Tyrosin und *L*-Tryptophan adsorbieren bei einem pH-Wert von 10 und bei einer Temperatur von 37 °C. Ein Anstieg der Adsorptionsfähigkeit bei höheren Temperaturen wurde bei Adsorptionsexperimenten bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[187]</sup> Bei den beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten polaren Aminosäuren war bei niedrigeren Temperaturen und pH-Werten unterhalb von pH = 10 keine Adsorption nachweisbar.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Ein Überblick über den Anteil der jeweils vorherrschenden Spezies einer Aminosäure (A) bei den entsprechenden pH-Werten ist am Beispiel für *L*-Tyrosin in Abbildung 62 gezeigt. Die Berechnungen wurde von DA PIEDADE unter Verwendung der  $pK_s$ -Werte aus der Literatur durchgeführt.<sup>[188]</sup>



**Abbildung 62:** Übersicht über die jeweils vorherrschende Spezies bei den entsprechenden pH-Werten von *L*-Tyrosin, A = Aminosäure.

Bei pH 10 liegt bei *L*-Tyrosin ebenso wie bei *L*-Tryptophan das Maximum der Konzentration der einfach deprotonierten Form vor, in der die beiden in dieser Arbeit untersuchten polaren Aminosäuren bei Temperaturen von 37 °C an Calcit adsorbiert werden konnten. Vaterit und Aragonit scheinen aufgrund ihrer unterschiedlichen Oberflächenenergien nicht für die Adsorption von den beiden hier betrachteten polaren Aminosäuren geeignet zu sein.

Die kationische basische Aminosäure *L*-Histidin und die hydrophobe, unpolare Aminosäure *L*-Phenylalanin konnten bei keinem der gewählten pH-Werte und

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

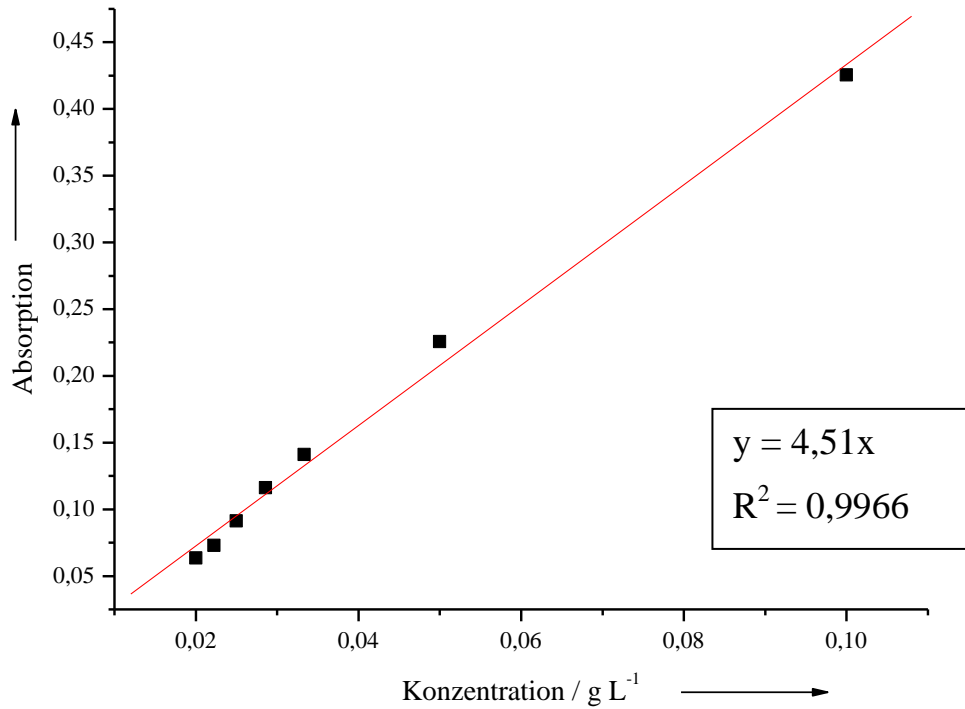
bei keiner der untersuchten Temperaturen an eine der drei eingesetzten Carbonatphasen adsorbiert werden.

##### **4.2.5 Adsorption von Bovinem Serumalbumin (FITC-BSA) an Calciumcarbonat**

Bovines Serumalbumin wurde mit dem Fluoreszenzfarbstoff Fluoresceinisothiocyanat kovalent funktionalisiert verwendet, damit eine Quantifizierung mittels UV/Vis-Spektroskopie über das Maximum des Farbstoffs durchgeführt werden konnte. In Abbildung 63 ist die Kalibrationsgerade zu sehen.

Das Adsorptionsverhalten von BSA konnte lediglich bei einem  $\text{pH} = 8$  untersucht werden, da bei höheren  $\text{pH}$ -Werten die Lösungen ausflockten, was auf eine Denaturierung des Proteins hinweist.<sup>[189]</sup> Bei  $\text{pH} = 8$  konnte BSA an Vaterit und Aragonit bei Temperaturen von 25 und 37 °C adsorbiert werden. Bei 4 °C fand keine Adsorption statt. An Calcit konnte BSA nur sehr schlecht adsorbiert werden. Die Oberfläche des Calcits ist für die Adsorption von BSA demnach ungeeignet.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 63:** Kalibrationsgerade der Absorptionsmaxima der UV/Vis-Spektren bei 496 nm definierter Konzentrationen von FITC-BSA bei pH = 8. Die Geradengleichung sowie der Korrelationskoeffizient sind angegeben.

FITC-BSA konnte bei pH = 8 und Temperaturen von 25 und 37 °C an Aragonit und Vaterit adsorbiert werden.

#### 4.2.5.1 Adsorption von FITC-BSA an Vaterit

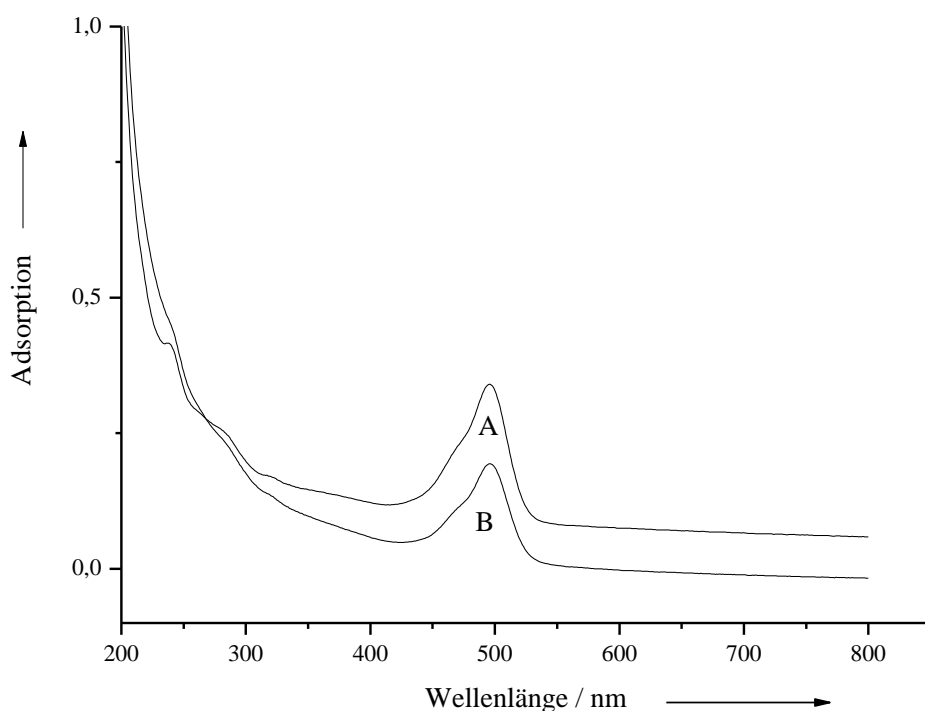
Zunächst wird die Adsorption an Vaterit beschrieben. Es wurden Lösungen mit einer Konzentration von FITC-BSA mit  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  verwendet. Tabelle 23 zeigt die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente an von FITC-BSA an Vaterit.

**Tabelle 23:** Ergebnisse der Adsorptionsexperimente an von  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  FITC-BSA an Vaterit pH 8.

Vateritprobe	$T/ \text{ }^\circ\text{C}$	$c$ (gemessen)	$c$ (adsorbiert)	$c$
		BSA / $\text{g L}^{-1}$	BSA / %	BSA / $\mu\text{g mg}^{-1}$
A	25	0,0755	12	4,9
B	37	0,0429	29	11,4

In Abbildung 64 ist das UV/Vis-Spektrum beider Proben aufgetragen. Bei höheren Temperaturen adsorbiert BSA besser an Vaterit. Dieses Verhalten wurde für Proteine, die an Latexoberflächen adsorbieren, bereits beschrieben.<sup>[190]</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 64:** UV/Vis-Spektrum des Überstandes der Adsorption von FITC-BSA an Vaterit bei 25 °C (A) und 37 °C (B); die Partikel wurden vor der Messung quantitativ abzentrifugiert.

#### 4.2.5.2 Adsorption von FITC-BSA an Aragonit

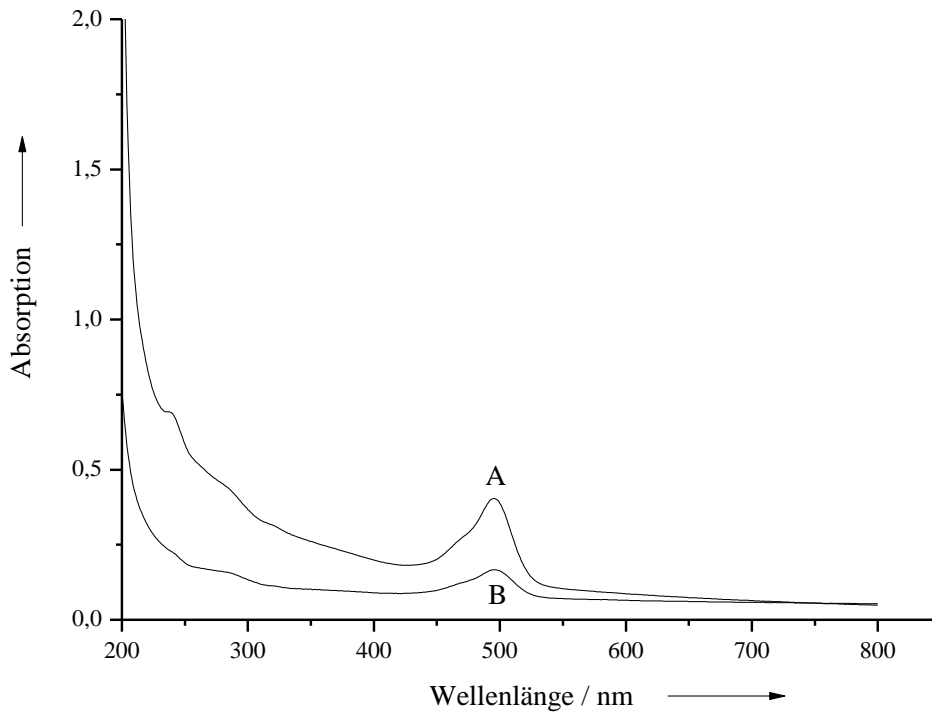
Bei der Adsorption von FITC-BSA an Aragonit wurde eine Konzentration von  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  verwendet. Tabelle 24 zeigt die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente von FITC-BSA an Aragonit.

**Tabelle 24:** Ergebnisse der Adsorptionsexperimente an von  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  FITC-BSA an Aragonit bei pH 8.

Aragonitprobe	$T / ^\circ\text{C}$	$c$ (gemessen)	$c$ (adsorbiert)	$m$ (adsorbiert)
		BSA / $\text{g L}^{-1}$	BSA / %	BSA / $\mu\text{g mg}^{-1}$
A	25	0,0896	10	2,08
B	37	0,03699	63	12,6

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Bei erhöhter Temperatur wurde mehr als die fünffache Menge von BSA an Aragonit adsorbiert. In Abbildung 65 ist das UV/Vis-Spektrum beider Proben gezeigt.



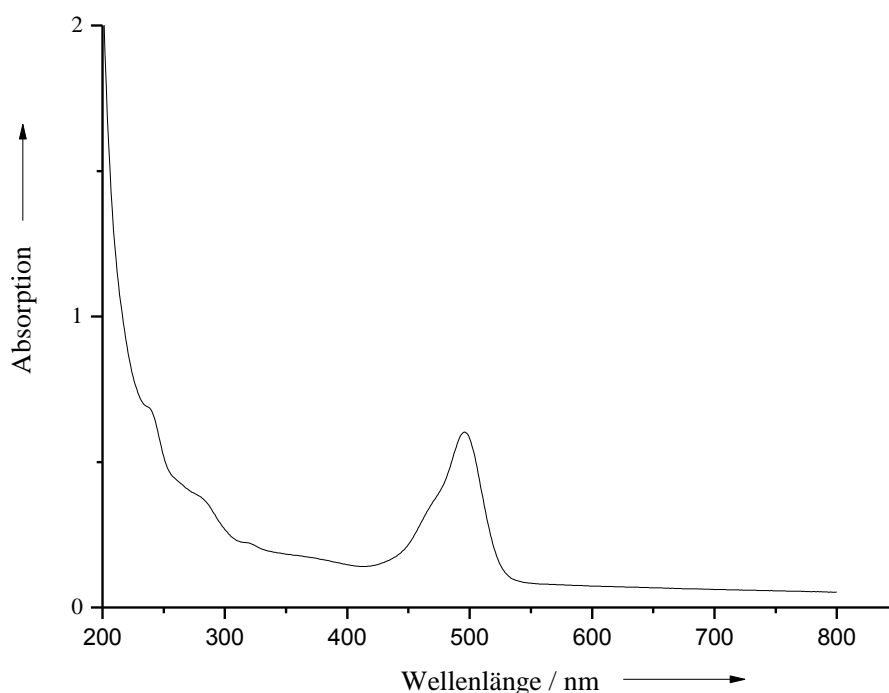
**Abbildung 65:** UV/Vis-Spektrum des Überstandes der Adsorption von FITC-BSA an Aragonit bei 25 (A) und 37 °C (B); die Partikel wurden vor der Messung quantitativ abzentrifugiert.

Eine Verdopplung der Konzentration von BSA auf  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  bei Aragonit zeigte, dass keine nennenswerte Erhöhung der adsorbierten Menge an BSA erzielt werden konnte. Tabelle 25 zeigt die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente von FITC-BSA an Aragonit. Abbildung 66 zeigt das UV/Vis-Spektrum der Probe.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 25:** Ergebnisse der Adsorptionsexperimente an von  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  FITC-BSA an Aragonit bei pH 8.

$\text{CaCO}_3$	$T / ^\circ\text{C}$	$c$ (gemessen) BSA / $\text{g L}^{-1}$	$c$ (adsorbiert) BSA / %	$m$ (adsorbiert) BSA / $\mu\text{g mg}^{-1}$
Aragonit	25	0,1337	33	13,3



**Abbildung 66:** UV/Vis-Spektrum des Überstandes der Adsorption von FITC-BSA an Aragonit mit einer Konzentrationen von BSA von  $0,2 \text{ g L}^{-1}$ ; die Partikel wurden vor der Messung quantitativ abzentrifugiert.

Die von der Firma Schaefer Kalk synthetisierten Proben wurden nun analog auf ihre Adsorptionsfähigkeit bezüglich FITC-BSA untersucht. Es wurde nur die Adsorption bei  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, da die vorangegangenen Untersuchungen zeigten, dass dort die Adsorptionsfähigkeit von FITC-BSA an Aragonit am größten ist. Tabelle 26 gibt einen Überblick der durchgeführten Adsorptionsexperimente.



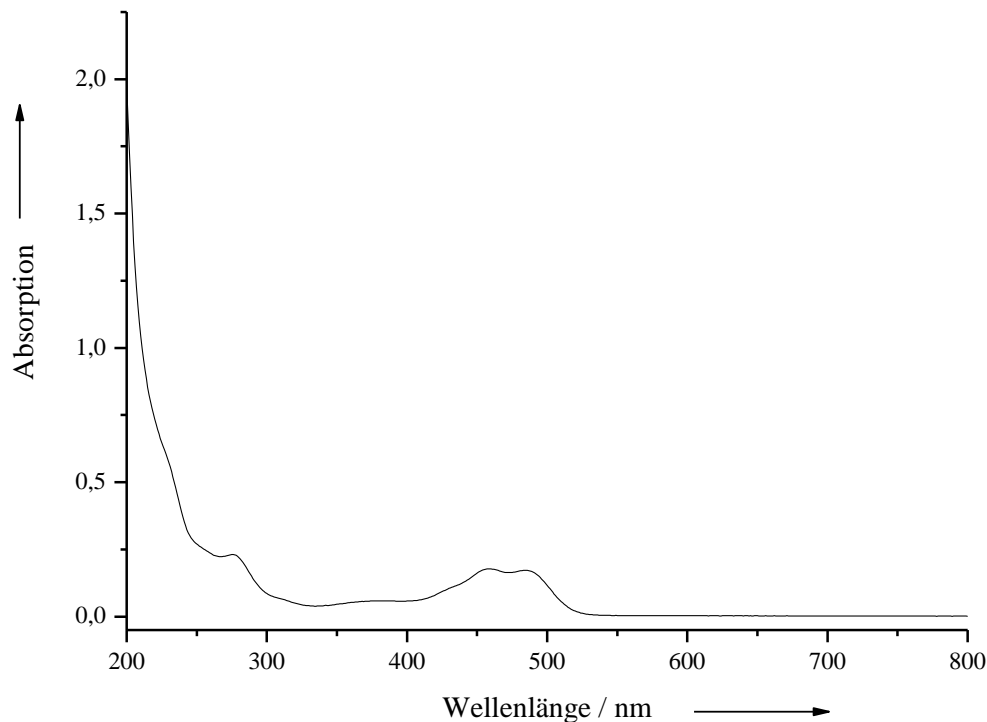
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 26:** Ergebnisse der Adsorptionsexperimente mit  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  FITC-BSA an den Calciumcarbonaten bei  $\text{pH} = 8$  und  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Partikel wurden vor der Messung quantitativ abzentrifugiert.

$\text{CaCO}_3$	$c$ (gemessen) BSA / $\text{g L}^{-1}$	$c$ (adsorbiert) BSA / %	$m$ (adsorbiert) BSA / $\mu\text{g mg}^{-1}$	$m$ (adsorbiert) BSA / $\text{g m}^{-2}$
Aragonit	0,03699	63	12,6	$6,00 \cdot 10^{-3}$
Calcit	1,004	0	0	0
Vaterit	0,0429	29	11,4	$2,33 \cdot 10^{-3}$
SK-02, Calcit	0,0978	2	0,5	$1,92 \cdot 10^{-5}$
SK-03, Calcit	0,0924	8	1,5	$5,14 \cdot 10^{-5}$
SK-04, Calcit	0,0955	5	0,9	$2,39 \cdot 10^{-5}$
SK-05, Calcit	1,019	0	0	0
SK-06, Aragonit	0,0381	62	12,4	$1,22 \cdot 10^{-3}$
SK-07, Calcit	0,0936	6	1,3	$2,39 \cdot 10^{-5}$
SK-08, Calcit	0,096	4	0,8	$4,40 \cdot 10^{-5}$
SK-09, Calcit	0,0982	2	0,4	$4,94 \cdot 10^{-5}$

Lediglich Aragonit (SK-06) konnte FITC-BSA adsorbieren. Abbildung 67 zeigt das UV/Vis-Spektrum des Überstandes der Aragonitprobe (SK-06). Die sieben Calcitproben eignen sich nicht für die Adsorption von FITC-BSA, da sie nicht oder nicht nennenswert BSA adsorbieren konnten.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



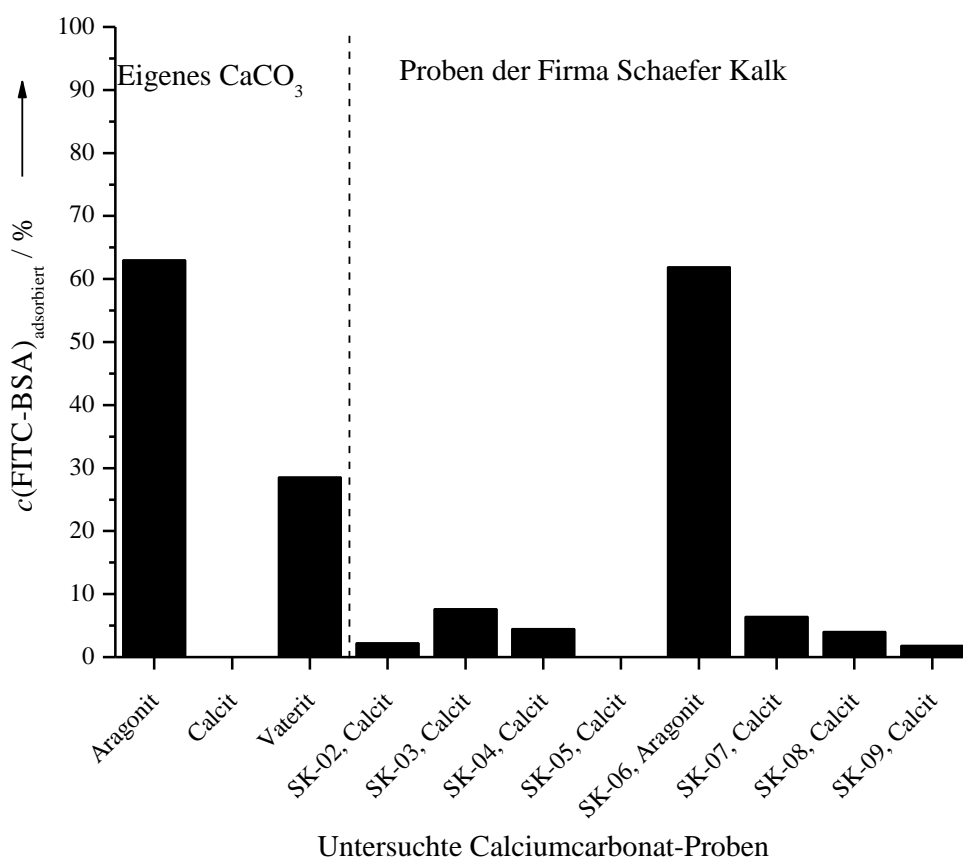
**Abbildung 67:** UV/Vis-Spektrum des Überstandes der Adsorption von FITC-BSA an der Aragonit Probe SK-06; die Partikel wurden vor der Messung quantitativ abzentrifugiert.

Trotz der fünffach vergrößerten spezifischen Oberfläche des industriell produzierten Aragonits im Verhältnis zum selbst gefälltem Aragonit war die adsorbierte Menge pro Masseneinheit  $\mu\text{g}$  nahezu gleich. Dies kann zum einen damit begründet werden, dass der industrielle Aragonit nicht phasenrein war und einen deutlich messbaren Anteil Calcit enthielt. Da Calcit nicht in der Lage ist, BSA zu adsorbieren, kann die im Bezug zur Oberfläche verschlechterte Adsorptionseigenschaft zum Teil auf diese Verunreinigung zurückgeführt werden. Darüber hinaus unterschieden sich die beiden untersuchten Aragonitproben in ihrer Morphologie, was ebenfalls unterschiedliche Adsorptionsergebnisse erklären kann. Bei der Adsorption von BSA auf Polymeroberflächen konnte ein Unterschied in Abhängigkeit der Morphologie des Adsorbens nachgewiesen werden.<sup>[191]</sup> Die Kristallmorphologie von

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

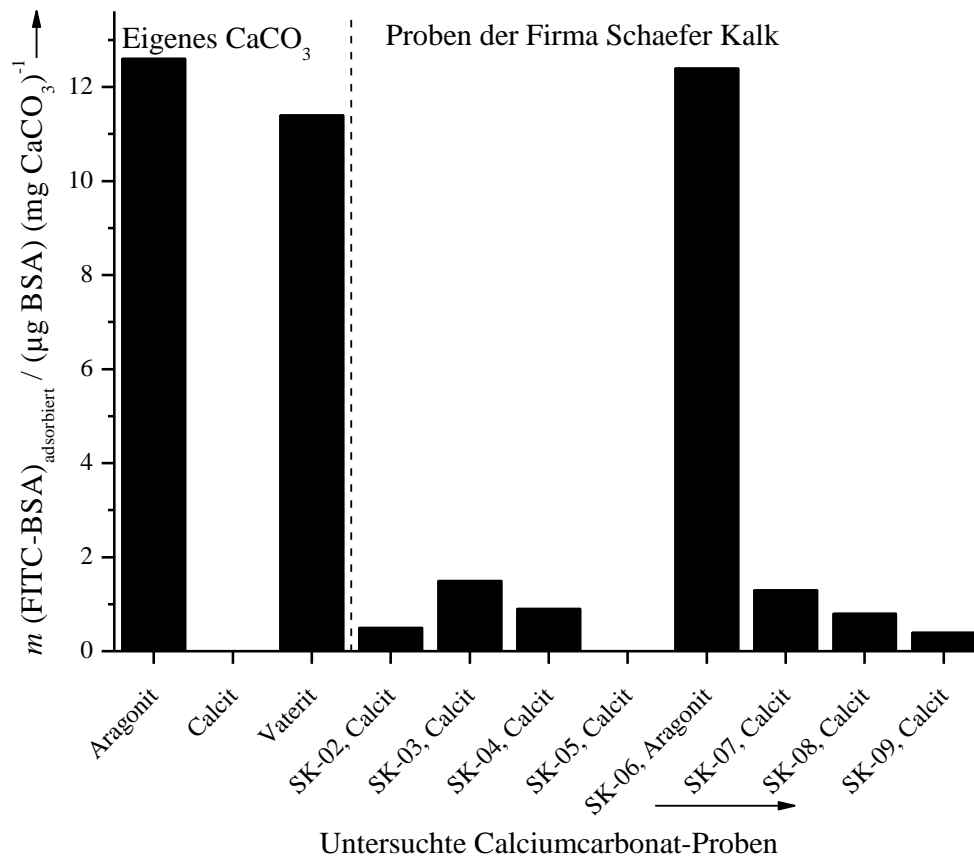
Calciumcarbonat ist auch durch verschiedene Oberflächenenergien bestimmt, weswegen verschiedene Oberflächenenergien zu einem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten führen können.<sup>[192, 193]</sup>

In Abbildung 68-70 sind die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente der mit FITC-BSA versetzten Calciumcarbonatproben zusammengefasst. Aragonit konnte unabhängig von der spezifischen Oberfläche FITC-BSA am besten adsorbieren. Vaterit adsorbiert bei mehr als doppelt so großer spezifischer Oberfläche FITC-BSA um etwa zwei Drittel schlechter als Aragonit. Calcit kann FITC-BSA nicht nennenswert adsorbieren.



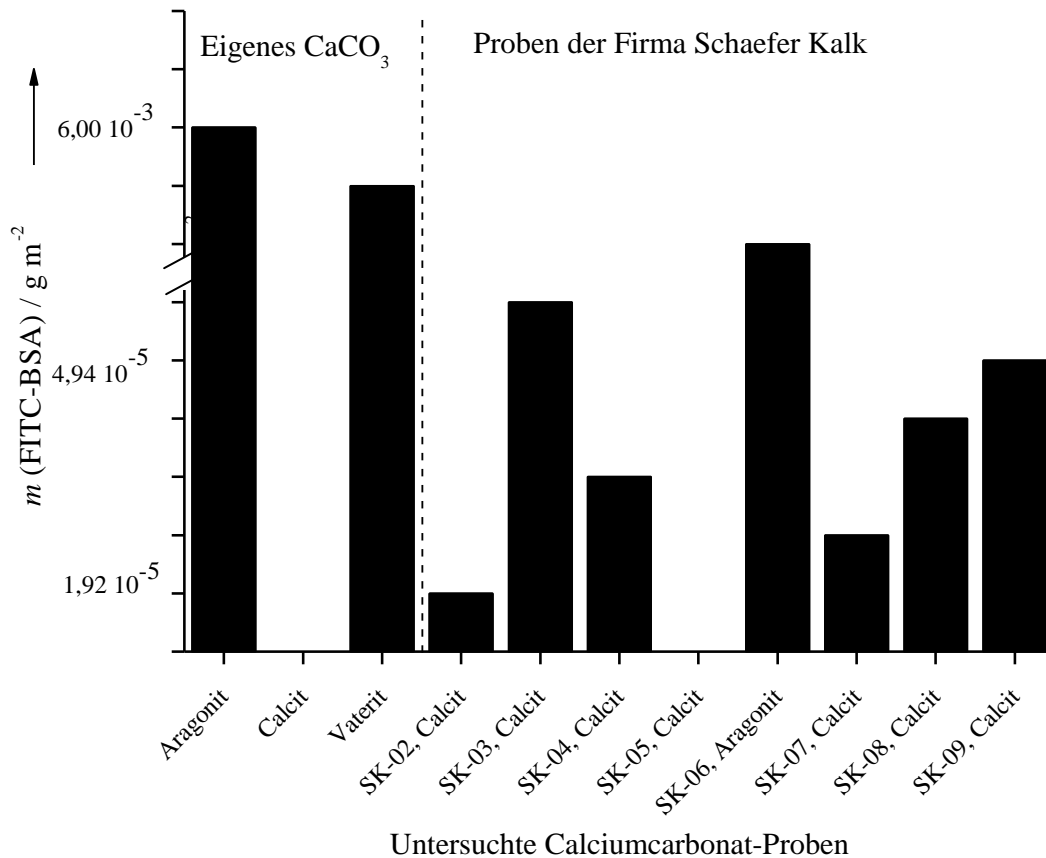
**Abbildung 68:** Überblick aller verwendeten Calciumcarbonate, an denen FITC-BSA adsorbiert wurde, bei einer Ausgangskonzentration von  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  BSA ( $\text{pH} = 8$ ,  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in Prozent angegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 69:** Überblick aller verwendeten Calciumcarbonate an denen FITC-BSA adsorbiert wurde, bei einer Ausgangskonzentration von  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  BSA ( $\text{pH} = 8$ ,  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\mu\text{g mg}^{-1}$  angegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 70:** Überblick aller verwendeten Calciumcarbonate an denen FITC-BSA adsorbiert wurde, bei einer Ausgangskonzentration von  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  BSA ( $\text{pH} = 8$ ,  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\text{g m}^{-2}$  angegeben.

Aragonit konnte unabhängig von der spezifischen Oberfläche FITC-BSA am besten adsorbieren. Vaterit adsorbiert bei mehr als doppelt so großer spezifischer Oberfläche FITC-BSA zwei Drittel schlechter als Aragonit. Calcit konnte FITC-BSA am schlechtesten von allen verwendeten Calciumcarbonatphasen adsorbieren. Bei den verschiedenen Calcitproben mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und Partikelgrößen und verschiedenen Graden der Agglomeration sind geringfügige Unterschiede vorhanden. So adsorbiert SK-03 von allen Calcitproben am besten, obwohl es nicht die größte spezifische Oberfläche hat. Skalenoeiderförmiger Calcit (SK-09) mit einer sehr kleinen spezifischen Oberfläche zeigt ebenfalls eine deutlich

größere Adsorptionsfähigkeit für FITC-BSA als beispielsweise die Probe SK-07, die die größte in Rahmen dieser Arbeit verwendete spezifische Oberfläche aufweist. Demnach haben nicht nur die Polymorphie und die spezifische Oberfläche der Calciumcarbonate einen Einfluss auf die Adsorption, sondern auch die Morphologie. Dieses Phänomen konnte auch an Polymeroberflächen unterschiedlicher Morphologie nachgewiesen werden.<sup>[191]</sup> Es ist auch bei Calcit in Bezug auf einige Aminosäuren bekannt, dass sie bevorzugt enantioselektiv an Calcitoberflächen adsorbieren, wenn diese eine bestimmte Oberflächenstruktur aufweisen.<sup>[192]</sup> Darüber hinaus kann die Neigung zur Agglomeration unfunktionalisierter Nanopartikel die für die Adsorption zugängliche Oberfläche deutlich reduzieren.<sup>[194]</sup>

#### **4.2.6 Adsorption von DNA an Calciumcarbonat**

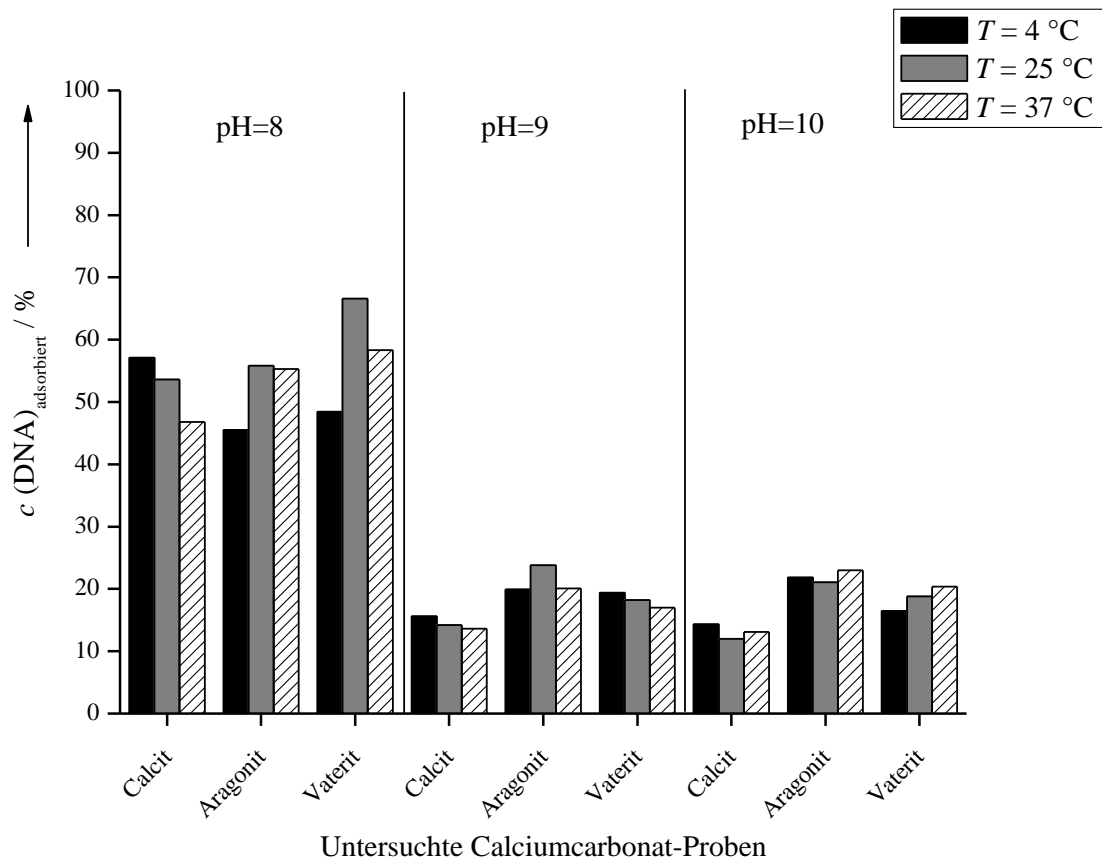
Es wurde eine DNA-Lösung aus Lachshoden mit einer Konzentration von  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 zu sehen. Die Adsorption von DNA erfolgte an Calcit, Aragonit und Vaterit bei  $\text{pH}=8, 9, 10$  und  $T = 4, 25$  und  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zunächst wurden die drei selbst hergestellten und in Abschnitte 4.1.4 beschriebenen wasserfreien Polymorphe auf ihre Adsorptionsfähigkeit bezüglich DNA untersucht. Die Abbildungen 71 bis 73 zeigen die graphische Auftragung der Ergebnisse.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 27:** Ergebnisse der Adsorptionsexperimente mit  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  DNA an Calcit, Aragonit und Vaterit bei  $\text{pH} = 8, 9, 10$  und  $T = 4, 25, 37 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$\text{CaCO}_3$	$T / ^\circ\text{C}$	pH-Wert	$c$ (gemessen) $/ \text{mg L}^{-1}$	$c$ (adsorbiert) $/ \%$	$m$ (adsorbiert) $/ \mu\text{g mg}^{-1}$	$m$ (adsorbiert) $/ \text{g m}^{-2}$
Calcit			42,92	57	11,4	$1,63 \cdot 10^{-2}$
Aragonit	4		45,51	46	9,1	$4,33 \cdot 10^{-3}$
Vaterit			51,6	48	9,7	$1,98 \cdot 10^{-3}$
Calcit			46,38	54	10,7	$1,53 \cdot 10^{-2}$
Aragonit	25	8	44,22	56	11,2	$5,33 \cdot 10^{-3}$
Vaterit			33,43	67	13,3	$2,71 \cdot 10^{-3}$
Calcit			53,21	47	9,4	$1,34 \cdot 10^{-2}$
Aragonit	37		44,69	55	11,1	$5,29 \cdot 10^{-3}$
Vaterit			41,13	58	11,7	$2,39 \cdot 10^{-3}$
Calcit			84,38	16	3,1	$4,43 \cdot 10^{-3}$
Aragonit	4		80,15	20	3,9	$1,86 \cdot 10^{-3}$
Vaterit			80,58	19	3,9	$7,96 \cdot 10^{-4}$
Calcit			85,77	14	2,8	$4,00 \cdot 10^{-3}$
Aragonit	25	9	76,2	24	4,8	$2,29 \cdot 10^{-3}$
Vaterit			81,85	18	3,6	$7,35 \cdot 10^{-4}$
Calcit			86,45	14	2,7	$3,86 \cdot 10^{-3}$
Aragonit	37		79,86	20	4,0	$1,90 \cdot 10^{-3}$
Vaterit			83,02	17	3,4	$6,94 \cdot 10^{-4}$
Calcit			85,68	14	2,9	$4,14 \cdot 10^{-3}$
Aragonit	4		78,23	22	4,4	$2,10 \cdot 10^{-3}$
Vaterit			83,46	17	3,3	$6,73 \cdot 10^{-4}$
Calcit			87,98	12	2,4	$3,43 \cdot 10^{-3}$
Aragonit	25	10	78,86	21	4,2	$2,00 \cdot 10^{-3}$
Vaterit			81,21	19	3,8	$7,76 \cdot 10^{-4}$
Calcit			86,9	13	2,6	$3,71 \cdot 10^{-3}$
Aragonit	37		77,02	23	4,6	$2,19 \cdot 10^{-3}$
Vaterit			79,65	20	4,1	$8,37 \cdot 10^{-4}$

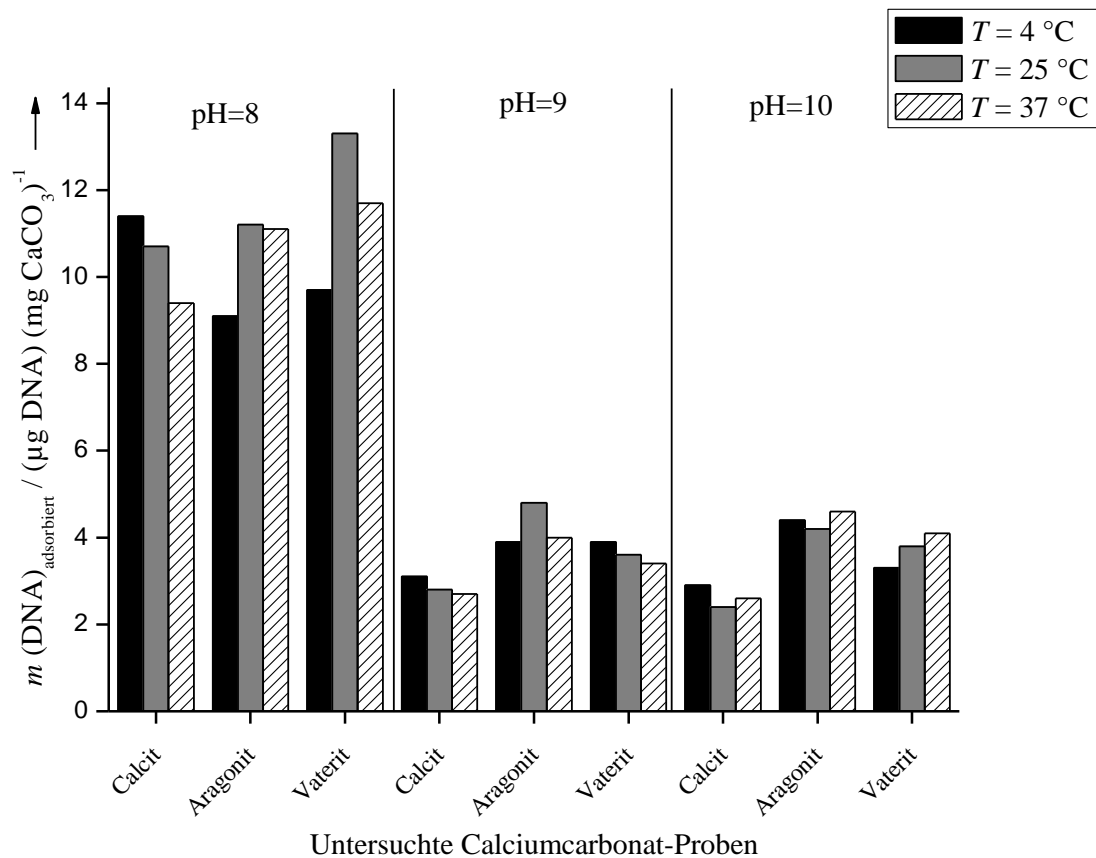
#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 71:** Überblick der selbst-synthetisierten Calciumcarbonate an denen DNA adsorbiert wurde bei einer Ausgangskonzentration von  $0,1\text{ g L}^{-1}$  DNA (pH = 8, 9, 10  $T = 4, 25, 37\text{ °C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in Prozent angegeben.

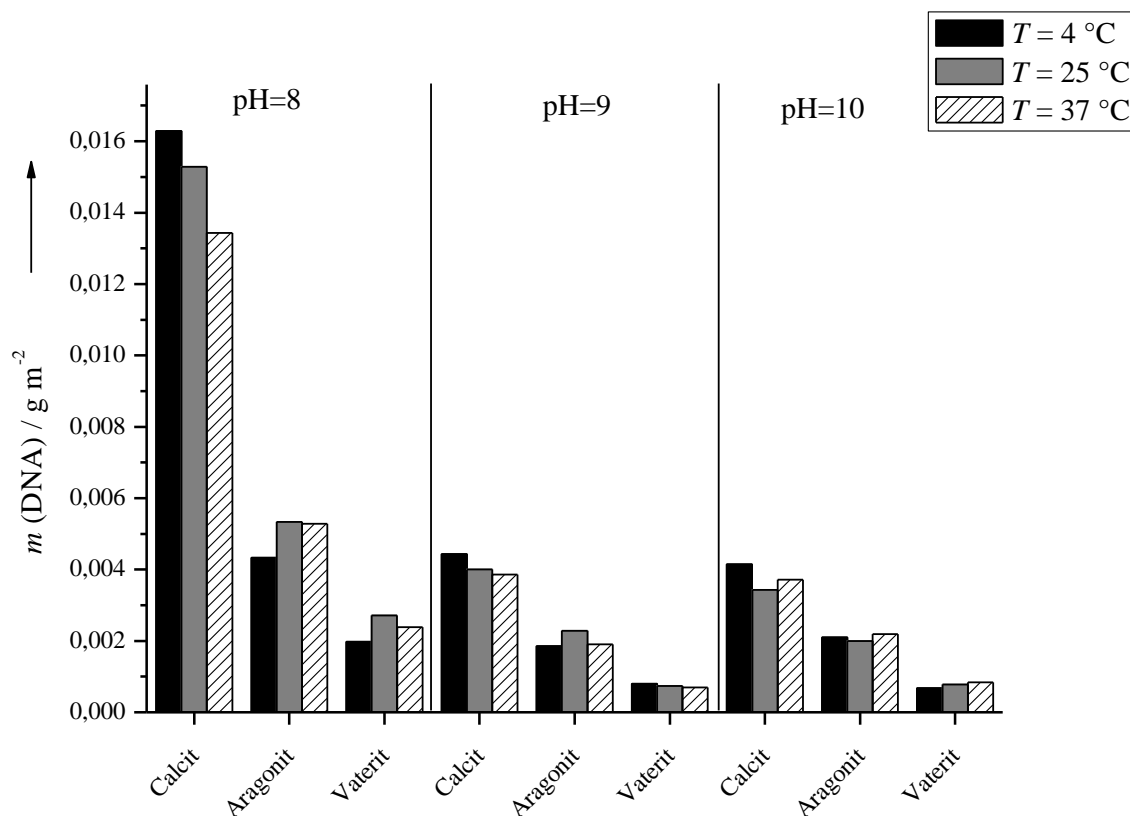


#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 72:** Überblick der selbst-synthetisierten Calciumcarbonate an denen DNA adsorbiert wurde bei einer Ausgangskonzentration von  $0,1\text{ g L}^{-1}$  DNA (pH = 8, 9, 10  $T = 4, 25, 37\text{ °C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\mu\text{g mg}^{-1}$  angegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



Untersuchte Calciumcarbonat-Proben

**Abbildung 73** Überblick der selbst-synthetisierten Calciumcarbonate an denen DNA adsorbiert wurde bei einer Ausgangskonzentration von  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  DNA (pH = 8, 9, 10  $T = 4, 25, 37 \text{ °C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\text{g m}^{-2}$  angegeben.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Temperatur kaum Einfluss auf das Adsorptionsverhalten hatte. Calcit adsorbierte mit der kleinsten spezifischen Oberfläche der untersuchten selbst-synthetisierten Calciumcarbonatphasen bei allen Temperaturen und allen pH-Werten am besten DNA. Aragonit und Vaterit adsorbierten in vergleichbarem Umfang. Wie bereits bei der Adsorption von FITC-BSA diskutiert, ist nicht allein die spezifische Oberfläche ausschlaggebend für die Menge adsorbierter DNA. Vielmehr scheint die Morphologie der Calciumcarbonate einen Einfluss auf die Adsorption von DNA zu haben.

Im Folgenden wurde die Adsorptionsfähigkeit von DNA an den vom Projektpartner zur Verfügung gestellten Calciumcarbonaten untersucht. Es

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

wurde ebenfalls eine DNA-Lösung mit einer Konzentration von  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  verwendet. Es wurde bei Temperaturen von 4, 25 und  $37 \text{ °C}$  adsorbiert. Alle Adsorptionsexperimente fanden bei einem pH-Wert von 8 statt, da sich bei diesem pH-Wert die besten Adsorptionsergebnisse nachweisen lassen konnten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 dargestellt.

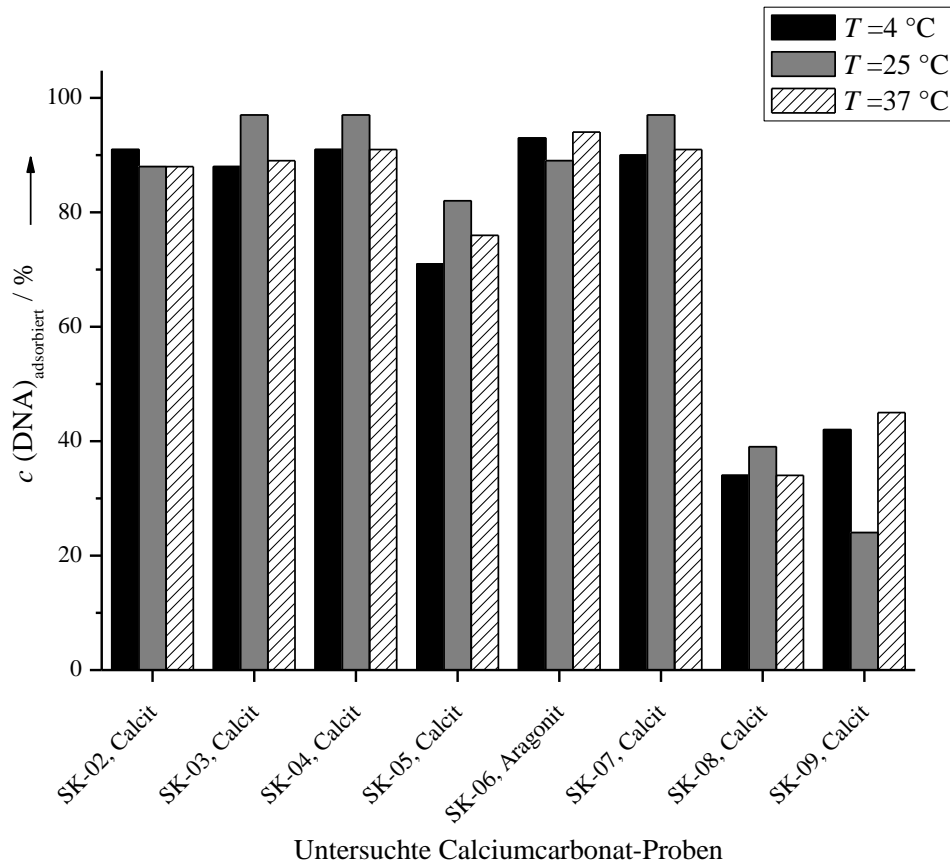
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 28:** Ergebnisse der Adsorptionsexperimente mit  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  DNA an den Proben der Firma Schaefer Kalk bei  $\text{pH} = 8$ ,  $T = 4, 25, 37 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$\text{CaCO}_3$	$T / \text{ }^\circ\text{C}$	$c$ (gemessen) DNA / $\text{mg L}^{-1}$	$c$ (adsorbiert) / %	$m$ (adsorbiert) / $\mu\text{g mg}^{-1}$	$m$ (adsorbiert) / $\text{g m}^{-2}$
SK-02, Calcit	4	9,03	91	18,2	$7,00 \cdot 10^{-4}$
SK-03, Calcit		12,15	88	17,6	$6,03 \cdot 10^{-4}$
SK-04, Calcit		9,37	91	18,1	$5,23 \cdot 10^{-4}$
SK-05, Calcit		29,41	71	14,1	$1,28 \cdot 10^{-3}$
SK-06, Aragonit		7,45	93	18,5	$1,81 \cdot 10^{-3}$
SK-07, Calcit		9,86	90	18,0	$3,30 \cdot 10^{-4}$
SK-08, Calcit		66,14	34	6,8	$3,74 \cdot 10^{-4}$
SK-09, Calcit		57,65	42	8,5	$1,05 \cdot 10^{-3}$
SK-02, Calcit		25	11,95	88	17,6
SK-03, Calcit	2,43		97	19,5	$6,68 \cdot 10^{-4}$
SK-04, Calcit	2,87		97	19,4	$5,61 \cdot 10^{-4}$
SK-05, Calcit	17,65		82	16,5	$1,50 \cdot 10^{-3}$
SK-06, Aragonit	10,53		89	17,9	$1,75 \cdot 10^{-3}$
SK-07, Calcit	3,08		97	19,4	$3,56 \cdot 10^{-4}$
SK-08, Calcit	60,81		39	7,8	$4,29 \cdot 10^{-4}$
SK-09, Calcit	76,49		24	4,7	$5,80 \cdot 10^{-4}$
SK-02, Calcit	37		11,70	88	17,7
SK-03, Calcit		10,75	89	17,9	$6,13 \cdot 10^{-4}$
SK-04, Calcit		9,30	91	18,1	$5,23 \cdot 10^{-4}$
SK-05, Calcit		23,92	76	15,2	$1,38 \cdot 10^{-3}$
SK-06, Aragonit		6,31	94	18,7	$1,83 \cdot 10^{-3}$
SK-07, Calcit		9,28	91	18,1	$3,32 \cdot 10^{-4}$
SK-08, Calcit		65,83	34	6,8	$3,74 \cdot 10^{-4}$
SK-09, Calcit		55,51	45	8,9	$1,10 \cdot 10^{-3}$

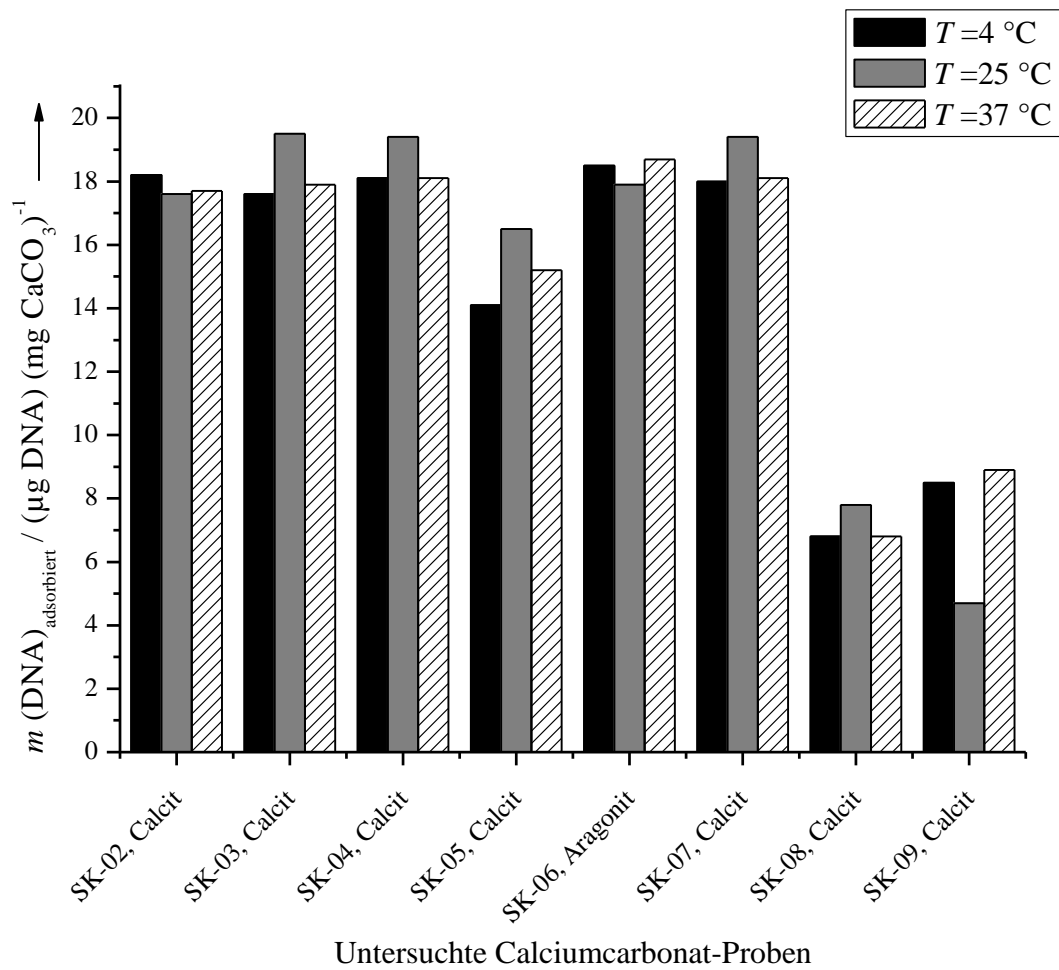
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

In den Abbildungen 74 bis 76 sind die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente der mit DNA versetzten Calciumcarbonatproben der Firma Schaefer Kalk gezeigt.



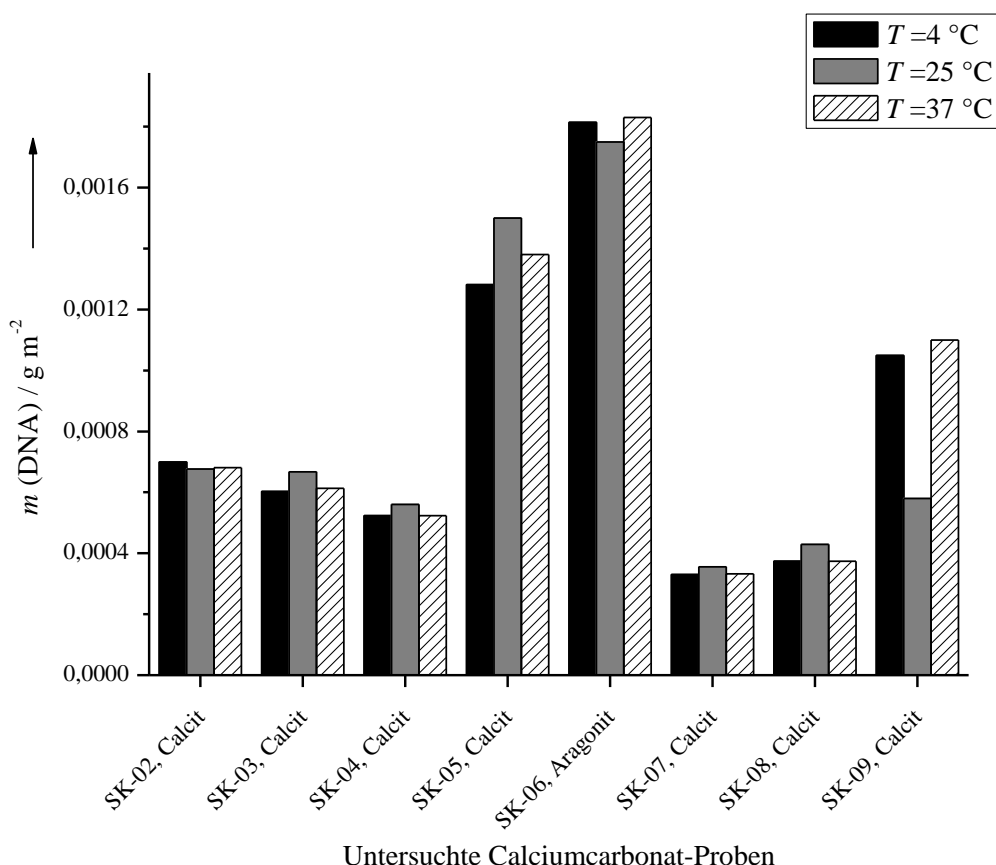
**Abbildung 74:** Überblick der Calciumcarbonate der Firma Schaefer Kalk an denen DNA adsorbiert wurde bei einer Ausgangskonzentration von  $0,1\text{ g L}^{-1}$  DNA ( $\text{pH} = 8$ ,  $T = 4, 25, 37\text{ °C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in Prozent angegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 75:** Überblick der Calciumcarbonate der Firma Schaefer Kalk an denen DNA adsorbiert wurde bei einer Ausgangskonzentration von  $0,1\text{ g L}^{-1}$  DNA ( $\text{pH} = 8$ ,  $T = 4, 25, 37\text{ °C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\mu\text{g mg}^{-1}$  angegeben

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 76:** Überblick der Calciumcarbonate der Firma Schaefer Kalk an denen DNA adsorbiert wurde bei einer Ausgangskonzentration von  $0,1\text{ g L}^{-1}$  DNA ( $\text{pH} = 8$ ,  $T = 4, 25, 37\text{ °C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\text{g m}^{-2}$  angegeben.

Bei identischer Einwaage konnten die Substrate der Firma Schaefer Kalk mehr DNA adsorbieren als die selbstsynthetisierten Calciumcarbonate. Auf die Oberfläche bezogen adsorbierten sie jedoch deutlich weniger. Dies könnte zum Teil darauf zurückgeführt werden, dass die Partikel in der Dispersion agglomeriert vorlagen und daher nicht die gesamte Oberfläche für die Adsorption zur Verfügung stand. Die Neigung zur Bildung von Agglomeraten steigt mit einem größer werdenden Oberflächen zu Volumen-Verhältnis stark an, so dass große spezifische Oberflächen stärker zu Agglomeration führen als kleinere.<sup>[194]</sup> Darüber hinaus wiesen die Partikel der Firma Schaefer Kalk grundlegend andere Morphologien auf als die selbst synthetisierten

Calciumcarbonate. Wie bereits diskutiert, übt die Morphologie einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptionsfähigkeit des Calciumcarbonats aus, so dass nicht allein durch eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche die Adsorptionsfähigkeit linear ansteigt. Da die Morphologie einen Einfluss auf die Oberflächenenergien und somit auf die Adsorptionseigenschaften von Calcit ausübt, wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[193]</sup> Wie auch bei allen anderen bisher diskutierten Experimenten, war auch die Adsorption der DNA an den Proben der Firma Schaefer Kalk nicht temperaturabhängig.

##### **4.2.7 Trennung von FITC-BSA und DNA**

Die Frage nach einer selektiven Trennung beider Biomoleküle erscheint an den Calcitproben der Firma Schaefer Kalk möglich. Da FITC-BSA sehr viel schlechter an Calcit adsorbiert, sollte überwiegend DNA an den Calciumcarbonaten zurückbleiben und FITC-BSA im Überstand nachweisbar bleiben. Es wurden jeweils  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  beider Biomoleküle in Lösung eingesetzt. Tabelle 29 zeigt die Ergebnisse der Trennversuche von DNA und FITC-BSA. Es wurden zur Überprüfung der Methode Proben mit verschiedenen Einwaagen beider Biomoleküle benutzt. Die Abbildungen 77 bis 79 zeigen die graphische Auftragung der Ergebnisse.

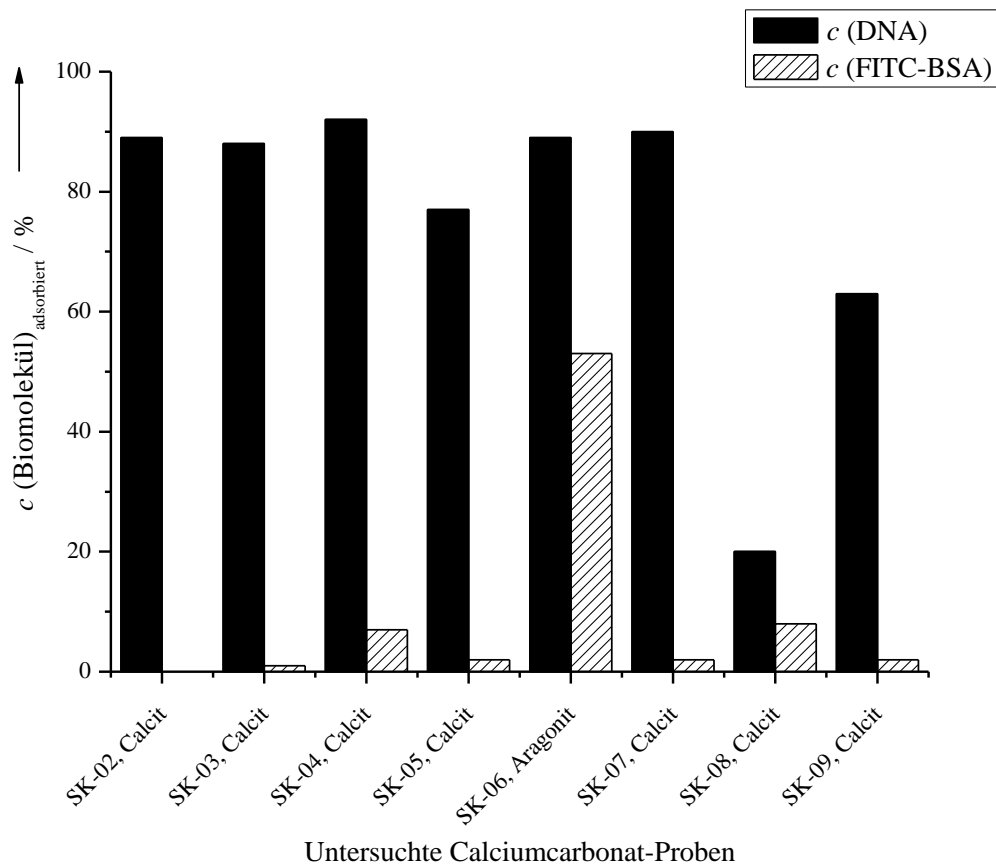


#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 29:** Ergebnisse der Trennexperimente mit je  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  DNA und FITC-BSA in der Lösung an den Proben der Firma Schaefer Kalk bei  $\text{pH} = 8$  und  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (SK-6,  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

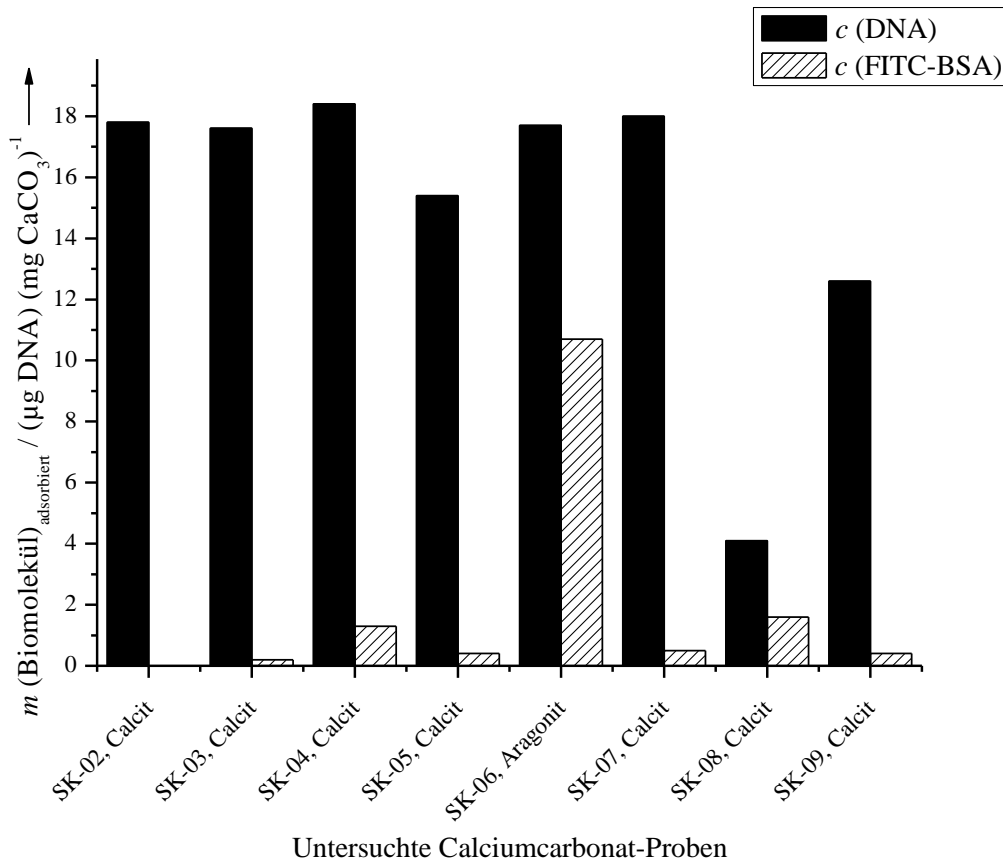
$\text{CaCO}_3$	$c$ (gemessen) DNA / $\text{mg L}^{-1}$	$c$ (adsorbiert) DNA / %	$m$ (adsorbiert) DNA / $\mu\text{g mg}^{-1}$	$m$ (adsorbiert) / $\text{g m}^{-2}$	$c$ (gemessen) BSA / $\text{g L}^{-1}$	$c$ (adsorbiert) BSA/ %	$m$ (adsorbiert) BSA / $\mu\text{g mg}^{-1}$	$m$ (adsorbiert) BSA/ $\text{g m}^{-2}$	Quotient ( $m$ ) BSA/DNA
SK-02, Calcit	11,22	89	17,8	$6,85 \cdot 10^{-4}$	0,1000	0	0	0	0
SK-03, Calcit	12,16	88	17,6	$6,03 \cdot 10^{-4}$	0,0988	1	0,2	$6,85 \cdot 10^{-6}$	0,01
SK-04, Calcit	8,18	92	18,4	$5,32 \cdot 10^{-4}$	0,0933	7	1,3	$3,76 \cdot 10^{-5}$	0,07
SK-05, Calcit	23,26	77	15,4	$1,40 \cdot 10^{-3}$	0,0980	2	0,4	$3,64 \cdot 10^{-5}$	0,03
SK-06, Aragonit	11,4	89	17,7	$1,74 \cdot 10^{-3}$	0,0466	53	10,7	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,6
SK-07, Calcit	9,89	90	18,0	$3,30 \cdot 10^{-4}$	0,0977	2	0,5	$9,17 \cdot 10^{-6}$	0,03
SK-08, Calcit	79,72	20	4,1	$2,25 \cdot 10^{-4}$	0,0920	8	1,6	$8,79 \cdot 10^{-5}$	0,35
SK-09, Calcit	37,07	63	12,6	$1,56 \cdot 10^{-3}$	0,0981	2	0,4	$4,94 \cdot 10^{-5}$	0,03

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



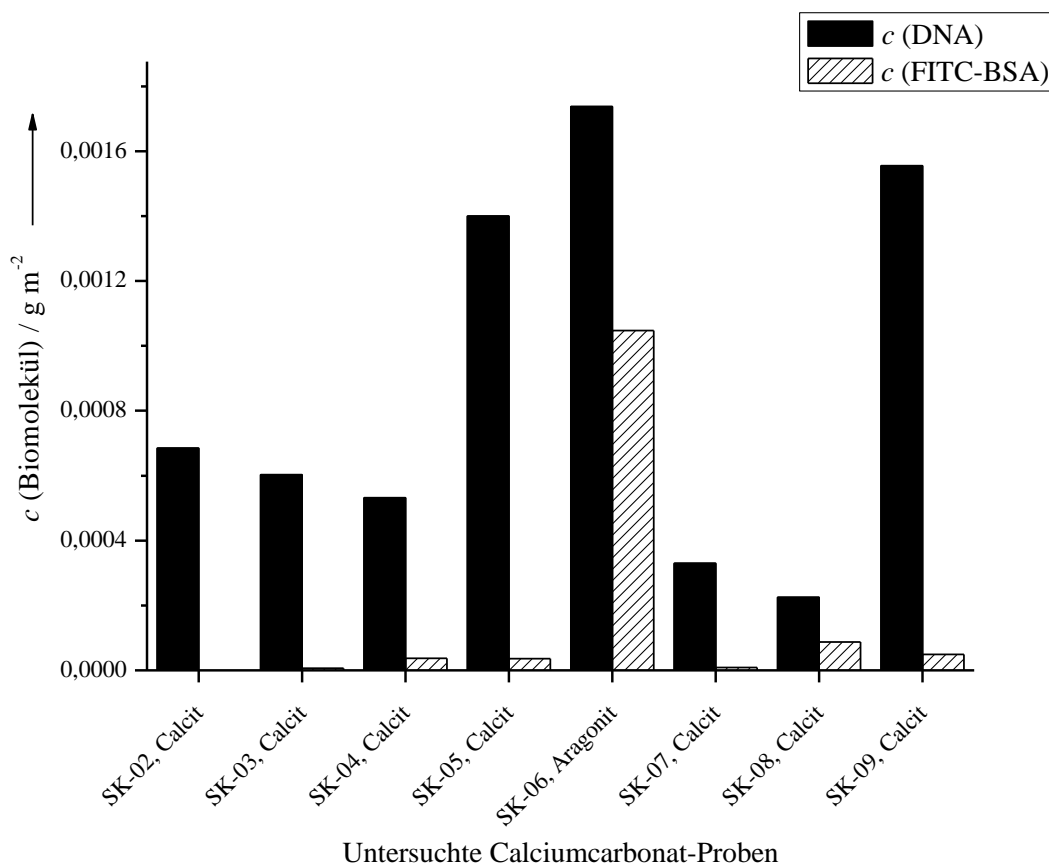
**Abbildung 77:** Die untersuchten Substrate der Firma Schaefer Kalk an denen DNA und FITC-BSA adsorbiert wurden, mit  $c = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$  und  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (SK-6,  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in Prozent angegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 78:** Die untersuchten Substrate der Firma Schaefer Kalk an denen DNA und FITC-BSA adsorbiert wurden, mit  $c = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$  und  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (SK-6,  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\mu\text{g mg}^{-1}$  angegeben

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 79:** Die untersuchten Substrate der Firma Schaefer Kalk an denen DNA und FITC-BSA adsorbiert wurden, mit  $c = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$  und  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (SK-6,  $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\text{g m}^{-2}$  angegeben.

DNA adsorbierte erwartungsgemäß gut an alle verwendeten Calciumcarbonate. Wie bereits in Tabelle 28 gezeigt, adsorbierten die beiden Proben mit der kleinsten Oberfläche prozentual am wenigsten DNA. Die übrigen Calciumcarbonate konnten etwa 90 % der eingesetzten DNA binden. Auf die Oberfläche bezogen adsorbierten die Partikel mit den kleineren spezifischen Oberflächen deutlich mehr DNA als die mit größerer spezifischer Oberfläche. FITC-BSA wurde unter den gegebenen Bedingungen in größerem Umfang als erwartet nur an Aragonit (SK-6) adsorbiert. Die Temperatur betrug in diesem Falle  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ , da in vorangegangenen Experimenten so bessere Ergebnisse erzielt werden konnten. Die Trennung des Gemisches war nicht quantitativ, da eine

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Menge von ca. 10 % DNA bei den Calcitproben in Lösung verblieb. An Aragonit wurde etwas weniger BSA adsorbiert als in vorangegangenen Experimenten. Dies ist auf die Anwesenheit beider Biomoleküle in der Lösung zurückzuführen, was die Konzentration adsorptionsfähiger Stoffe an Aragonit praktisch verdoppelte. DNA wurde bevorzugt adsorbiert, das Adsorptionsgleichgewicht von FITC-BSA wird zugunsten der Lösung verschoben. Das Verhältnis von FITC-BSA zu DNA, die gleichzeitig an Calciumcarbonat adsorbiert waren, ist als Quotient beinahe Null, was die erfolgreiche Trennung zeigt. An Aragonit beträgt der Quotient 0,6, da nur etwa 50 % BSA adsorbiert werden konnten.

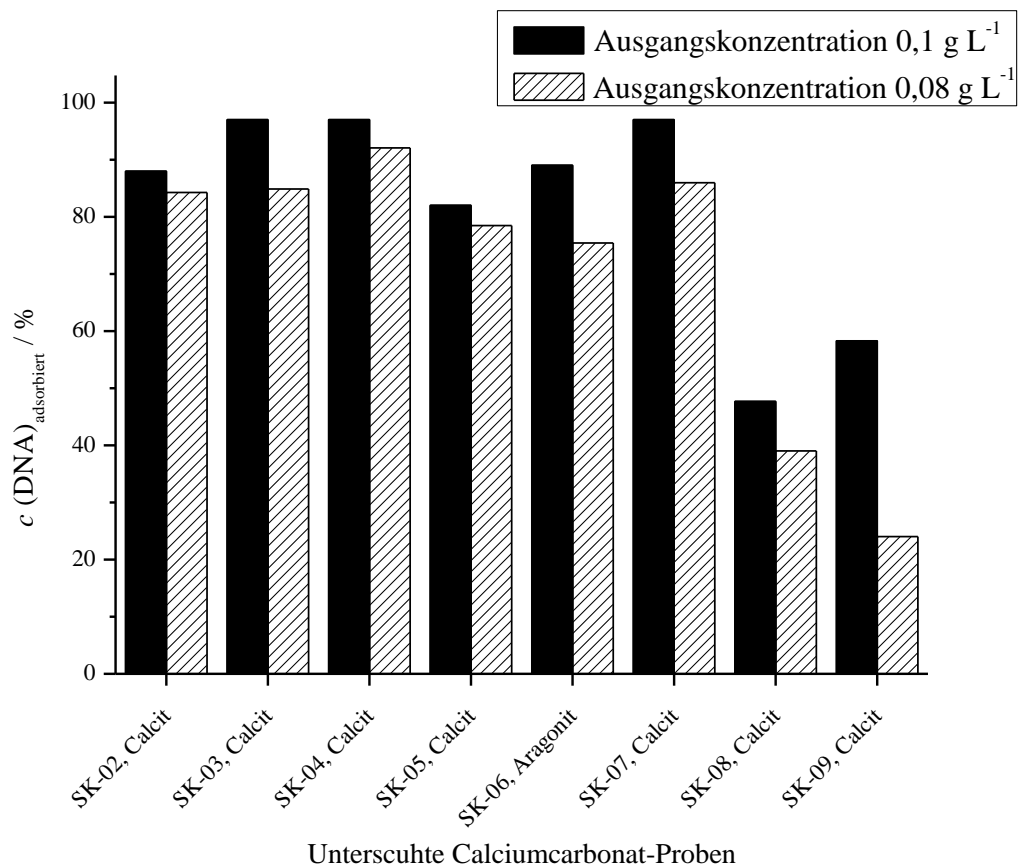
Um eine quantitative Trennung zu ermöglichen, wurde die eingesetzte Menge an gelöster DNA entsprechend der bisher gewonnenen Erkenntnisse verringert. Es wurden  $0,08 \text{ g L}^{-1}$  DNA als Ausgangslösung eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 dargestellt.

**Tabelle 30:** Ergebnisse der Adsorptionsexperimente mit  $0,08 \text{ g L}^{-1}$  DNA bei  $\text{pH} = 8$  und  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  an je  $0,1 \text{ g}$  Adsorbens.

$\text{CaCO}_3$	$c$ (gemessen) DNA / $\text{mg L}^{-1}$	$c$ (adsorbiert) DNA / %	$m$ (adsorbiert) / $\mu\text{g mg}^{-1}$	$m$ (adsorbiert) / $\text{g m}^{-1}$
SK-02, Calcit	12,55	84	13,5	$5,19 \cdot 10^{-4}$
SK-03, Calcit	12,08	85	13,6	$4,66 \cdot 10^{-4}$
SK-04, Calcit	6,35	92	14,7	$4,25 \cdot 10^{-4}$
SK-05, Calcit	19,62	79	12,1	$1,10 \cdot 10^{-3}$
SK-06, Aragonit	19,71	75	12,0	$1,18 \cdot 10^{-3}$
SK-07, Calcit	11,20	86	13,8	$2,53 \cdot 10^{-4}$
SK-08, Calcit	41,86	48	7,6	$4,18 \cdot 10^{-4}$
SK-09, Calcit	33,36	58	9,3	$1,15 \cdot 10^{-3}$

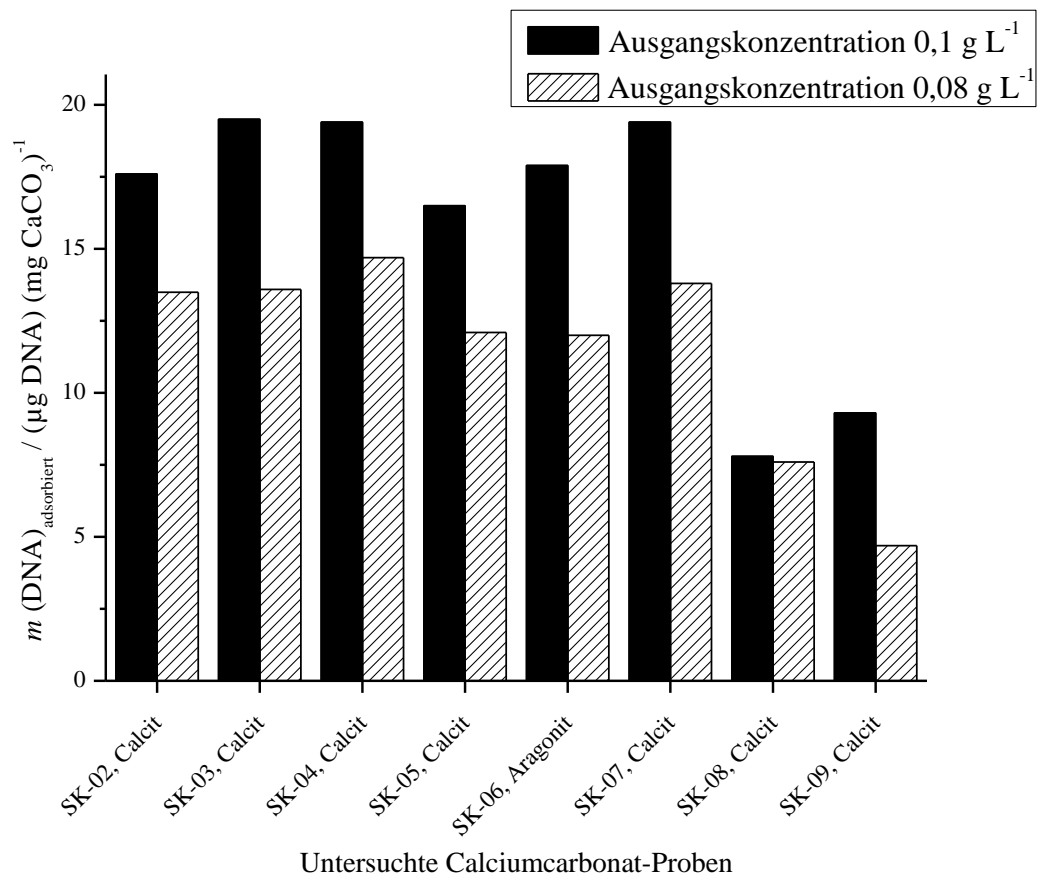
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 80 bis 82 zeigen den Vergleich zwischen den Ergebnissen der Adsorptionsexperimente von DNA bei einer Ausgangskonzentration von 0,1 und 0,08 g L<sup>-1</sup>.



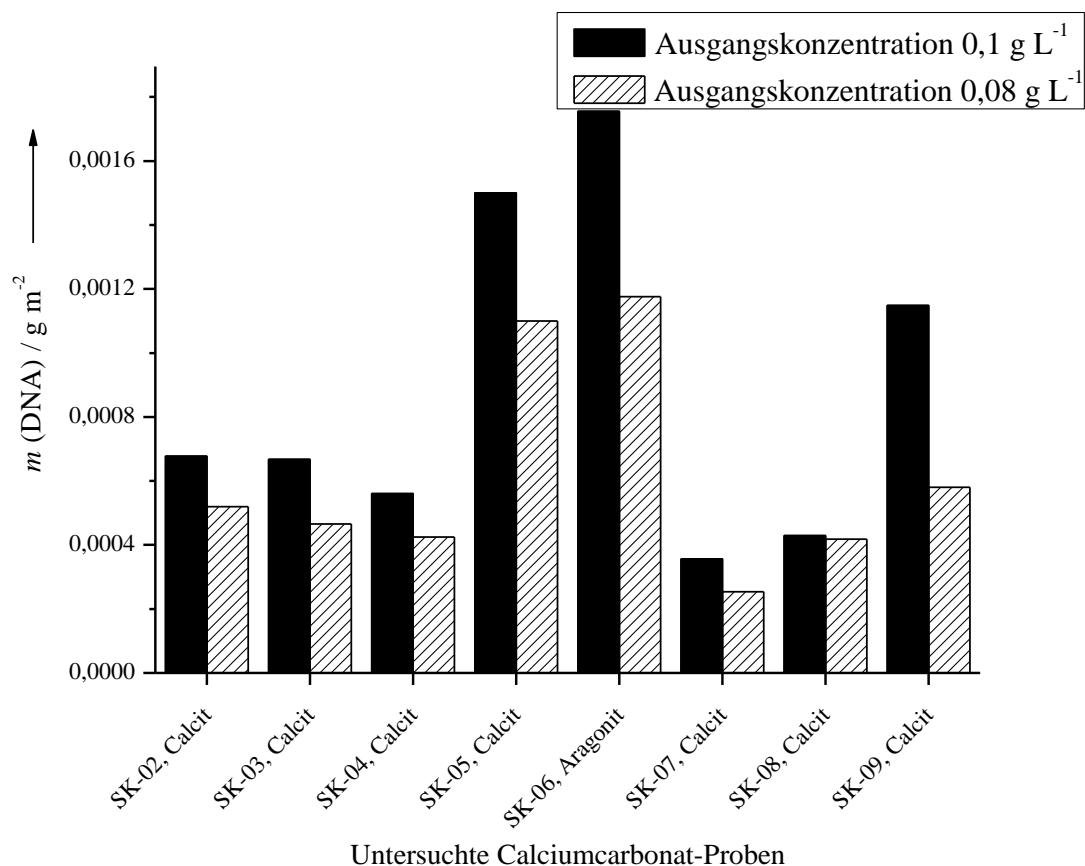
**Abbildung 80:** Die adsorbierte Menge von DNA mit zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen an den untersuchten Substraten der Firma Schaefer Kalk, mit  $c = 0,1 \text{ g L}^{-1}$  und  $c = 0,08 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$  und  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die adsorbierte Menge ist in Prozent angegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 81:** Die adsorbierte Menge von DNA mit zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen an den untersuchten Substraten der Firma Schaefer Kalk, mit  $c = 0,1 \text{ g L}^{-1}$  und  $c = 0,08 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$  und  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die adsorbierte Menge ist in  $\mu\text{g mg}^{-1}$  angegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 82:** Die adsorbierte Menge von DNA mit zwei verschiedenen Ausgangskonzentrationen an den untersuchten Substraten der Firma Schaefer Kalk, mit  $c = 0,1 \text{ g L}^{-1}$  und  $c = 0,08 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$  und  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die adsorbierte Menge ist in  $\text{g m}^{-2}$  angegeben.

Eine Verringerung der Ausgangskonzentration führte zu einer geringeren Aufnahme von DNA an einer gleichbleibenden Menge zugesetztem Calciumcarbonat von 0,1 g. Es gibt unterschiedliche Adsorptionsisothermen, die dieses Verhalten erklären können. Grundsätzlich stellt sich bei der Adsorption immer ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ein, das abhängig von der Konzentration des Adsorbats in Lösung ist. Die Langmuir-Isotherme geht von einer monomolekularen Schicht aus. Sind alle Adsorptionsplätze des Substrats belegt, so findet keine weitere Adsorption mehr statt. Dabei wird von einer gleichförmigen idealen Oberfläche ausgegangen und



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

es werden keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen untereinander berücksichtigt.<sup>[195]</sup> Die adsorbierten Mengen von BSA waren deutlich größer, als die in der Literatur beschriebenen monomolekularen Schichten von BSA.<sup>[196, 197]</sup> Verglichen mit der in der Literatur bestimmten BSA-Menge von  $441 \text{ ng cm}^{-2}$  für eine Monolage BSA, wurde an Calciumcarbonat die zehn bis hunderfache Menge BSA adsorbiert.<sup>[198]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass nanoskalige Silicapartikel in derselben Größenordnung BSA in multimolekularen Schichten adsorbieren, wie die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse für Calciumcarbonat.<sup>[199]</sup> Daher wird davon ausgegangen, dass zahlreiche Schichten BSA an Calciumcarbonat, speziell an Aragonit, adsorbieren.

Bei DNA liegt ein anderer Sachverhalt vor. Es konnte gezeigt werden, dass DNA sehr gut an Hydroxylapatit-Nanopartikeln adsorbiert werden kann.<sup>[200]</sup> Ausgehend von dem Ergebnis, dass  $80 \text{ } \mu\text{g}$  DNA pro Milliliter von einer  $1,2 \text{ mM}$  Dispersion von Hydroxylapatit adsorbiert werden konnten,<sup>[200]</sup> ergibt sich eine adsorbierte Menge DNA bezogen auf das Substrat von  $132 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$ . Hydroxylapatit adsorbierte demnach bis zu zehnmal mehr DNA als dieselbe Menge Calciumcarbonat. Demnach wird angenommen, dass DNA ebenfalls nicht als monomolekulare Schicht adsorbiert, sondern viele Schichten, abhängig vom gewählten Substrat adsorbieren können.

In so einem Fall kann die Adsorption nicht mehr über eine Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben werden. Das BET-Modell erweitert die Langmuir-Isotherme um das Verhalten bei hoher Konzentration des Adsorbats, wobei mehrere Schichten an der Oberfläche des Substrats adsorbieren.<sup>[201]</sup> Die Beladung kann daher theoretisch ins Unendliche steigen, solange die Konzentration des Adsorbats in Lösung groß genug ist. Da sich in der Dispersion ein Gleichgewicht zwischen gelöster DNA und adsorbierter DNA einstellte, führte eine niedrigere Konzentration von DNA in Lösung stets zu einer niedrigeren Konzentration an adsorbierter DNA. Eine quantitative

Methode zur vollständigen Entfernung der DNA aus der Lösung steht somit mit dieser Methode nicht zur Verfügung.

#### **4.2.8 Desorption von FITC-BSA und DNA**

Die Frage, ob die Calciumcarbonate als Substrat wiedergewonnen werden können, führte zur Untersuchung des Desorptionsverhaltens. Es wurden dazu die abzentrifugierten Feststoffe der vorangegangenen Adsorptionsexperimente aus Tabelle 29 in jeweils 20 ml Reinstwasser bei pH = 8 und pH = 6 und Temperaturen von 4, 25 und 37 °C für 24 h dispergiert. Im Überstand wurde die jeweilige Konzentration von DNA und BSA mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Es konnte keine Desorption von FITC-BSA von der Aragonitprobe SK-06 nachgewiesen werden. Bei pH-Werten zwischen 6 und 10 erfolgte bei keiner der gewählten Temperaturen eine Desorption des Proteins. FITC-BSA scheint demnach unter diesen Bedingungen sehr stark an die Oberfläche von Aragonit gebunden zu sein und muss unter Auflösung des Trägermediums bei einem pH-Wert von 4 freigesetzt werden.

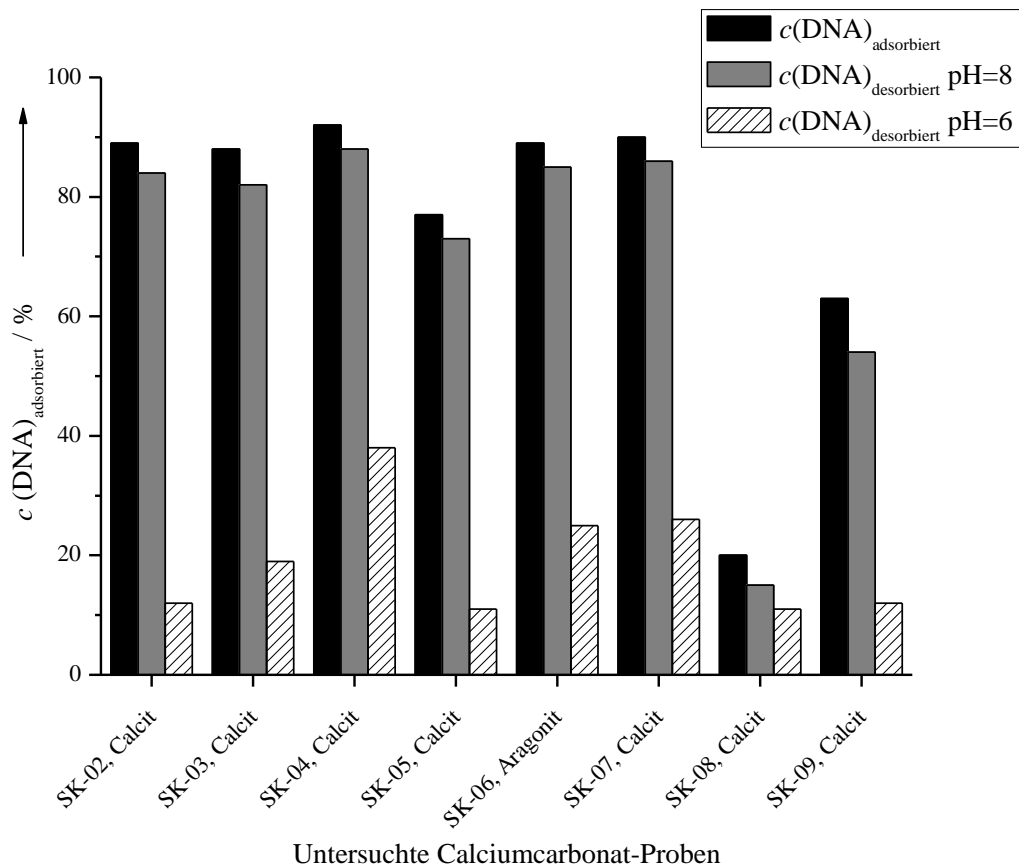
Im Gegensatz dazu kann DNA bei 25 °C wieder von der Calciumcarbonatoberfläche entfernt werden. Bei einem pH-Wert von 8 ist nur eine geringe Desorption der DNA zu erkennen. Wird der pH-Wert auf 6 verringert, erfolgt eine gute Desorption der gebundenen DNA. Ein Wechsel des Dispersionsmediums mit einem pH-Wert von 6 erbrachte keine Verbesserungen. Die letzten 10 bis 20 % der adsorbierten DNA lassen sich bei den gewählten Bedingungen nicht mehr entfernen. Ein vollständiges Auflösen der Partikel bei pH-Werten unterhalb von 4 führt zur vollständigen Freisetzung der DNA. Da dann jedoch keine Rückgewinnung des Adsorbensmaterials Calciumcarbonat möglich ist, ist diese Methode ungeeignet, um das Trägermaterial wieder einzusetzen und das Adsorbat zu lösen. Die Ergebnisse der Desorptionsexperimente sind in Tabelle 31 gezeigt. Die graphischen Auftragungen sind in Abbildung 83 bis 85 gezeigt.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 31:** Ergebnisse der Desorption von DNA der mit DNA und BSA beladenen Proben aus Tabelle 29 nacheinander mit je 20 mL H<sub>2</sub>O bei pH=8, dann bei pH=6 ( $T=25\text{ °C}$ ).

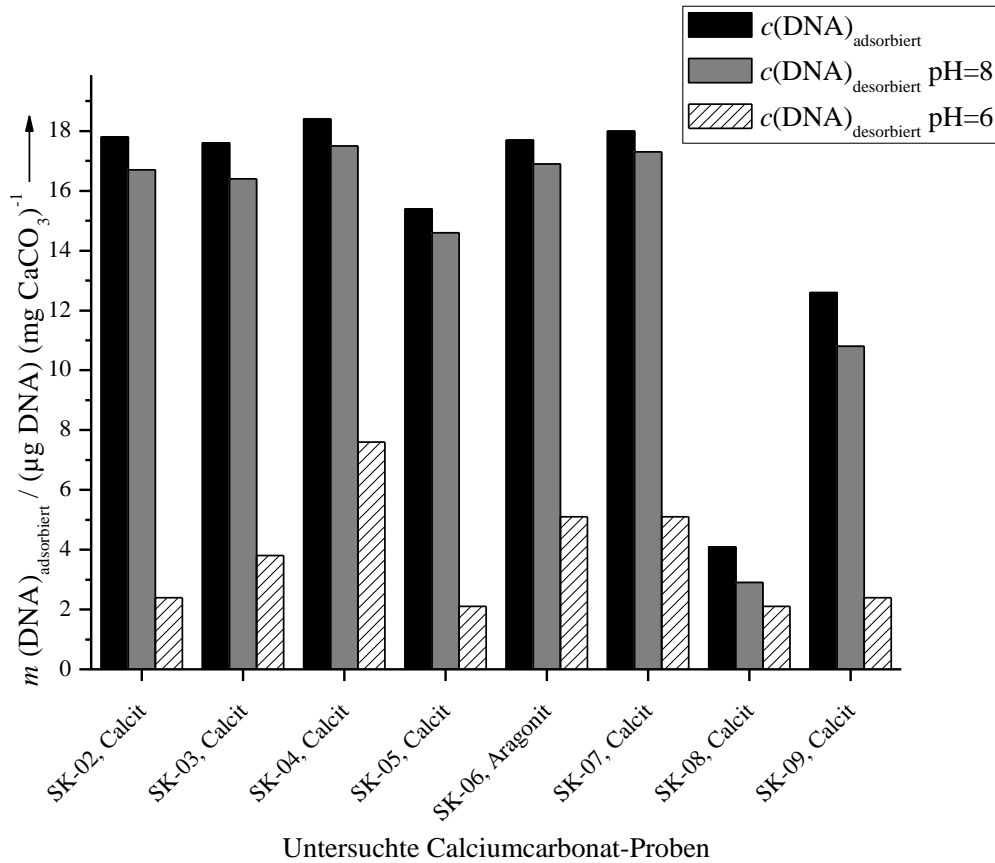
CaCO <sub>3</sub>	<i>C</i> (gemessen) DNA / mg L <sup>-1</sup>	pH = 8			pH = 6			
		<i>c</i> (adsorbiert nach Desorption) / %	<i>m</i> (nach Desorption) / µg mg <sup>-1</sup>	<i>m</i> (nach Desorption) /g m <sup>-1</sup>	<i>c</i> (gemessen) DNA / mg L <sup>-1</sup>	<i>c</i> (adsorbiert nach Desorption) / %	<i>c</i> (noch adsorbiert) / µg mg <sup>-1</sup>	<i>m</i> (noch adsorbiert) /g m <sup>-1</sup>
SK-02, Calcit	5,07	84	16,7	$6,42 \cdot 10^{-4}$	71,91	12	2,4	$9,08 \cdot 10^{-5}$
SK-03, Calcit	5,83	82	16,4	$5,62 \cdot 10^{-4}$	63,06	19	3,8	$1,30 \cdot 10^{-4}$
SK-04, Calcit	4,27	88	17,5	$5,06 \cdot 10^{-4}$	49,56	38	7,6	$2,20 \cdot 10^{-4}$
SK-05, Calcit	3,68	73	14,6	$1,33 \cdot 10^{-3}$	62,47	11	2,1	$1,93 \cdot 10^{-4}$
SK-06, Aragonit	4,12	85	16,9	$1,66 \cdot 10^{-3}$	59,17	25	5,1	$4,96 \cdot 10^{-4}$
SK-07, Calcit	3,83	86	17,3	$3,17 \cdot 10^{-4}$	50,78	26	5,1	$9,36 \cdot 10^{-5}$
SK-08, Calcit	5,74	15	2,9	$1,59 \cdot 10^{-4}$	44,07	11	2,1	$1,15 \cdot 10^{-4}$
SK-09, Calcit	8,76	54	10,8	$1,33 \cdot 10^{-3}$	62,28	12	2,4	$2,94 \cdot 10^{-4}$

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



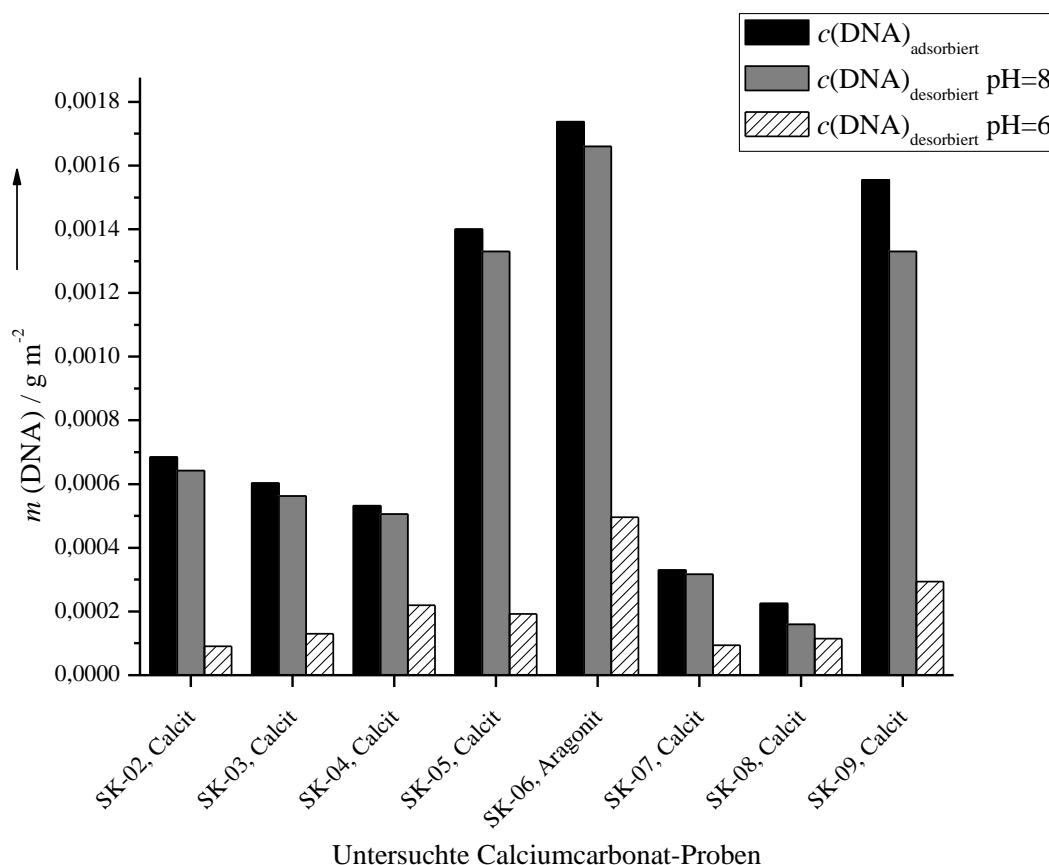
**Abbildung 83:** Überblick der Adsorption (pH = 8) sowie der Desorptionsversuche bei pH = 6 und 8 von DNA an den Substraten der Firma Schaefer Kalk mit  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  DNA ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in Prozent angegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



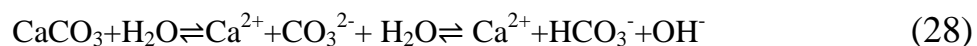
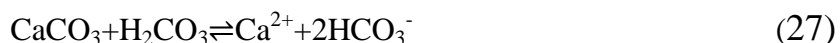
**Abbildung 84:** Überblick der Adsorption (pH = 8) sowie der Desorptionsversuche bei pH = 6 und 8 von DNA an den Substraten der Firma Schaefer Kalk mit  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  DNA ( $T = 25 \text{ °C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\mu\text{g mg}^{-1}$  angegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 85:** Überblick der Adsorption (pH = 8) sowie der Desorptionsversuche bei pH = 6 und 8 von DNA an den Substraten der Firma Schaefer Kalk mit  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  DNA ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die adsorbierte Menge ist in  $\text{g m}^{-2}$  angegeben.

Die Ladung der DNA ist bei den pH-Werten 6 und 8 negativ.<sup>[197]</sup> Calciumcarbonat unterscheidet sich jedoch bei den beiden gewählten pH-Werten. Es gibt drei verschiedene Reaktionen, die gleichzeitig an der Oberfläche von Calciumcarbonat in wässrigen nicht entgasten Lösungen stattfinden.<sup>[202]</sup>



Bis zu einem pH-Wert von 6 findet hauptsächlich die Reaktion in Gleichung 27 statt. Bei pH-Werten oberhalb von 6 erfolgt überwiegend eine Reaktion wie in Gleichung 28 beschrieben, deren Gleichgewicht stark auf der Seite der Edukte liegt.<sup>[203]</sup> Bei einem pH-Wert von 6 beginnt bereits vermehrt die Herauslösung der Calciumionen. Da bei diesem pH-Wert die DNA desorbierbar ist, könnte diese Tatsache ein Grund dafür sein.

#### 4.2.9 Theoretische Berechnung der Anzahl von Biomolekülen pro Quadratmeter

Zur theoretischen Betrachtung der Belegungsdichte bezüglich der Anzahl der adsorbierten Biomoleküle wird zunächst die molare Masse von FITC-BSA ermittelt. BSA hat eine molare Masse von  $67000 \text{ g mol}^{-1} = 67 \text{ kg mol}^{-1}$ . Ein Mol BSA ist mit 7 Mol Fluoresceinisothiocyanat (Molmasse  $902 \text{ g mol}^{-1}$ ) gelabelt. Die molare Masse von FITC-BSA beträgt demnach  $73,314 \text{ kg mol}^{-1}$ . Mit der molaren Masse  $M(\text{FITC-BSA})$  und der Avogadrozahl ergibt sich die Masse eines FITC-BSA-Moleküls nach

$$m_{\text{FITC-BSA}} = \frac{73,314 \text{ kg mol}^{-1}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,22 \cdot 10^{-22} \text{ kg} \quad (29)$$

Die hier verwendete DNA hat ein Molekulargewicht von  $1,3 \cdot 10^3 \text{ kg mol}^{-1}$ . Analog zu Gleichung 28 ergibt sich die Masse eines DNA-Moleküls zu  $m_{\text{DNA}} = 2,16 \cdot 10^{-21} \text{ kg}$ .

Die Anzahl der auf einem Quadratmeter adsorbierten Biomoleküle ergibt sich aus dem Quotienten aus der Masse eines Biomoleküls und der adsorbierten Menge des Biomoleküls pro Quadratmeter. Tabelle 32 zeigt die berechneten Werte für die Anzahl der beiden Biomoleküle pro Quadratmeter Calciumcarbonat. Es wurden die Daten der Trennexperimente für die Proben des

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Projektpartners verwendet. Für das selbst synthetisierte Calciumcarbonat wurden die Daten der Einzeladsorptionen eingesetzt. ·

**Tabelle 32:** Anzahl der adsorbierten DNA und FITC-BSA Moleküle an den Calciumcarbonatproben, bei BSA (T=37 °C), DNA (T=25 °C) und pH = 8. Die Daten wurden den Tabellen 26, 27 und 29 entnommen.

<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b><i>m</i> (adsorbiert) DNA /g m<sup>-2</sup></b>	<b><i>n</i> (adsorbiert) DNA /m<sup>2</sup></b>	<b><i>m</i> (adsorbiert) BSA /g m<sup>-2</sup></b>	<b><i>N</i> (adsorbiert) BSA /m<sup>2</sup></b>
Aragonit	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{18}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$4,92 \cdot 10^{19}$
Calcit	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{18}$	0	0
Vaterit	$7,35 \cdot 10^{-4}$	$3,42 \cdot 10^{17}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{19}$
SK-02, Calcit	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{17}$	0	0
SK-03, Calcit	$6,03 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{17}$	$6,85 \cdot 10^{-6}$	$5,61 \cdot 10^{16}$
SK-04, Calcit	$5,32 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{17}$	$3,76 \cdot 10^{-5}$	$3,08 \cdot 10^{17}$
SK-05, Calcit	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$6,48 \cdot 10^{17}$	$3,64 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{17}$
SK-06, Aragonit	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$8,04 \cdot 10^{17}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$8,58 \cdot 10^{18}$
SK-07, Calcit	$3,30 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{17}$	$9,17 \cdot 10^{-6}$	$7,52 \cdot 10^{16}$
SK-08, Calcit	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{17}$	$8,79 \cdot 10^{-5}$	$7,21 \cdot 10^{17}$
SK-09, Calcit	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{17}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$	$4,05 \cdot 10^{17}$

Die Anzahl der adsorbierten Biomoleküle pro Quadratmeter Substrat ist für DNA und FITC-BSA vergleichbar. Die Ergebnisse spiegeln die Tatsache wieder, dass DNA um den Faktor 20 größer ist als FITC-BSA. Die Belegungsdichte ist in allen Fällen sehr hoch, da stets mehr als eine Monolage adsorbiert wurde. Es wurden theoretische Betrachtungen darüber angestellt, wie BSA-Moleküle an Oberflächen adsorbieren.<sup>[204-206]</sup> Diese Berechnungen vernachlässigen jedoch die Tatsache, dass eine Änderung der Tertiärstruktur durch die Adsorption des Proteins auf Oberflächen stattfindet.<sup>[207, 208]</sup> Hinzu



kommt, dass in dem hier betrachteten Fall das BSA mit einem nicht unerheblichen Anteil Fluoresceinisothiocyanat gelabelt ist, was einen Einfluss auf die Proteinstruktur haben könnte. Daher können an dieser Stelle keine Aussagen über die Art der Adsorption auf den Calciumcarbonatoberflächen getroffen werden.

##### **4.2.10 Zusammenfassung der Ergebnisse**

Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst. Es wurden an den drei wasserfreien Polymorphen des Calciumcarbonats Adsorptionsversuche mit Biomolekülen durchgeführt. Die ungeladenen, polaren Aminosäuren *L*-Tyrosin und *L*-Tryptophan adsorbierten bei einem pH-Wert von 10 und einer Temperatur von 37 °C an Calcit. Niedrigere Temperaturen und pH-Werte inhibieren die Adsorption. *L*-Tyrosin adsorbierte etwa doppelt so gut wie *L*-Tryptophan an Calcit. An den Polymorphen Aragonit und Vaterit konnten beide Aminosäuren nicht adsorbiert werden. *L*-Histidin und *L*-Phenylalanin adsorbierten bei keiner Temperatur und keinem pH-Wert an Calciumcarbonat. Das Protein Bovines Serumalbumin (FITC-BSA) adsorbierte bei einem pH-Wert von 8 an Aragonit und Vaterit. Die Adsorption erfolgte bei 25 und 37 °C. BSA adsorbierte besser bei 37 °C an Aragonit und Vaterit als bei niedrigerer Temperatur. Eine Erhöhung der zugegebenen Konzentration an BSA führte zu keiner Verbesserung der Adsorption. An beiden Calciumcarbonatphasen adsorbierte BSA in vergleichbarer Menge. Wird DNA aus Lachshoden bei einem pH-Wert von 8 an Calciumcarbonat adsorbiert, so ist kein Unterschied zwischen den einzelnen wasserfreien Polymorphen festzustellen.

DNA adsorbierte an alle wasserfreien polymorphen Calciumcarbonaten in vergleichbarem Umfang. Es war keine Abhängigkeit vom pH-Wert und ebenfalls keine Temperaturabhängigkeit der Adsorption festzustellen. Die Adsorption an den Proben der Firma Schaefer Kalk erfolgte erwartungsgemäß ähnlich zu den selbst synthetisierten Substraten. Alle acht zur Verfügung

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

gestellten Proben adsorbierten DNA. Prozentual gesehen adsorbierte deutlich mehr DNA an den kleineren Partikeln als an den selbst synthetisierten Calciumcarbonaten. Bezogen auf die spezifische Oberfläche konnte jedoch festgestellt werden, dass der selbst synthetisierte Calcit, der die kleinste im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Oberfläche aufwies, am stärksten DNA pro  $\text{m}^2$  adsorbieren konnte. Diese Tatsache wird darauf zurückgeführt, dass durch Agglomeration der unfunktionalisierten nanoskaligen Partikel die tatsächliche für die DNA zugängliche Oberfläche geringer sein muss. Da die Morphologien und damit die Oberflächenenergien der nanoskaligen Partikel des Kooperationspartners von denen der selbst synthetisierten Partikel abwichen, kann auch dies ein Grund für das geringere Adsorptionsverhalten sein.

FITC-BSA konnte nur an die Aragonitprobe der Firma Schaefer Kalk in nennenswertem Umfang adsorbiert werden, wobei sich eine mehrlagige Schicht ausbildete. Es ergab sich im Gegensatz zu der Adsorption von DNA keine signifikante Verbesserung entsprechend der vergrößerten spezifischen Oberfläche. Dies wird auf die Verunreinigung der Aragonitprobe mit Calcit und die veränderten morphologischen Eigenschaften im Vergleich mit dem selbst gefälltem Aragonit zurückgeführt. Ebenfalls kann auch hier Agglomeration der Teilchen zu einer verschlechterten Adsorption führen, da mit steigender spezifischer Oberfläche die Agglomerationsneigung zunimmt.

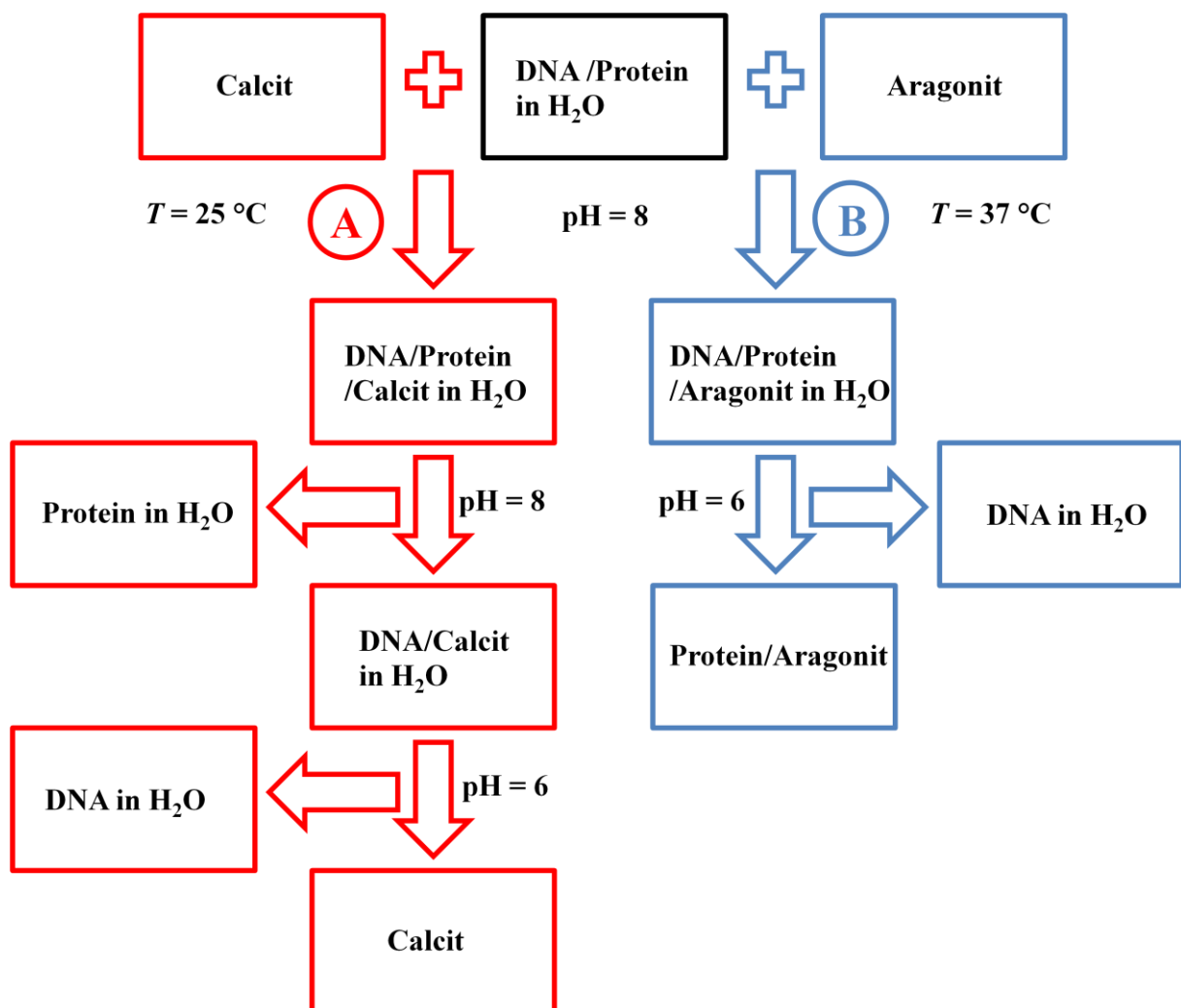
Die Trennung beider Biomoleküle erfolgte an Calcit. DNA wird zu etwa 90 % von rhomboederförmigem Calcit aus der Lösung entfernt, wobei FITC-BSA vollständig in Lösung verbleibt. Eine Verringerung der Ausgangskonzentration der DNA in Lösung erbrachte ebenfalls keine Möglichkeit, DNA quantitativ zu entfernen.

DNA konnte bei einem pH-Wert von 6 zu einem Großteil desorbiert werden. Bei niedrigeren pH-Werten löste sich das Calciumcarbonat auf und konnte daher nicht wiedergewonnen werden. BSA konnte bei entsprechenden Bedingungen nicht desorbiert werden.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Bei geeigneter Wahl der Calciumcarbonat-Phasen ist demnach eine selektive Trennung von DNA und Proteinen möglich. Das Schema in Abbildung 86 zeigt die zwei möglichen Trennmechanismen. Eine Trennung mit Calcit (Weg A) erfolgt bei einem pH-Wert von 8 und einer Temperatur von 25 °C. Das Protein wird dabei nicht an Calcit adsorbiert und verbleibt in Lösung. Die DNA adsorbiert an den Partikeln und kann bei einem pH-Wert von 6 fast vollständig wieder entfernt werden.

Die Trennung nach B erfolgt an Aragonit bei einer Temperatur von 37 °C. Beide Biomoleküle adsorbieren an Aragonit. DNA ist bei dem gewählten pH-Wert von 6 desorbierbar, und das Protein verbleibt am Substrat.



**Abbildung 86:** Die zwei möglichen Trennmechanismen für DNA und Protein mit A: Calcit (rot) und B: Aragonit (blau).

### **4.3 Untersuchung eines geschlossenen, oszillierenden Kristallisationssystems**

Es sollten die Ursachen für die Vorgänge in einem geschlossenen, oszillierenden Kristallisationssystem gefunden und dessen chemische Zusammensetzung ermittelt werden. Dabei handelt es sich um ein so genanntes Sturmglas, das käuflich erworben wurde. Darüber hinaus wurde dessen Eigenschaft als Messinstrument zur Wettervorhersage überprüft und statistisch ausgewertet.

#### **4.3.1 Einführung in die Thematik**

Kristallwachstum in einem geschlossenen System führt immer zu einem definierten Endzustand, der dem Gleichgewichtszustand entspricht. In der Natur kann man dieses Phänomen beispielsweise bei der Kristallisation von Quarz und Silicium-Einkristallen<sup>[209]</sup> beobachten. In einem offenen System ist die Kristallisation immer den geometrischen Beschränkungen des Gefäßes und den Bedingungen der Umgebung, wie beispielsweise Druck, Temperatur und UV-Strahlung unterworfen. Theoretisch kann jedoch bei unendlicher Verfügbarkeit der Edukte die Kristallisation unbegrenzt weitergehen. Zyklisches Kristallwachstum und Kristallauflösung in einem geschlossenen System kann jedoch von allen bisher genannten Faktoren lediglich minimal von der Umgebungstemperatur beeinflusst werden.<sup>[36]</sup> Bedingt durch die Ostwaldreifung wachsen große Kristalle in Anwesenheit ihrer Mutterlauge in geschlossenen Systemen auf Kosten der kleineren Kristalle.<sup>[210]</sup> Es konnte von Shigematsu et al. gezeigt werden, dass RbBr-Kristalle unter einem geringen Temperaturgradienten in einer geschlossenen Diamantzelle bei hohen Drücken spontan zerbrechen und anschließend, ohne Änderung der externen Bedingungen, teilweise in Lösung gehen und teilweise zu neuen Kristallen zusammenwachsen, wobei die Anzahl der Kristallite verringert wird. Dieses Verhalten konnte

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

wiederholt beobachtet werden, wobei die Anzahl der Kristalle und deren Größe zyklisch oszillierte.<sup>[36]</sup>

Admiral Robert Fitzroy (\*5.7.1805 bis †30.04.1865) entwickelte Mitte des neunzehnten Jahrhunderts ein so genanntes Sturmglass, auch Wetterglas oder Campherglas genannt, das aus Campher, Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid in einer Mischung aus Wasser und Ethanol in einem geschlossenem Glasrohr besteht.<sup>[37]</sup> Das Sturmglass soll bereits Mitte des 18. Jahrhunderts von einem Herrn Barth aus Nürnberg entwickelt worden sein. Barth setzte das Sturmglass im Zusammenhang mit der Industrialisierung in Großwebereien ein, da Feuchtigkeit die Qualität der Stoffe und die Funktionsfähigkeit der Webstühle erheblich beeinträchtigte.<sup>[211, 212]</sup> Abbildung 87 zeigt ein Sturmglass in einer Garnspule eines Webstuhls aus dem 19. Jahrhundert, wie es an vielen Webstühlen der damaligen Zeit zu finden war. Es diente dabei zur Vorhersage von Regen und Frost.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

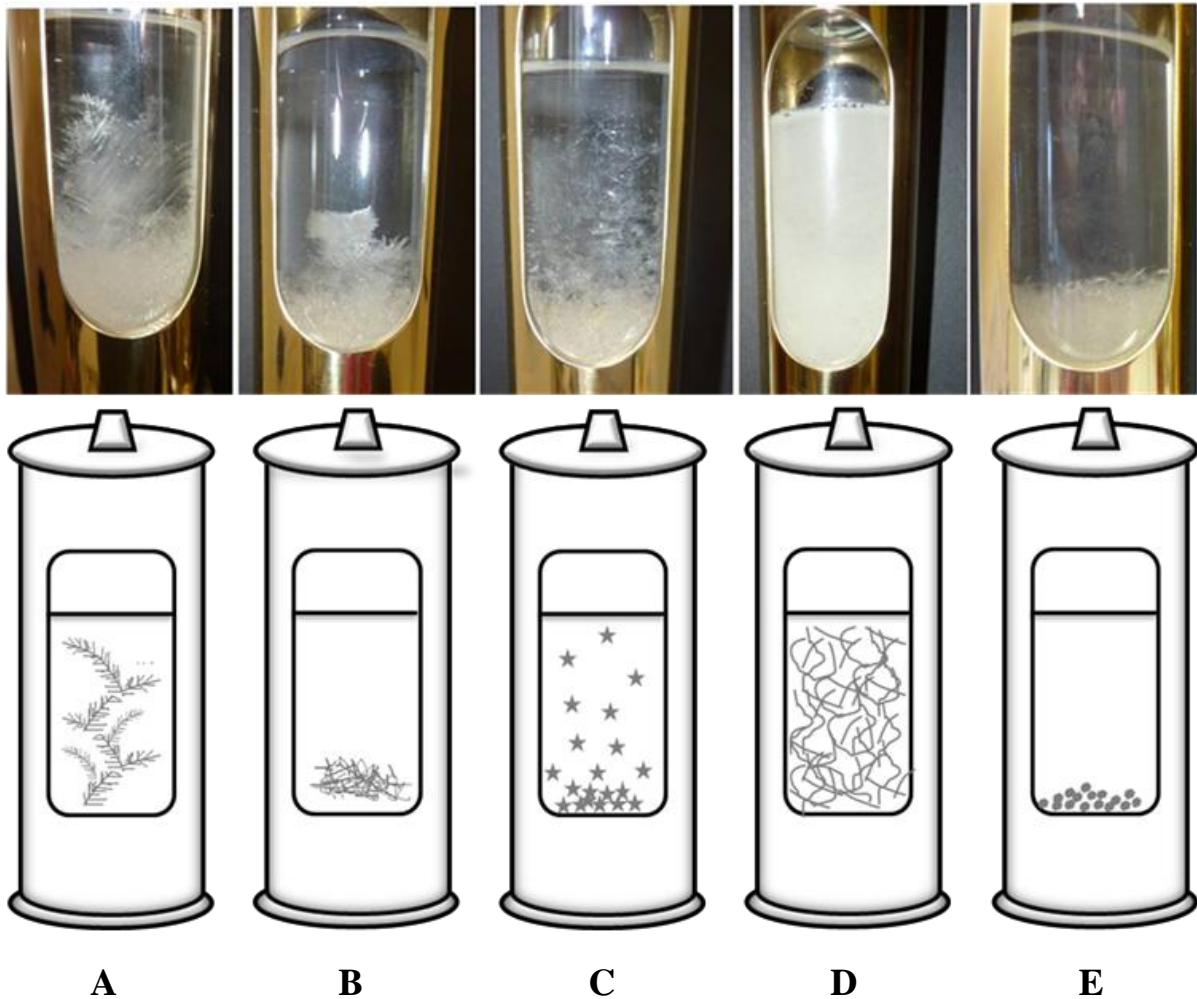


Abbildung 87: Historisches Sturmglas in einer Garnspule eines Webstuhls.

Fitzroy griff diese Idee auf, entwickelte sie weiter und stattete sein landesweites Sturmwarnnetz in Großbritannien sowie die gesamte Militärflotte Großbritanniens mit diesem Instrument aus.<sup>[38]</sup>

Die Funktionsweise beruht auf der Oszillation des Kristallwachstums des geschlossenen Systems in Abhängigkeit vom Wetter. Abbildung 88 zeigt die fünf möglichen Zustände des von der Firma E. S. Sørensen (Malov, Dänemark) heute vertriebenen Sturmglases.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 88:** Mögliche Zustände des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen. Die fünf Zustände sind definiert als: A. Farnähnliche Kristalle bilden sich = kalt und stürmisch, B. Farnähnliche Kristalle verschwinden = wärmer, C. Sternkristalle schweben nach unten = Frost, D Kristalle überall in der Flüssigkeit = Regen, E. Klare Flüssigkeit = heiter und trocken. Die Flüssigkeit befindet sich in einem zugeschmolzenen Glasrohr.<sup>[213]</sup>

Die Funktionsweise des Sturmglases steht im Zentrum zahlreicher Spekulationen und wird in esoterischen Kreisen mit einer großen Anzahl nicht klassisch-naturwissenschaftlich erklärbarer Phänomene in Verbindung gebracht. So wurden beispielsweise sogenannte „Sferics“, d.h. langwellige Wetterwellen zur Erklärung herangezogen.<sup>[38]</sup> Die ursprüngliche Zusammensetzung ist der Primärliteratur<sup>[37]</sup> nicht mehr zu entnehmen, so dass heute eine Vielzahl von unterschiedlichen Rezepturen kursiert.

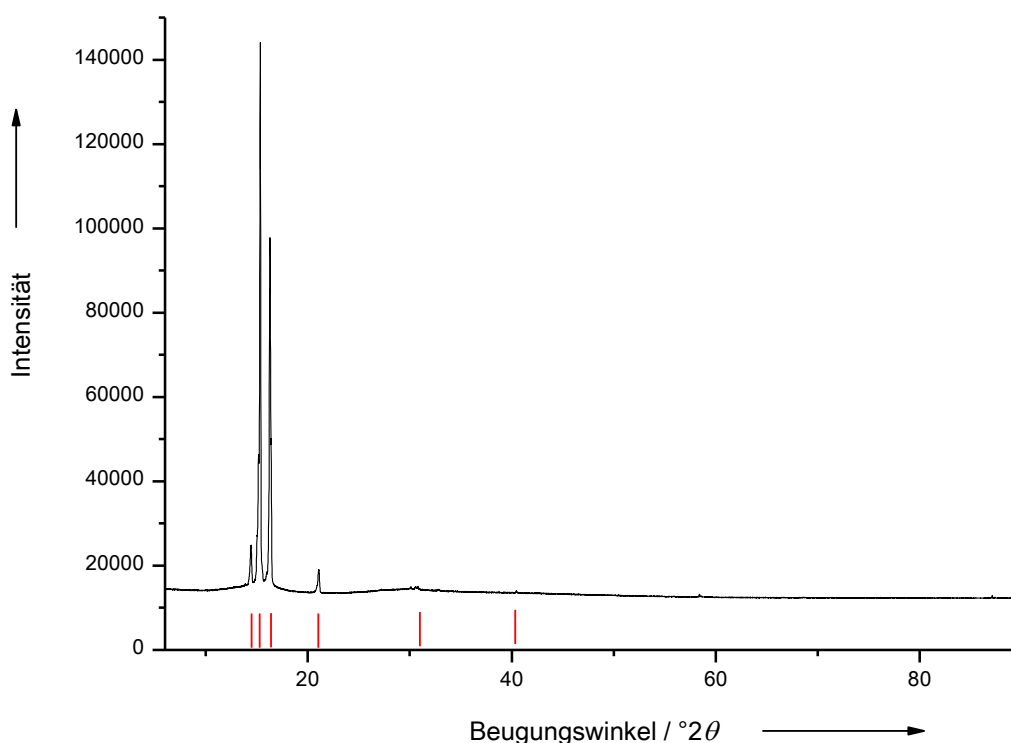
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Tanaka et al. untersuchten die unerklärlichen Kristallisationsvorgänge innerhalb des Sturmglasses mit einer mit einer besonderen Apparatur, die in der Lage war, die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Wachstumsrichtung der Kristalle zu verfolgen.<sup>[35]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation in geringem Maße temperaturabhängig ist, und dass periodische Temperaturwechsel die Kristallisation beeinflussen.<sup>[214]</sup>



### 4.3.2 Analyse eines gekauften Sturmglases

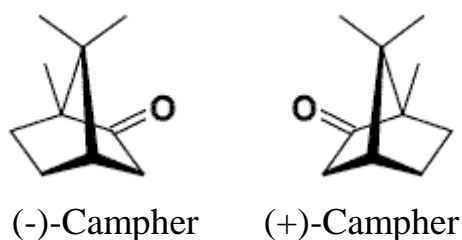
Das hier betrachtete Sturmglas der Firma E. S. Sørensen wurde geöffnet und dessen Inhalt mit einem Gesamtvolumen von 40 g Suspension untersucht. Zunächst wurde aus der im Ultraschallbad bei 37 °C homogenisierten Suspension 10 g entnommen. Daraus werden 3,5 g des enthaltenen weißen Feststoffs nach Abkühlen der Lösung auf 4 °C abzentrifugiert und mittels Pulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 89). Es zeigt phasenreinen Campher.



**Abbildung 89:** Röntgenpulverdiffraktogramm des weißen Feststoffes aus dem Sturmglas. Es zeigt vorzugsorientierten phasenreinen (+)-Campher im Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Reflexlagen (rot). Die Unterscheidung zwischen (+)-oder (-)-Campher erfolgte durch CD-Spektroskopie.

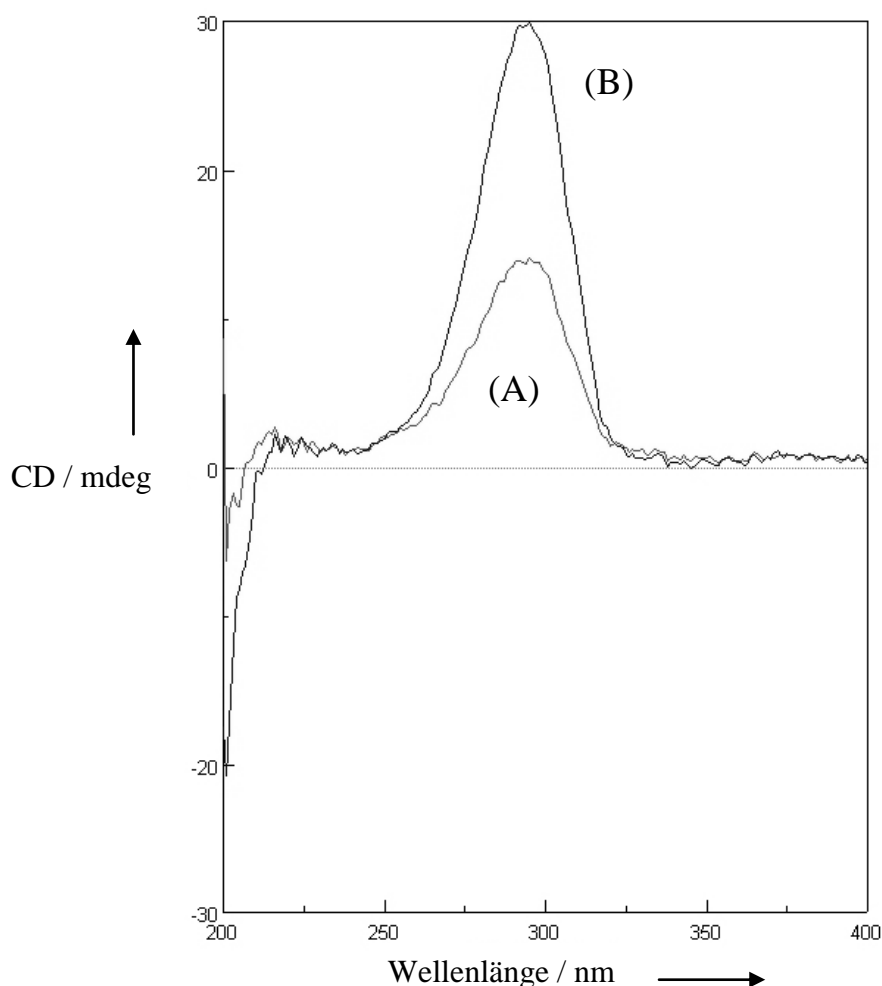
Eine Unterscheidung zwischen den Enantiomeren (+)-oder (-)-Campher (Abbildung 90) ist durch Röntgenbeugung nicht möglich, da die beiden Enantiomere getrennt als racemisches Gemisch kristallisieren.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 90:** Strukturformeln der zwei möglichen Campherisomere.

Um zu bestimmen, ob (+)-oder (-)-Campher vorliegt, wird der Cotton-Effekt mittels Circulardichroismus ermittelt. In Abbildung 91 ist das CD-Spektrum gezeigt.



**Abbildung 91:** CD-Messung des weißen Feststoffes im Sturmglas der Firma E. S. Sørensen. Es sind zwei Kurven zu sehen. Die untere Kurve (A) zeigt das UV-Spektrum des Camphers mit einem Maximum bei 292 nm. Die obere Kurve (B) zeigt das CD-Spektrum mit einem Maximum bei 295 nm.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Das Vorzeichen des Cotton-Effektes ergibt sich aus dem Vorzeichen des Ausschlags des gemessenen CD-Spektrums. Ein positives Maximum ist stets mit einem positiven Cotton-Effekt verbunden. Ein positiver Cotton-Effekt bei 295 nm ist charakteristisch für (+)-Campher.<sup>[215]</sup>

(+)-Campher kommt in der Natur in beiden enantiomeren Modifikationen und ebenfalls als Racemat vor, so dass das Originalsturmglas von Fitzroy ebenfalls (+)-Campher enthalten haben kann.<sup>[216]</sup>

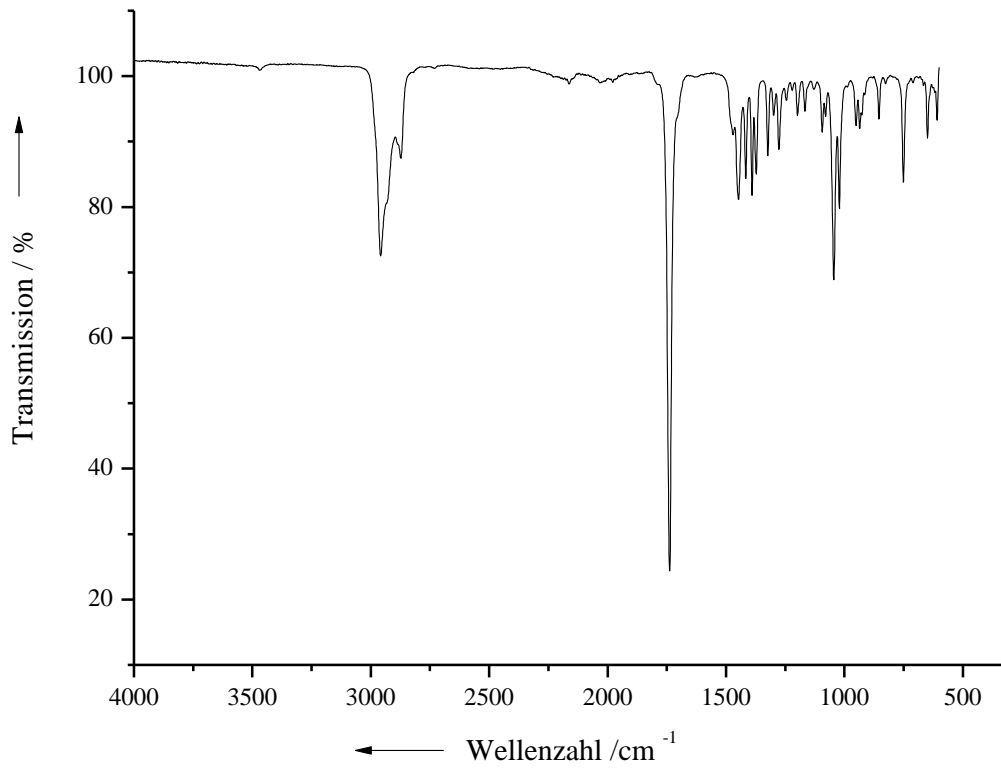
Die Elementaranalyse (Tabelle 33) zeigt, dass keine Fremdionen in nachweisbaren Konzentrationen vorhanden sind, die aufgrund zu geringer Anteile mittels Röntgenbeugung nicht erkennbar wären.

**Tabelle 33:** Elementaranalyse des weißen Feststoffs aus dem Sturmglas der Firma E. S. Sørensen.

Element	Gefunden %	Erwartet %
C	78,7±0,03	78,8
H	10,2±0,1	10,5
O	10,5±0,01	10,5

Im Infrarotspektrum (Abbildung 92) sind die charakteristischen Schwingungsbanden des Camphers zu erkennen. Bei 2956 cm<sup>-1</sup> und 2871 cm<sup>-1</sup> sind die CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub> –Valenzschwingung des Camphers zu sehen. Bei 1739 cm<sup>-1</sup> liegt die C=O-Valenzschwingung.<sup>[143]</sup>

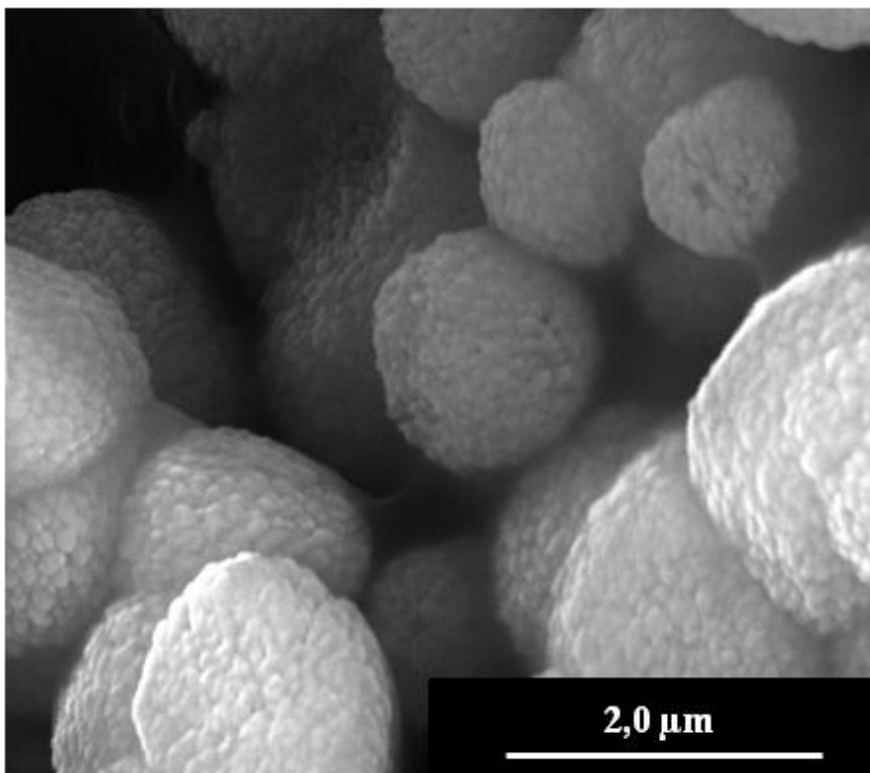
#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 92:** IR-Spektrum des abzentrifugierten weißen Feststoffes aus dem Sturmglas der Firma E. S. Sørensen.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 93) zeigen kugelförmige Agglomerate, die aus kleineren Partikeln aufgebaut sind.

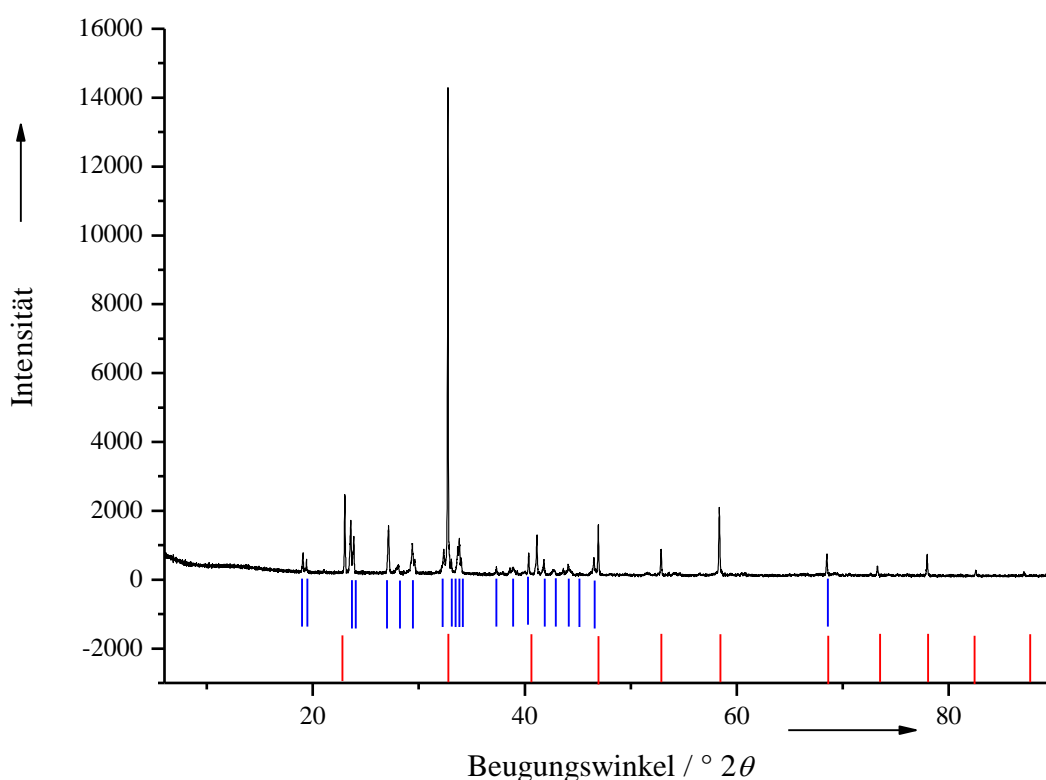


**Abbildung 93:** REM-Aufnahme des weißen Feststoffes aus dem Sturmglas der Firma E. S. Sørensen. Es sind kugelförmige Agglomerate zu erkennen, die aus vielen kleinen Partikeln aufgebaut sind.

Der weiße Feststoff aus dem Sturmglas ist zweifelsfrei als (+)-Campher identifiziert worden. Bezogen auf 40 g Gesamtgewicht ergibt sich eine enthaltene Campher Menge von 14,52 g im ganzen Sturmglas. Campher ist in Wasser unlöslich, in Ethanol jedoch leicht löslich (bei 12° C: 120 g 100 ml<sup>-1</sup> in Ethanol). Bereits geringe Mengen Wasser, das zu in Ethanol gelöstem Campher gegeben werden, führt zu einer Herabsetzung der Löslichkeit und zum Ausfallen des Feststoffes.<sup>[217]</sup> Daher ist davon auszugehen, dass auch bei 4 °C noch eine geringe Restmenge in Ethanol gelöst war, was an späterer Stelle mittels NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden konnte.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die vermutlich enthaltenen anorganischen Salze Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid liegen nicht im Feststoff vor und müssen, falls vorhanden, in der flüssigen Phase gelöst sein. Daher werden 10 g der flüssigen Phase bei 100 °C 24 h im Trockenschrank eingedampft. Da Campher bereits bei Raumtemperatur sublimiert,<sup>[218]</sup> ist im zurückbleibenden weißen Feststoff kein Campher mehr enthalten. In Abbildung 94 ist das Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Feststoffes gezeigt.



**Abbildung 94:** Pulverdiffraktogramm des Feststoffes nach Eindampfen der flüssigen Phase des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen für 24 h bei 100 °C. Die Reflexlagen von Kaliumnitrat sind blau und die Reflexlagen von Ammoniumchlorid sind rot eingezeichnet.

Die gezeigten Phasen entsprechen Kaliumnitrat mit der ICDD-Referenz #05-0377 und Ammoniumchlorid mit der ICDD-Referenz #72-2378.

Die Elementaranalyse des erhaltenen Feststoffes ist Tabelle 34 zu entnehmen und gibt Aufschluss über die enthaltenen Ionen.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 34:** Elementaranalyse des erhaltenen weißen Feststoffes nach Eintrocknung der flüssigen Phase des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen bei Raumtemperatur im Vakuum. Der ausgegebene Fehler ist die Standardabweichung aus der Dopplebestimmung der Elementaranalyse.

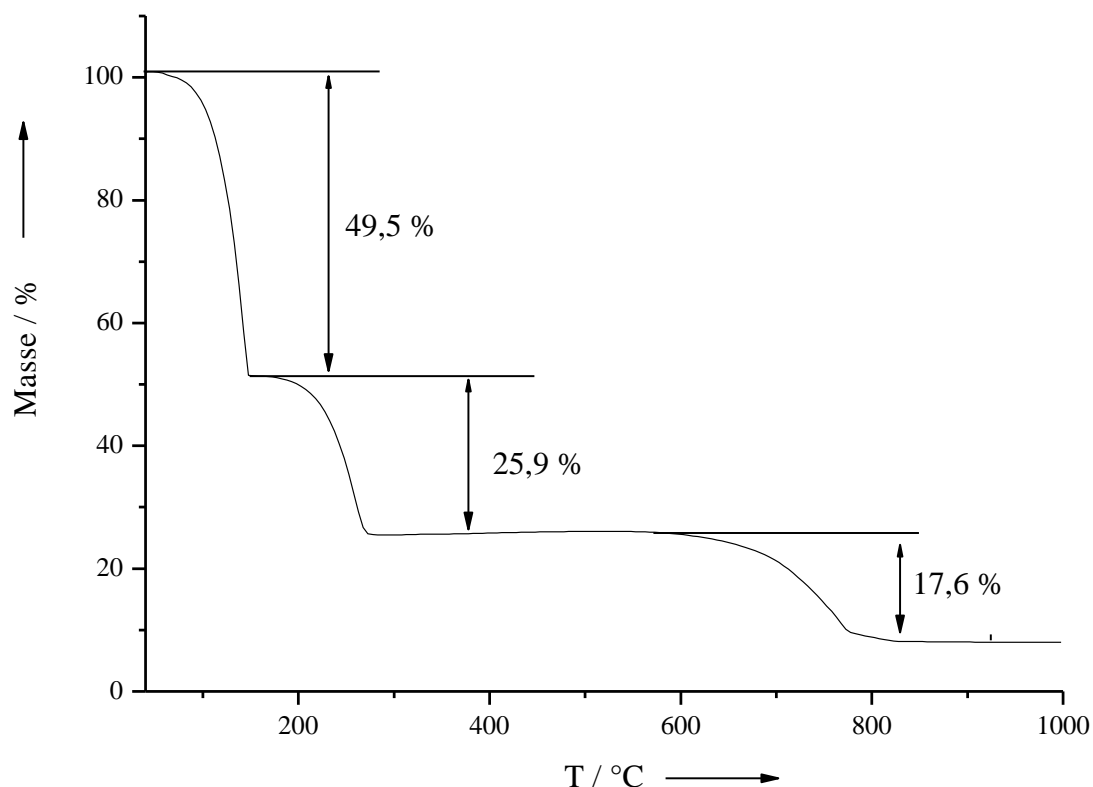
Element	Gefunden / %
C	0,20±0,02
H	3,675±0,04
N	19,7±0,12
K	19,04±0,03
Cl	32,27±0,03
O	24,44±0,23

Aus den Daten der Elementaranalyse ergibt sich ein Verhältnis des weißen Rückstands von Kaliumnitrat zu Ammoniumchlorid von 1 : 1,87. Die Einwaage beider Salze erfolgte also wahrscheinlich im Verhältnis 1 : 2. Das entspricht bei 10 g eingesetzter Lösung und daraus gewonnener Menge von 1,52 g weißem Feststoff bezogen auf 40 g Suspension eine Gesamtmenge von Kaliumnitrat von 2,04 g und 4,05 g Ammoniumchlorid. Dies entspricht nicht den publizierten Zusammensetzungen. Tanaka et al. arbeiteten mit einer Zusammensetzung der Salze von 1 : 1.<sup>[35]</sup> Ebenfalls in der Literatur angegeben ist eine gesättigte Lösung beider Salze.<sup>[38]</sup> Fitzroy selbst erwähnt lediglich gelöste Kristalle des Camphersalzes.<sup>[37]</sup>

Die Salzmischung, die nach Trocknung bei Raumtemperatur im Vakuum erhalten wurde, wurde thermogravimetrisch untersucht. Das Thermogramm ist in Abbildung 95 zu sehen. Der Gewichtsverlust erfolgte in drei Stufen. Es ist davon auszugehen, dass sich beim Eindampfen der Lösung neben Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid auch Ammoniumnitrat und Kaliumchlorid gebildet haben. Diese vier Verbindungen lagen nebeneinander vor. Bis 170 °C verlor die Probe 50 % ihrer Masse, die der Zersetzung von Ammoniumnitrat zu

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Ammoniak und Wasser zugeordnet werden konnte. Bis etwa 300 °C erfolgte ein Massenverlust von 26 %, was der Zersetzung von Ammoniumchlorid zu Ammoniak und Chlorwasserstoff zugeordnet werden konnte. Bei 600 °C begann die Zersetzung von Kaliumnitrat zu Kaliumnitrit und Sauerstoff, die bei Temperaturen oberhalb von 750 °C vollständig war und zu Kaliumoxid führte.

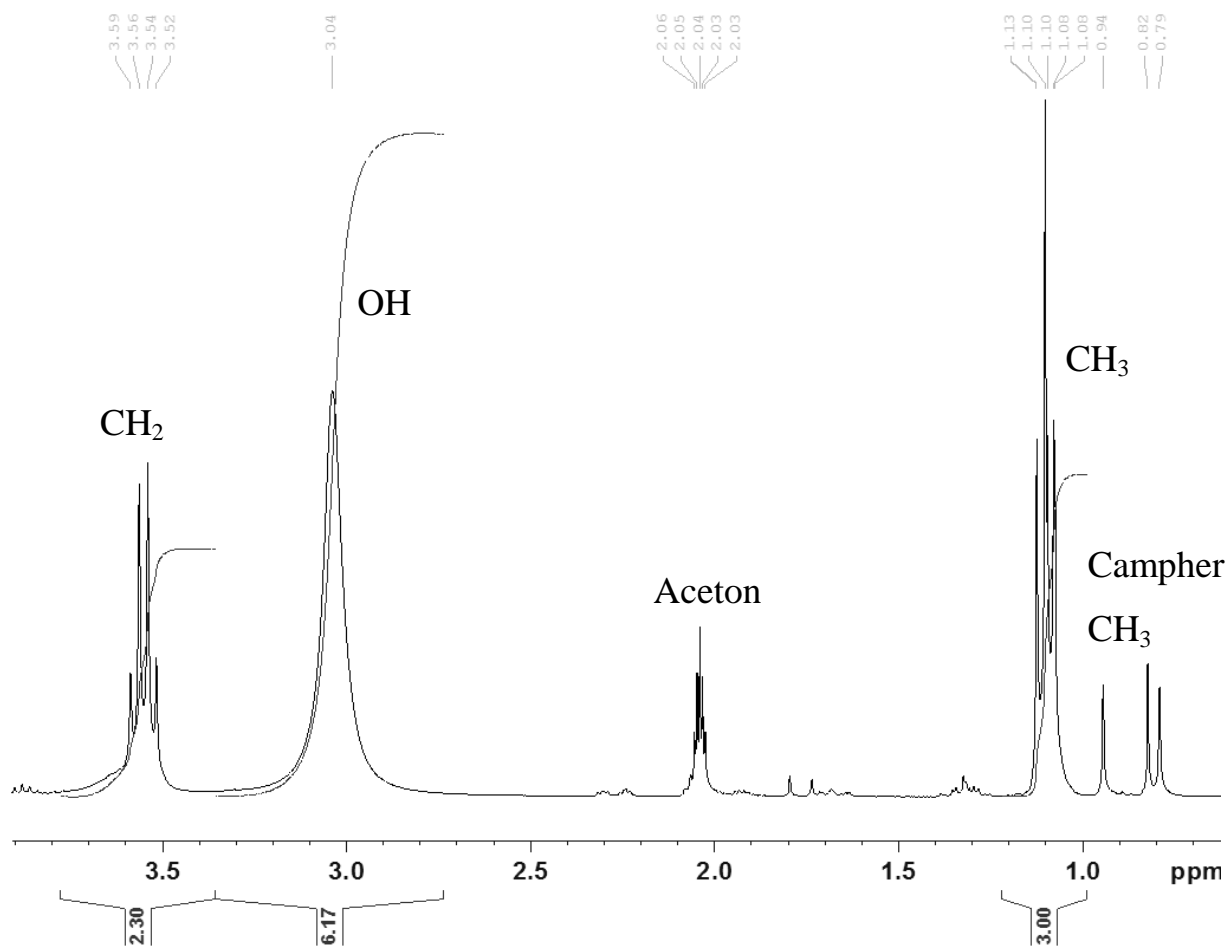


**Abbildung 95:** Thermogramm unter O<sub>2</sub>-Atmosphäre nach Eintrocknung der flüssigen Phase des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen bei Raumtemperatur im Vakuum.

Die flüssige Phase wurde weiter untersucht, um die Zusammensetzung der Lösung zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde aus 10 g homogenisierter Dispersion der Feststoff bei 4 °C abzentrifugiert und die so erhaltene klare Lösung mittels Kernresonanzspektroskopie analysiert, wobei d<sub>6</sub>-Aceton als Lösemittel verwendet wurde. Das NMR-Spektrum ist in Abbildung 96 zu sehen.



#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 96:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der flüssigen Phase des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen nach Ausfällung aller Feststoffe in  $d_6$ -Aceton bei 300 MHz.

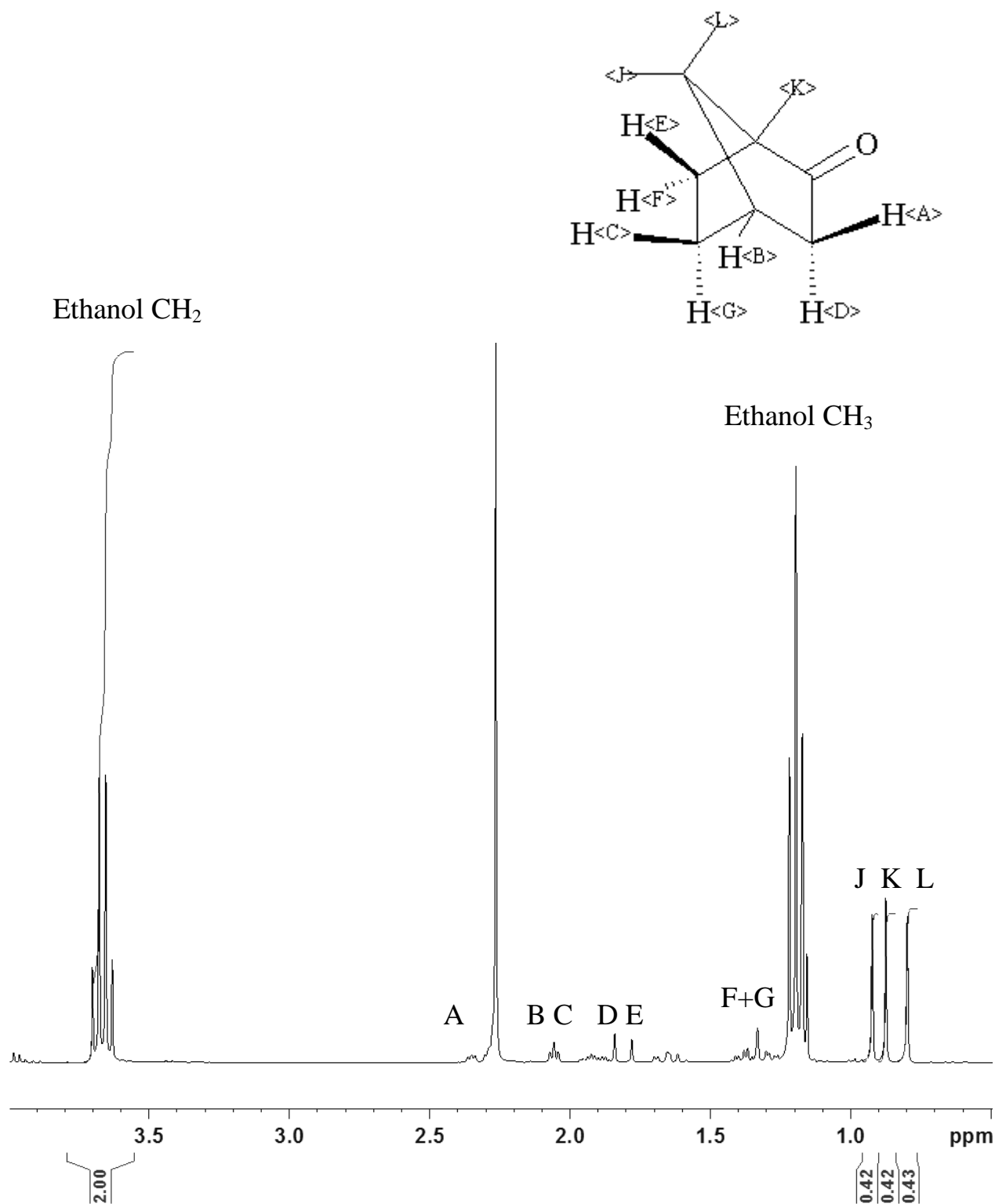
Das Signal bei 3,04 ppm entspricht sechs Hydroxylgruppen, von denen eine der Hydroxylgruppe des Ethanol zugeordnet werden kann. Bei 3,55 ppm sind die zwei Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Ethanol zu erkennen. Es ergibt sich ein molares Verhältnis von Wasser zu Ethanol von 2,5 : 1. Dies entspricht einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1. Es sind neben den bisher diskutierten Signalen noch Aceton bei 2,04 ppm sowie Reste der in Ethanol gelösten Menge Campher bei ppm-Werten zwischen 0,8 und 0,99 zu sehen.

Die Gesamtmenge des Camphers wurde in einem nachfolgenden NMR-Experiment bestimmt. Abbildung 97 zeigt das entsprechende NMR-Spektrum. Die wässrige Phase mit den darin gelösten anorganischen Salzen wurde in einem Scheidetrichter von den in  $\text{CDCl}_3$  gut löslichen Bestandteilen Ethanol und

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Campher abgetrennt. Die Protonen der drei CH<sub>3</sub>-Gruppen des Camphers sind bei ppm-Werten zwischen 0,8 und 0,99 ppm mit einem Anteil von jeweils 0,4 zu erkennen. Die zwei Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe des Ethanol sind bei 3,5 ppm zu finden. Wenn man den Camphergehalt auf eins normiert, dann ergibt sich ein Verhältnis von Campher zu Ethanol von 1 : 4,8. Innerhalb der Fehlertoleranz dieser Methode kann von einem Molverhältnis von 1 : 5 ausgegangen werden. Das entspricht einem Gewichtsverhältnis von 1,5 : 1. Ausgehend von 10 g Suspension, aus der nach Eintrocknung 1,52 g Feststoff erhalten werden, ergibt sich ein Gewicht der flüssigen Phase von 8,48 g. Bezogen auf 40 g Gesamtmenge und der Tatsache, dass Wasser, Ethanol und Campher im Verhältnis 1 : 1 : 1,5 vorliegen, ergibt sich ein Gewicht von Wasser und Ethanol von je 9,68 g und ein Anteil von Campher von 14,52 g. Der Camphergehalt ist mehr als dreimal so groß wie in der Referenzliteratur angegeben, die auf 100 mL Lösung 15 g Campher einsetzt.<sup>[214]</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 97:** Ausschnitt des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Campher und Ethanol des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen in  $\text{CDCl}_3$  nach Abscheidung von Wasser und darin gelösten Salzen in  $d_6$ -Aceton bei 300 MHz.

Tabelle 35 zeigt alle im Sturmglas enthaltenen Substanzen. Die Differenz zwischen den 14,52 g Campher, die sich aus der NMR-Analyse ergeben und den

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

14,0 g Campher, die als Feststoff aus der Suspension isoliert werden konnten, ist auf die Löslichkeit des Camphers in Ethanol-Wasser-Gemischen zurückzuführen. Die 0,52 g Differenz sind noch in der flüssigen Phase gelöst und können nicht durch Zentrifugation isoliert werden. Da Campher bereits bei Raumtemperatur sublimiert,<sup>[218]</sup> ist eine destillative Trennung oder Isolierung anderer Natur von dem Ethanol-Wasser-Gemisch nicht möglich.

**Tabelle 35:** Zusammensetzung des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen mit 40,0 g Gesamtgewicht.

<b>Substanz</b>	<b>Gewichtsanteil / g</b>
Wasser	9,7
Ethanol	9,7
KNO <sub>3</sub>	2,0
NH <sub>4</sub> Cl	4,0
(+)-Campher	14,5 (nach NMR, 14,0 gravimetrisch)
Summe	39,9

### 4.3.3 Untersuchung der Wetterprognose des Sturmglases

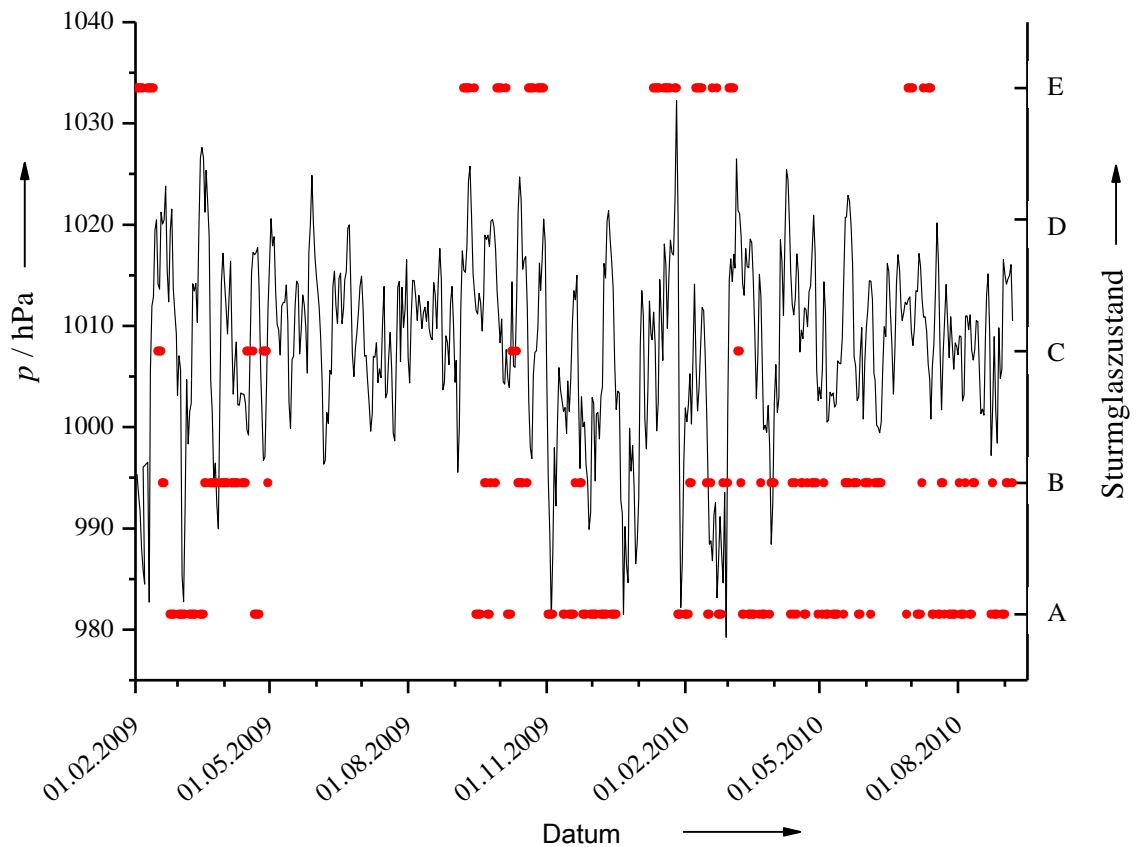
Das Sturmglas wurde von Februar 2009 bis September 2010 mit einer dreimonatigen Unterbrechung von Mai bis August 2009 betrachtet und mit dem aktuellen Wettergeschehen verglichen. Eine statistische Auswertung der Daten soll über die Vorhersagefähigkeit des Sturmglases Aufschluss geben. Zu diesem Zweck wird eine statistische Korrelation des nach Abbildung 88 klassifizierten Sturmglaszustandes mit dem Wettergeschehen am selben und der sechs darauf folgenden Tage vorgenommen.

Für die statistische Auswertung werden die folgenden Parameter mit Hilfe des R-Programms korreliert.<sup>[219]</sup> *Datum*: Datum der Ablesung des Sturmglases bzw. der Eingabe der Wetterdaten, *T* in °C, *LF*: Luftfeuchtigkeit in %, *UVI*: UV-Index, *v*: Windgeschwindigkeit in  $\text{m s}^{-1}$ , *WR*: Windrichtung in °, *p*: Luftdruck in hPa, *N*: Niederschlagsmenge in mm, *S*: Abgelesener Sturmglaszustand als Buchstabe (relative Angabe), *RT*: Raumtemperatur in °C, *h*: Höhe der Kristalle in cm. Das genaue Programm ist im Anhang 7.1 gezeigt.

#### 4.3.3.1 Einfluss des Luftdrucks auf das Sturmglas

Wie der Begriff des Sturmglases andeutet, soll dieses Instrument Stürme voraussagen und hat damit eine ähnliche Funktion wie ein Barometer. Es sollen daher zunächst in Abbildung 98 die Sturmglaszustände A-E in Abhängigkeit vom Druck betrachtet werden.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



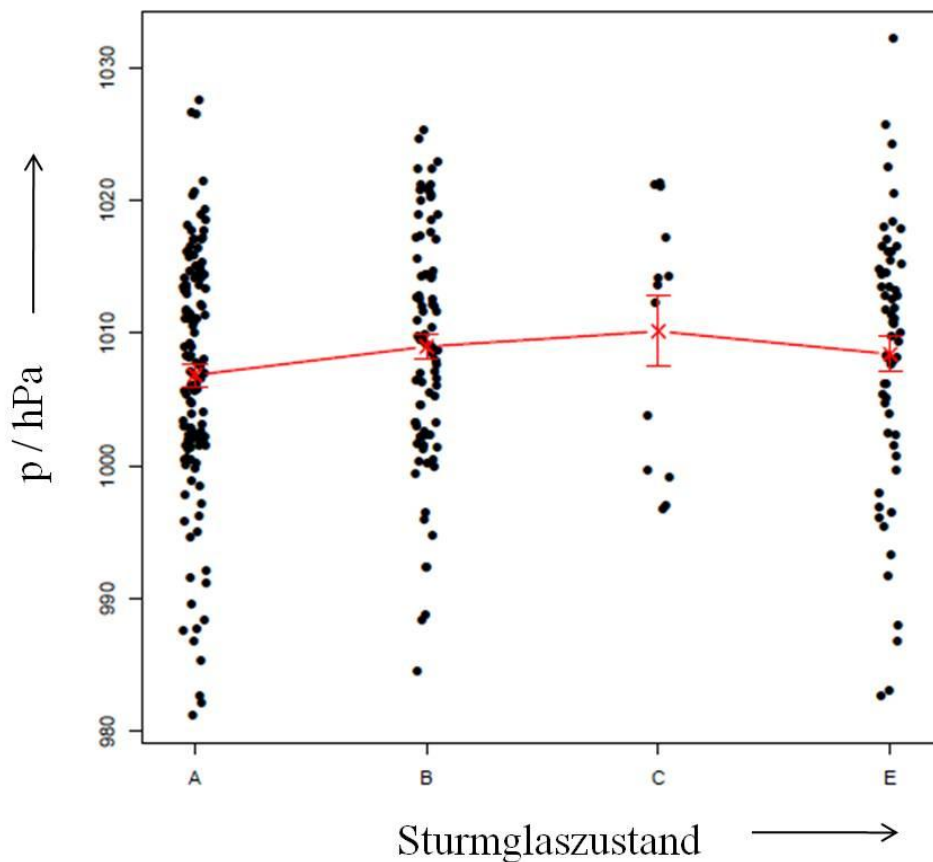
**Abbildung 98:** Überblick über den Luftdruck an den jeweiligen Ablesetagen im Zusammenhang mit dem Sturmglaszustand des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen am Ablesetag (rote Punkte).

Wenn der Druck einen Einfluss auf die Zustände des Sturmglases hat, dann müssen sich die Druckmittelwerte für die einzelnen Sturmglaszustände (Abbildung 99) signifikant voneinander unterscheiden. Ob dies der Fall ist, wird mit einem paarweisen t-Test untersucht. Der paarweise t-Test überprüft anhand der Mittelwerte von zwei Stichproben (Tabelle 36), ob die Erwartungswerte zweier Grundgesamtheiten einander gleich sind oder ob einer der beiden Mittelwerte kleiner ist als der andere.<sup>[220]</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 36:** Druckmittelwerte des Sturmglasses der Firma E. S. Sørensen, bezogen auf den Ablesetag.

Sturmglasszustand	A	B	C	E
Mittelwert $p/ \text{hPa}$	1006,85	1009,00	1010,15	1008,43



**Abbildung 99:** Vergleich der Druckmittelwerte für unterschiedliche Sturmglasszustände des Sturmglasses der Firma E. S. Sørensen. Die Druckdaten beziehen sich auf den Ablesetag des Sturmglasses.

Der so genannte p-Wert, auch Signifikanzwert genannt, ist eine Kennzahl zur Auswertung statistischer Tests. Der p-Wert hat immer einen Wert zwischen Null und Eins und wird bestimmt durch die gezogene Stichprobe. Er deutet an, wie wahrscheinlich es ist, dass sich eine Stichprobe von einer anderen signifikant unterscheidet. Werte, die kleiner als die festgesetzte Grenze von  $10^{-6}$  sind, sind

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

signifikant und weisen auf einen tatsächlich existierenden Unterschied der Daten hin. Die hier diskutierten p-Werte werden mit der Bestimmungsmethode Holm generiert.<sup>[220, 221]</sup>

Die p-Werte der Druckmittelwerte des Sturmglasses bezogen auf den Ablesetag sind in Tabelle 37 gezeigt. Es ist bei keiner Korrelation ein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Zuständen zu erkennen. Demnach korreliert der Druck am Ablesetag des Sturmglasses nicht mit dem Sturmglaszustand.

**Tabelle 37:** p-Werte der Druckmittelwerte des Sturmglasses der Firma E. S. Sørensen.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>B</b>	0,6	-	-
<b>C</b>	1,0	1,0	-
<b>E</b>	1,0	1,0	1,0

Da das Sturmglass als Mittel zur Wettervorhersage dienen soll, werden nun die Druckwerte der Folgetage mit dem Sturmglasszustand des Ablesetages korreliert. In Abbildung 100 A-F sind die Vergleiche der Druckmittelwerte für die unterschiedlichen Sturmglasszustände einen Tag nach Ablesung des Sturmglasszustandes bis sechs Tage danach zu sehen. Tabelle 38 gibt einen Überblick über die paarweisen t-Tests bezogen auf den jeweiligen Tag nach Ablesung des Zustandes des Sturmglasses.

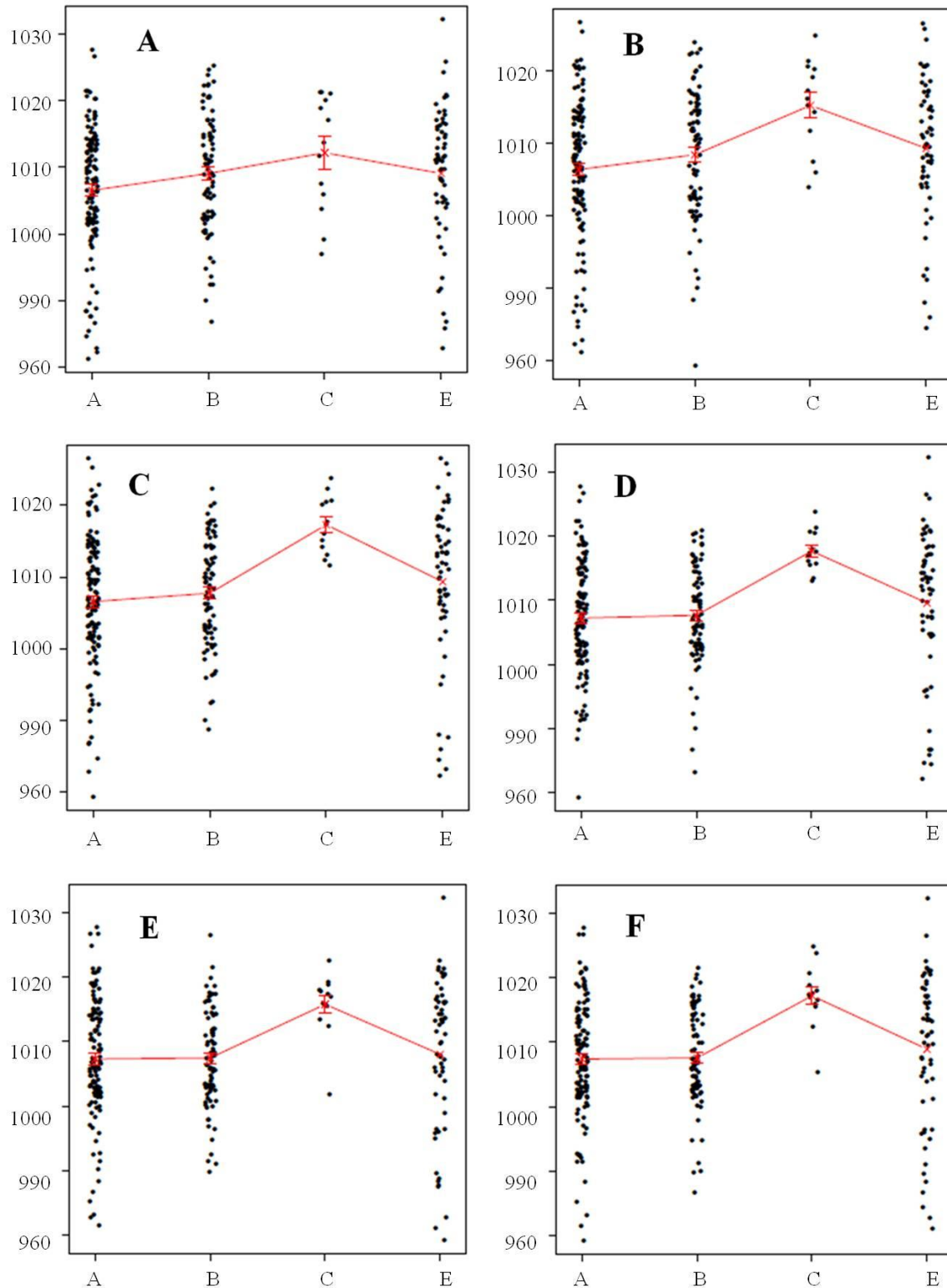


#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 38:** Druckmittelwerte des Sturmglasses der Firma E. S. Sørensen, bezogen auf die Anzahl von Tagen nach Ablesung des Sturmglasszustandes (SG-Zustand).

<b>d nach Ablesung, Mittelwert <math>p</math>/ hPa.</b>	<b>SG- Zustand</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>E</b>
<b>1</b>		1006,55	1009,08	1012,19	1009,09
<b>2</b>		1006,34	1008,36	1015,16	1009,24
<b>3</b>		1006,57	1007,74	1017,31	1009,34
<b>4</b>		1007,24	1007,67	1017,66	1009,58
<b>5</b>		1007,30	1007,48	1015,77	1008,02
<b>6</b>		1007,39	1007,57	1017,18	1008,92

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 100:** Vergleich der Druckmittelwerte für unterschiedliche Sturmglaszustände des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen. Die Druckdaten beziehen sich auf A: 1 Tag nach dem Ablesen des Sturmglases (A), B: 2 Tage nach dem Ablesen des Sturmglases (B), 3 Tage nach dem Ablesen des Sturmglases (C), 4 Tage nach dem Ablesen des Sturmglases (D), 5 Tage nach dem Ablesen des Sturmglases (E), 6 Tage nach dem Ablesen des Sturmglases (F).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die p-Werte der Druckmittelwerte des Sturmglasses aus Tabelle 38 bezogen auf die Folgetage nach Ablesung des Sturmglasszustandes sind in Tabelle 39 gezeigt.

**Tabelle 39:** p-Werte der Druckmittelwerte des Sturmglasses der Firma E. S. Sørensen ein bis vier Tage nach Ablesung des Sturmglasszustandes.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
Tag 1 nach Ablesung des Sturmglasses			
<b>B</b>	0,27	-	-
<b>C</b>	0,26	0,74	-
<b>E</b>	0,44	1,0	0,74
Tag 2 nach Ablesung des Sturmglasses			
<b>B</b>	0,2509	-	-
<b>C</b>	0,0016	0,0153	-
<b>E</b>	0,1667	0,5772	0,0432
Tag 3 nach Ablesung des Sturmglasses			
<b>B</b>	0,60481	-	-
<b>C</b>	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	-
<b>E</b>	0,25649	0,64081	0,00013
Tag 4 nach Ablesung des Sturmglasses			
<b>B</b>	0,71	-	-
<b>C</b>	$6,1 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	-
<b>E</b>	0,50	0,54	$5,3 \cdot 10^{-5}$
Tag 5 nach Ablesung des Sturmglasses			
<b>B</b>	1,0	-	-
<b>C</b>	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	-
<b>E</b>	1,0	1,0	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Tag 6 nach Ablesung des Sturmglasses			
<b>B</b>	1,0	-	-
<b>C</b>	0,00015	0,00016	-
<b>E</b>	1,0	1,0	0,0017

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Bezüglich des Luftdruckes hebt sich nur der Zustand C des Sturmglasses von den anderen Zuständen ab, und zwar signifikant zu höheren Drücken bei einer Vorausschau von drei bis fünf Tagen. Stellt sich der Zustand C des Sturmglasses ein, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass sich in den nächsten drei bis sechs Tagen ein Hochdruckgebiet einstellt. Umgekehrt zeigt ein Umschlag des Sturmglaszustandes C in einen der anderen Zustände an, dass in den nächsten Tagen wieder Normaldruck vorliegen wird. Es existiert kein beobachteter Zustand, der schlechtes Wetter oder Stürme vorhersagen kann und so mit einem damit verbundenen, besonders tiefen Luftdruck einhergeht, obwohl Zustand A laut Herstellerangaben genau dies leisten sollte.

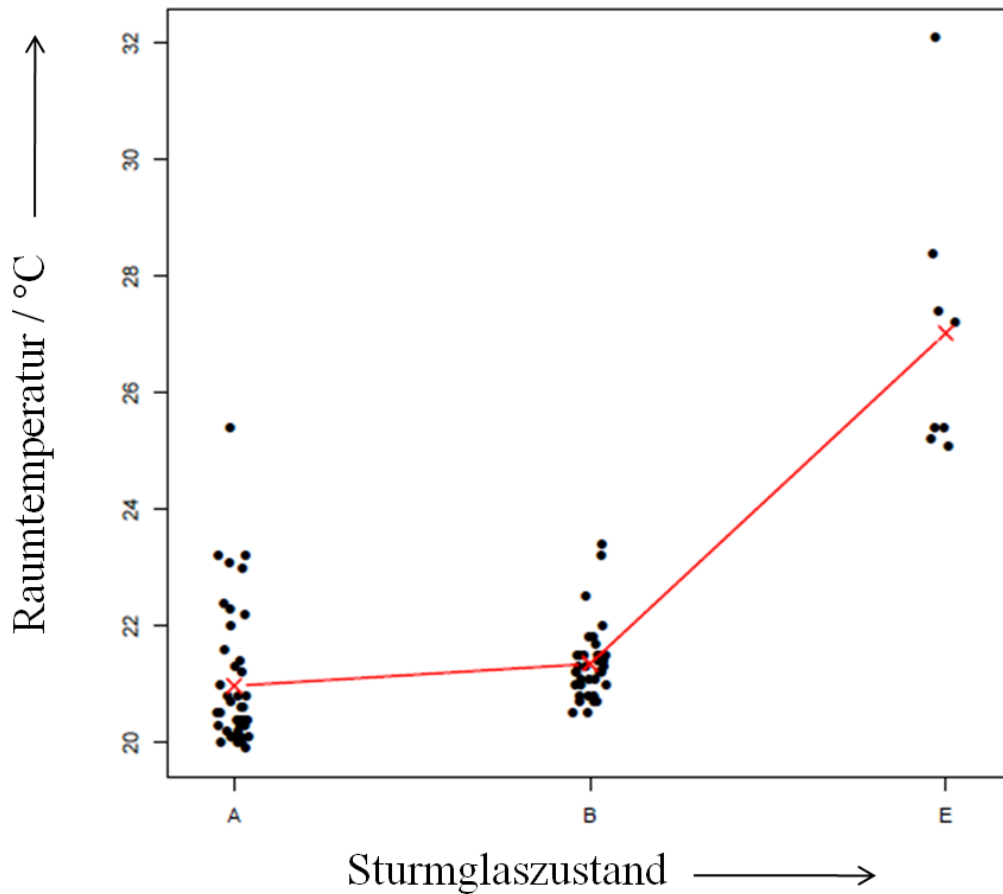
Die Untersuchungen von Niederschlagsmenge, Windrichtung, Windgeschwindigkeit und UV-Index zeigten keine signifikanten Zusammenhänge.

##### **4.3.3.2 Einfluss der Temperatur auf das Sturmglas**

Es wird nun die Raumtemperatur als Ursache für die Änderung des Sturmglaszustandes betrachtet. Es sollen daher zunächst die Sturmglaszustände A-E in Abhängigkeit von der Raumtemperatur untersucht werden (Abbildung 101).



#### 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 102:** Vergleich der Raumtemperaturmittelwerte für unterschiedliche Sturmglaszustände des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen. Die Raumtemperaturdaten beziehen sich auf den Ablesetag des Sturmglases.

**Tabelle 40:** Raumtemperaturmittelwerte des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen, bezogen auf den Ablesetag.

<b>Sturmglaszustand</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>E</b>
<b>Mittelwert <math>T/^\circ\text{C}</math></b>	20,97	21,35	27,03

Es werden wiederum die p-Werte der Raumtemperaturmittelwerte berechnet und sind in Tabelle 41 gezeigt.

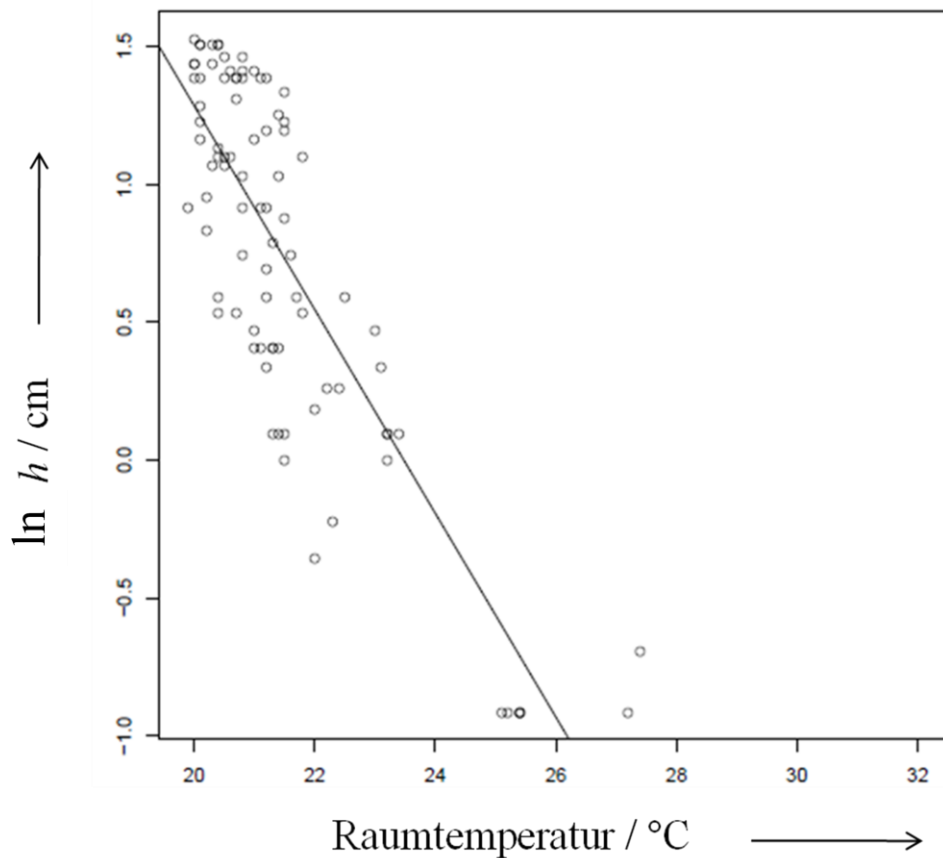
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 41:** p-Werte der Raumtemperaturmittelwerte des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen.

	<b>A</b>	<b>B</b>
<b>B</b>	0,07005	-
<b>E</b>	0,00042	0,00051

Es ist klar zu sehen, dass sich der Zustand E, der eine klare Lösung anzeigt offensichtlich bei höherer Raumtemperatur einstellt. Es stellt sich damit die Frage, ob die Kristallhöhe ebenfalls mit der Raumtemperatur korreliert ist.

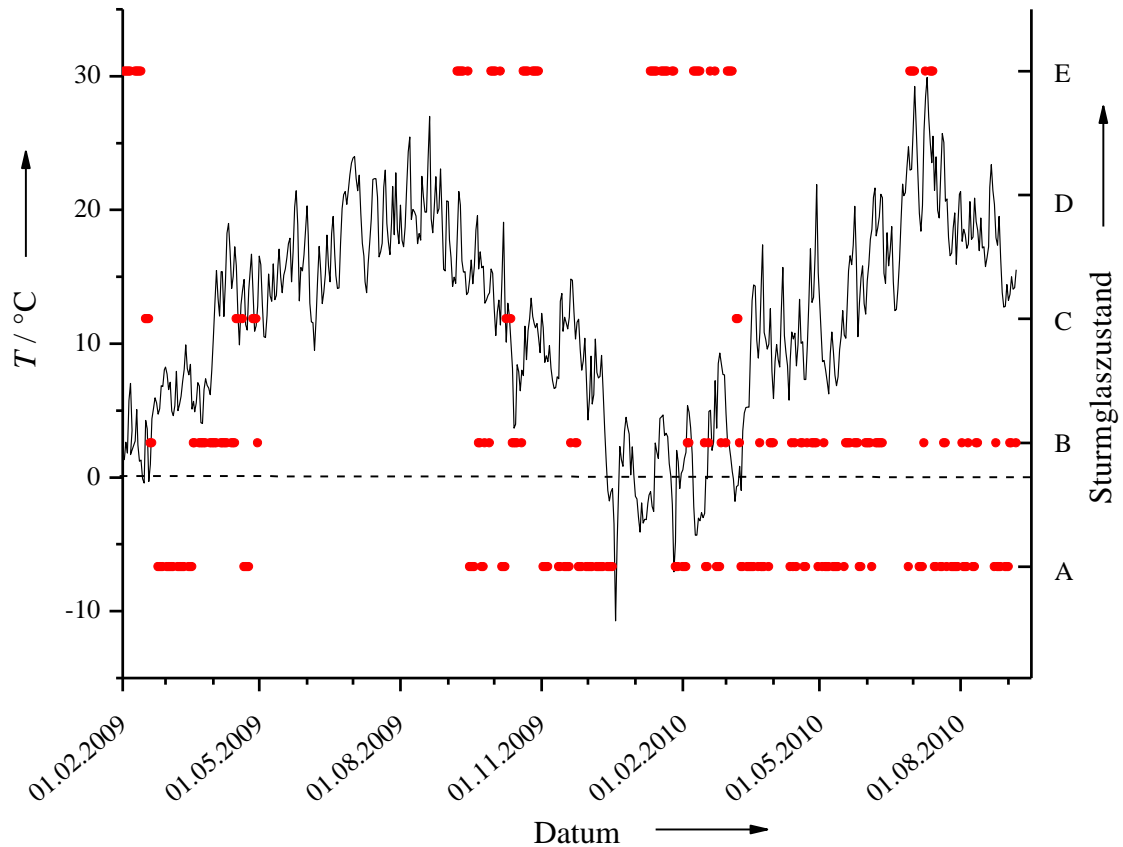
Abbildung 103 zeigt den Zusammenhang zwischen der Kristallhöhe, die im Sturmglas in cm abgelesen wurde und der Raumtemperatur. Je höher die Raumtemperatur, desto niedriger ist die Kristallhöhe. Zustand E ist somit mit hohen Raumtemperaturen und niedrigen Kristallhöhen verbunden.



**Abbildung 103:** Logarithmus der Kristallhöhe des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen gegen die Raumtemperatur.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Außentemperatur hat im Sommer, aber nicht im Winter einen direkten Einfluss auf das Sturmglass. Der Verlauf der Außentemperatur ist in Abbildung 104 gezeigt.



**Abbildung 104:** Überblick über die mittlere Außentemperatur (24 h) an den jeweiligen Ablesetagen im Zusammenhang mit dem Sturmglasszustand des Instruments der Firma E. S. Sørensen in Abhängigkeit des des Ablesetages (rote Punkte).

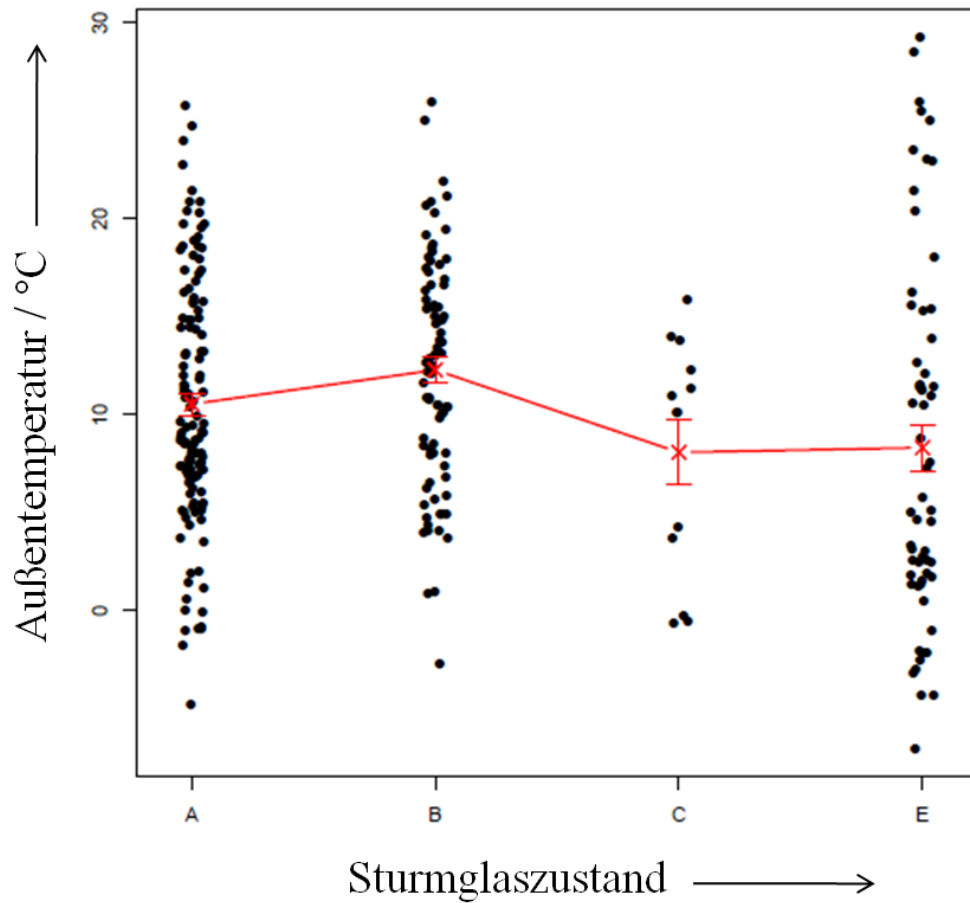
Abbildung 105 zeigt den Vergleich der Mittelwerte der Außentemperatur mit dem jeweiligen Sturmglasszustand. Tabelle 42 zeigt die Außentemperaturmittelwerte.



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 42:** Außentemperaturmittelwerte des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen, bezogen auf den Ablesetag.

Sturmglaszustand	A	B	C	E
Mittelwert $T/^\circ\text{C}$	10,52	12,27	8,06	8,30 $\pm$



**Abbildung 105:** Vergleich der Temperaturmittelwerte der Außentemperatur für unterschiedliche Sturmglaszustände des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen. Die Temperaturdaten beziehen sich auf den Ablesetag des Sturmglases.

Aus Tabelle 43 sind die p-Werte der Außentemperaturmittelwerte zu entnehmen.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

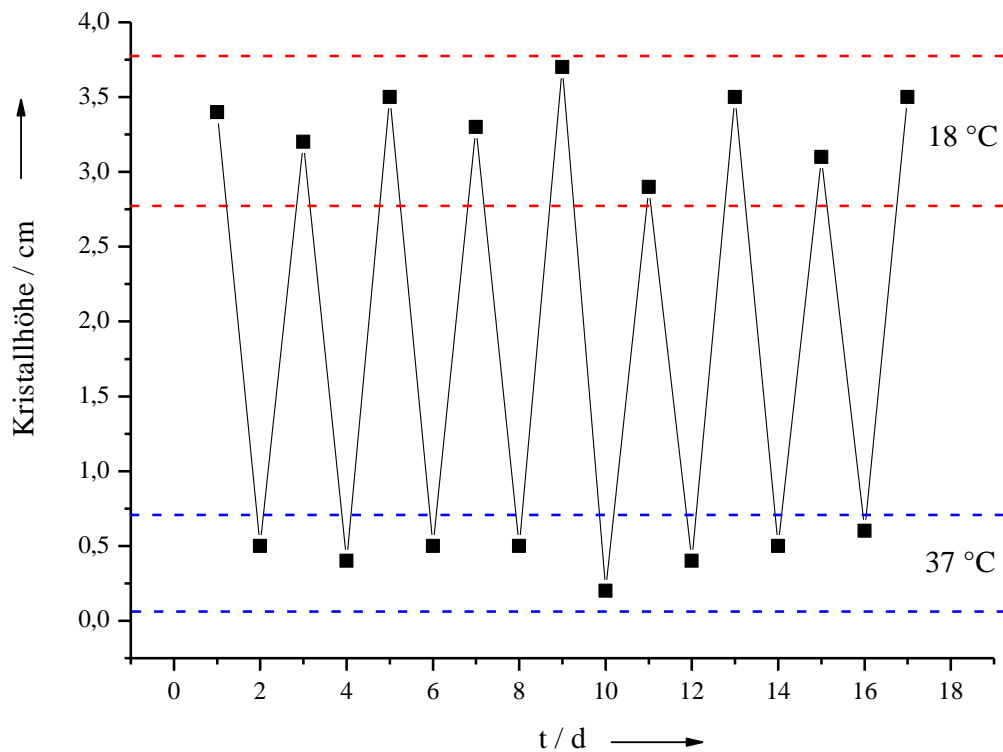
**Tabelle 43:** p-Werte der Außentemperaturmittelwerte des Sturmglases der Firma E. S. Sørensen.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>B</b>	0,171	-	-
<b>C</b>	0,360	0,155	-
<b>E</b>	0,287	0,025	0,907

Es kann keine Korrelation der Außentemperatur mit dem Sturmglaszustand festgestellt werden. Da die Außentemperatur nur im Sommer einen Einfluss auf die Raumtemperatur ausüben kann, indem sie bei großer Hitze die Raumtemperatur erhöht, kann nur mit der Raumtemperatur eine direkte Korrelation gefunden werden. Da während der winterlichen Heizperiode die Raumtemperatur deutlich über der Außentemperatur liegt, kann sie keinen direkten Einfluss auf das Sturmglas ausüben. Es bleibt daher festzuhalten, dass neben dem Druck nur die Raumtemperatur einen Einfluss auf den Sturmglaszustand und damit verbunden auf die Höhe der sich bildenden Kristalle haben kann.

Wird nun das Sturmglas in zyklischen Intervallen zwei verschiedenen Temperaturen abwechselnd ausgesetzt, so ist ein *Memory effect* in der Kristallhöhe zu erkennen. Abbildung 106 zeigt die Größenszillation der Kristalle des Sturmglases.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

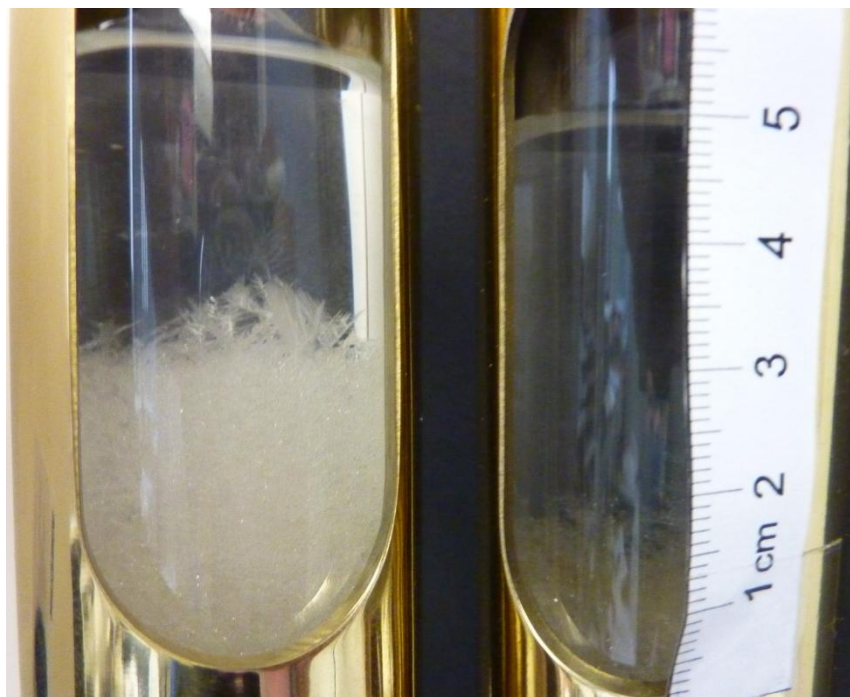


**Abbildung 106:** Auswirkungen eines zyklischen Temperaturwechsels zwischen 18 °C und 37 °C auf die Höhe der Kristalle in cm im Sturmglas der Firma E. S. Sørensen.

Dieses Verhalten entspricht anderen literaturbekannten oszillierenden Kristallisationssystemen.<sup>[36]</sup>

Der Vergleich zweier baugleicher Sturmgläser der Firma E. S. Sørensen zeigt, dass jedes Kristallisationssystem ein individuelles, temperaturabhängiges Gleichgewicht eingeht. Die Höhe der Kristalle und auch deren Morphologie sind nicht miteinander vergleichbar. Abbildung 107 zeigt die beiden Sturmgläser zum selben Zeitpunkt unter identischen Bedingungen.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

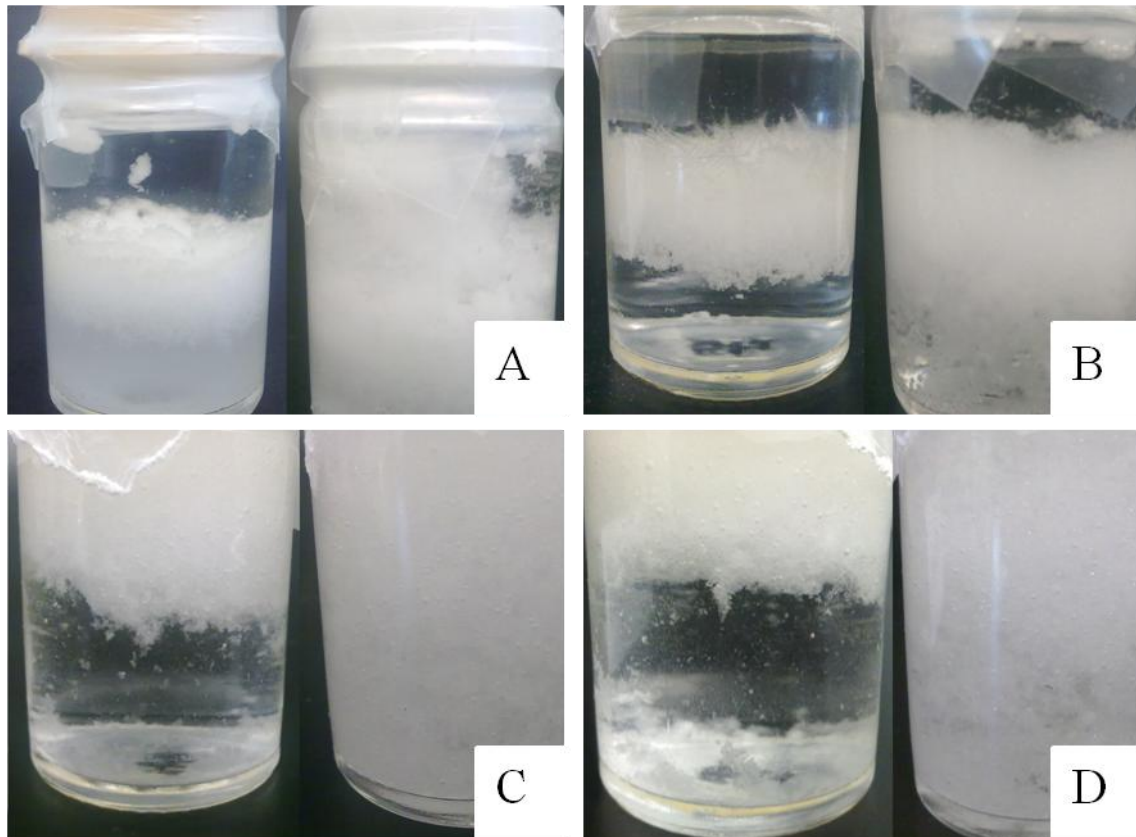


**Abbildung 107:** Zwei baugleiche Sturmgläser der Firma E. S. Sørensen zum gleichen Zeitpunkt, mit gleicher Wettervorgeschichte hinsichtlich Temperatur, Luftdruck usw. Die Höhe (links: 3,5 cm; rechts: 1,6 cm) und Morphologie (links: Zustand 1 = kalt und stürmisch; rechts: Zustand 2 = wärmer) der enthaltenen Kristalle beider Sturmgläser sind sehr unterschiedlich.

##### 4.3.3.3 Einfluss der Zusammensetzung auf das Sturmglassystem

Um herauszufinden, ob alle Edukte notwendig für die Ausbildung der beobachteten Kristalle im Sturmglas sind, wurden Sturmgläser nach der in Abschnitt 4.2.2 bestimmten Zusammensetzung synthetisiert (Tabelle 35). Es wurde jeweils einmal Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid weggelassen, um deren Funktion im Sturmglassystem zu analysieren. Abbildung 108 A-D zeigt jeweils auf der linken Seite das Sturmglas in Anwesenheit aller Edukte und auf der rechten Seite ist eine Sturmglasmischung ohne Kaliumnitrat. Es wurden Fotos von aufeinander folgenden Tagen gemacht, um die Oszillation des Kristallwachstums analog zum gekauften Sturmglas zu beobachten.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

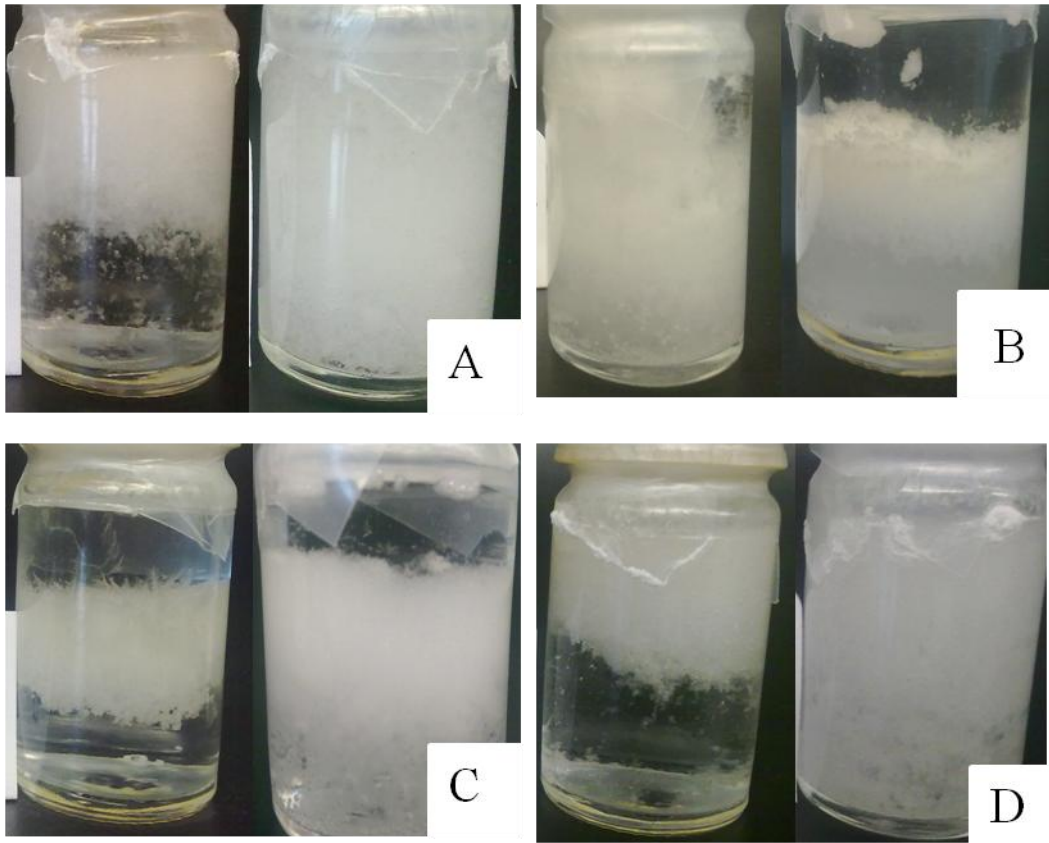


**Abbildung 108:** Fotos des selbst synthetisierten Sturmglases (links) und einer Sturmglasmischung ohne  $\text{KNO}_3$  (rechts) aufgenommen direkt nach Zusammengabe der Edukte (A), nach 2 Tagen (B), nach 3 Tagen (C) und nach einer Woche (D) jeweils bei  $T = 20\text{ °C}$ .

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Sturmglasmischung ohne  $\text{KNO}_3$  feinere und besser verteilte Kristallite enthielt. Es fand keine Ausbildung definierter Kristallstrukturen statt, und die Suspension veränderte sich im beobachteten Zeitraum nicht. Das Sturmglas mit allen Edukten verhielt sich anders. Die sich ausbildenden Kristallstrukturen waren nicht mit denen im gekauften Sturmglas der Firma E. S. Sørensen vergleichbar. Die Kristalle wuchsen nicht von unten nach oben, sondern bildeten eine Kristallschicht in der Mitte des Gefäßes aus, die im Laufe der Zeit an die Oberfläche wanderte und dort definierte Kristallisationsprozesse zeigte.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Wird ein ähnlicher Vergleich zwischen einer Sturmglasmischung ohne Ammoniumchlorid und der Originalzusammensetzung des Sturmglases über denselben Zeitraum beobachtet, so erhält man vergleichbare Ergebnisse. Abbildung 109 zeigt jeweils links das Sturmglas und rechts die Sturmglasmischung ohne  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**Abbildung 109:** Fotos des selbst synthetisierten Sturmglases (links) und einer Sturmglasmischung ohne  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (rechts), aufgenommen direkt nach Zusammengabe der Edukte (A), nach 2 Tagen (B), nach 3 Tagen (C) und nach einer Woche (D) jeweils bei  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Ergebnisse gleichen den vorher diskutierten Beobachtungen. Offensichtlich müssen beide anorganische Salze vorhanden sein, um ein oszillierendes Kristallisationsverhalten feststellen zu können. Die geschlossenen Gefäße verloren über den beobachteten Zeitraum kein Gewicht, weswegen von einem

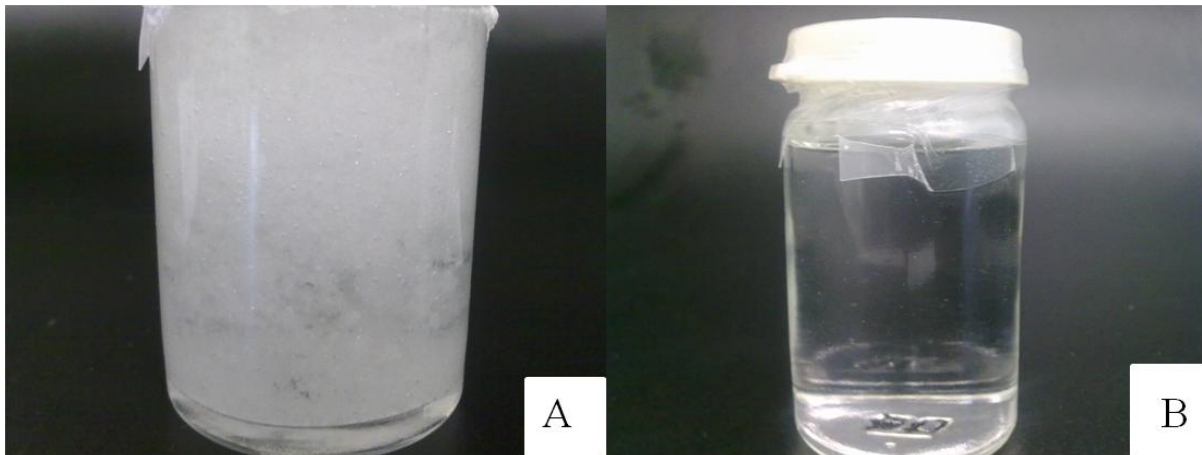
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

geschlossenen System ausgegangen wurde, das mit dem gekauften Sturmglas vergleichbar ist. Nach Öffnung der Gefäße sublimierte der enthaltene Campher innerhalb eines Tages und das Lösemittel verdunstete. Daher wird davon ausgegangen, dass das Sturmglas geschlossen sein muss.

Das Sturmglas, das eine identische Zusammensetzung zu dem gekauften Sturmglas der Firma E. S. Sørensen hat, zeigt ein anderes Kristallisationsverhalten als dieses. Es kann damit begründet werden, dass sich in jedem Sturmglassystem ein individuelles Gleichgewicht einstellt, was vermutlich von minimalen Konzentrationsunterschieden, Verunreinigungen, Verwendung anderer Eduktchargen und verschiedenen Behandlungen der Glasampulle abhängig sein kann. Wie bereits erwähnt, verhalten sich auch zwei gekaufte, baugleiche Sturmgläser sehr unterschiedlich bei identischen Bedingungen.

Wurden jeweils Wasser oder Ethanol nicht zu der Sturmglasmischung hinzugegeben, so wurde entweder eine Suspension ohne definierte Kristalle erhalten (Abbildung 110 A) oder ohne Wasser gar keine Kristallisation beobachtet (Abbildung 110 B). Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass Campher sehr gut in Ethanol, aber fast gar nicht in Wasser löslich ist.<sup>[216]</sup>

Aus Wasser-Ethanol-Mischungen kristallisiert es zum Großteil aus. Nur wenn beide Lösemittel vorhanden sind, kann ein oszillierender Prozess aus Auflösung und Kristallisation beobachtet werden.



**Abbildung 110:** Fotos einer Sturmglasmischung ohne Ethanol (A), und ohne Wasser (B), bei  $T = 20\text{ °C}$ .

#### 4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurde die Zusammensetzung eines gekauften Sturmglases der Firma E. S. Sørensen bestimmt und die Wettervorhersagefähigkeit dieses Instrumentes statistisch untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Auswirkung einzelner meteorologischer Parameter auf die Kristallform und Kristallgröße analysiert. Der Luftdruck hatte einen minimalen Einfluss auf das Sturmglassystem. Es besteht ein signifikanter Zusammenhang von hohen Luftdrücken und der Kristallisation im Sturmglas. Stellt sich Zustand C (Sternkristalle schweben nach unten, Frost) ein, so ist mit einem Hochdruckgebiet drei bis fünf Tage später zu rechnen. Dass der Druck einen Einfluss auf das Sturmglassystem ausüben kann, ist insofern interessant, da sich die Suspension in einem geschlossenen Glasrohr befindet. Der Druck kann so eigentlich keinen nennenswerten Einfluss ausüben. Ändert sich der Luftdruck, so kann innerhalb des geschlossenen Glasrohrs nur eine minimale Druckänderung eintreten. Dass diese geringe Änderung einen messbaren Effekt verursacht, erscheint zumindest fragwürdig. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die statistische Signifikanz eine zufällige Erscheinung ist, die ursächlich nicht vom Druck, sondern von anderen Parametern verursacht



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

wurde und zufällig mit einem bestimmten Druck korreliert. Daher liegt der gefundene Korrelation keine Kausalität zu Grunde.

Die Raumtemperatur hatte den größten Einfluss auf das Sturmglassystem. Bei hohen Temperaturen lösten sich die meisten Kristalle auf. Je kälter es wurde, desto ausgeprägter und größer waren die beobachtbaren Kristalle. Da das Sturmglas auch in Innenräumen funktionieren soll, ist davon auszugehen, dass die Raumtemperatur zu Lebzeiten Fitzroys stärker mit der Außentemperatur korrelierte, als es heutzutage der Fall ist. Wird das Sturmglas im Zimmer in Fensternähe aufgestellt, so machen sich Temperaturschwankungen nur außerhalb der Heizperiode bemerkbar.

Zyklische Temperaturwechsel zwischen zwei Temperaturen zeigten, dass das Sturmglas bei einer bestimmten Temperatur immer eine identische Kristallhöhe ausbildete. Der Vergleich zweier baugleicher Sturmgläser der Firma E. S. Sørensen zeigte, dass sich in jedem Sturmglas ein individuelles Gleichgewicht ausbildete. Beide Instrumente waren phänomenologisch nicht miteinander vergleichbar, da sie bei identischen Bedingungen unterschiedliche Zustände einnehmen konnten. Wahrscheinlich liegen minimale Verschmutzungen oder Konzentrationsunterschiede vor, die auf diese Mehrkomponentensystem einen großen Einfluss ausüben.

Wurden einzelne Komponenten des Sturmglases weggelassen, so fand keine Kristallisation mehr statt, und es blieb bei einer Suspension ohne definierte Kristalle. Ohne Ethanol konnte sich kaum Campher lösen, wodurch auch keine Oszillation der Kristallisation auftreten konnte. Ließ man hingegen Wasser aus dem System weg, so wurde der Campher vollständig gelöst und fiel nicht mehr aus.

## 5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte in einem kontinuierlichen Prozess amorphes Calciumcarbonat ohne kristalline Bestandteile gefällt werden. Dieses wurde anschließend ausführlich charakterisiert. Das ACC wurde mit allen wasserfreien Calciumcarbonatphasen sowie Mg-ACC verglichen. Alle synthetisierten Proben enthielten 10 mol %  $^{13}\text{C}$ -Carbonat. Mit Hilfe der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie wurden die Tensorelemente der Anisotropie der chemischen Verschiebung anhand des  $^{13}\text{C}$ -HPDEC-MAS-Spektrums berechnet und mit literaturbekannten Werten verglichen. Es zeigte sich dabei, dass sich die typische chemische Umgebung der amorphen Form des Calciumcarbonats kaum von den kristallinen Phasen Aragonit und Calcit unterscheidet. Ein Vergleich mit einem anderen synthetischen ACC zeigt im Wesentlichen eine Übereinstimmung der Tensorelemente. Es wird daher davon ausgegangen, dass ACC eine Mischung aller chemischen Umgebungen der definierten Calciumcarbonatphasen aufweist. Des Weiteren fand eine Untersuchung des Magnetisierungstransfers durch Variation der CP-Kontaktpulslänge statt. So wurde eine Zunahme der Signalintensität herbeigeführt, mit deren Hilfe sich semi-quantitativ der Abstand zwischen Protonen und Kohlenstoffkernen bezogen auf eine Referenzsubstanz, in diesem Fall Aragonit bestimmen ließ. Der C-H-Abstand bei ACC ist um etwa 8 % größer als bei Aragonit. Dieser geringe Unterschied lässt den Schluss zu, dass der im ACC enthaltene Wasserstoff nicht wesentlich anders in der Umgebung des Kohlenstoffatoms des Carbonats vorliegt als in der wasserarmen kristallinen Phase Aragonit mit minimaler Restfeuchte. Dieses Ergebnis ist mit Daten aus der Literatur vergleichbar.

Nano-Calcit wurde im Autoklaven durch eine Hochdrucksynthese dargestellt. Dabei wurde Kohlenstoffdioxid mit Calciumhydroxid unter hohem Druck zur Reaktion gebracht. Der resultierende Feststoff wurde mit Hilfe der bereits

erwähnten Methoden charakterisiert. Mit einem Lösungskalorimeter wurde die Enthalpie bei der Auflösung von Nano-Calcit in schwach konzentrierter Salzsäure bestimmt und mit den analog generierten Werten der wasserfreien Homologen des Calciumcarbonats verglichen. Es stellte sich heraus, dass der Unterschied der Lösungsenthalpie zwischen Nano-Calcit und dem thermodynamisch instabileren Vaterit sehr klein ist. Innerhalb der Messungengenauigkeit kann daher nicht mehr von einem Unterschied gesprochen werden. Der Enthalpieunterschied bei der Auflösung von makroskopischem und nanoskopischem Calcit ist groß. Demnach ist die Lösungsenthalpie von Calciumcarbonat maßgeblich von der Partikelgröße abhängig. Aragonit besitzt von allen betrachteten Phasen die niedrigste Lösungsenthalpie.

Bei der Adsorption von Biomolekülen an Calciumcarbonat werden an den drei wasserfreien Polymorphen und an Proben des Projektpartners Schaefer Kalk Adsorptionsversuche mit Biomolekülen durchgeführt. Die ungeladenen, polaren Aminosäuren *L*-Tyrosin und *L*-Tryptophan adsorbieren an den selbst synthetisierten Carbonaten bei einem pH-Wert von 10 und einer Temperatur von 37 °C nur an Calcit, dabei adsorbiert *L*-Tyrosin doppelt so gut wie *L*-Tryptophan. Das Protein Bovines Serumalbumin (FITC-BSA) adsorbiert bei einem pH-Wert von acht vergleichbar an Aragonit und Vaterit. Die Adsorption erfolgt bei 25 °C und 37 °C, wobei FITC-BSA besser bei 37 °C an Aragonit und Vaterit adsorbiert, als bei 25 °C. DNA adsorbierte an alle wasserfreien polymorphen Calciumcarbonaten in vergleichbarem Umfang. Es war keine Abhängigkeit vom pH-Wert und ebenfalls keine Temperaturabhängigkeit der Adsorption festzustellen. Die Adsorption von DNA an den Proben der Firma Schaefer Kalk erfolgte erwartungsgemäß ähnlich zu den selbst synthetisierten Substraten. Alle acht zur Verfügung gestellten Proben adsorbierten DNA. Prozentual gesehen adsorbierte deutlich mehr DNA an den kleineren Partikeln als an den selbst synthetisierten Calciumcarbonaten. Bezogen auf die spezifische Oberfläche konnte jedoch festgestellt werden, dass der selbst synthetisierte

## 5. Zusammenfassung

Calcit, der die kleinste im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Oberfläche aufwies am meisten DNA pro  $m^2$  adsorbieren konnte. Dies liegt daran, dass durch Agglomeration der unfunktionalisierten nanoskaligen Partikel die tatsächliche, für die DNA zugängliche Oberfläche geringer sein muss als die bestimmte spezifische Oberfläche. Unterschiede in den Morphologien und damit die Oberflächenenergien der Calciumcarbonate ebenfalls ein Grund für die geringere Adsorption sein. FITC-BSA konnte in wesentlichem Umfang nur an die Aragonitprobe der Firma Schaefer Kalk adsorbiert werden. Beide Biomoleküle bildeten multimolekulare Schichten auf den Substraten aus.

Die Trennung beider Biomoleküle erfolgte an Calcit und Aragonit. DNA wird zu einem Großteil von Calcit aus der Lösung entfernt, FITC-BSA verbleibt dabei überwiegend in Lösung. Aragonit adsorbiert beide Biomoleküle. DNA kann im Gegensatz zu BSA bei einem pH-Wert von 6 zu einem Großteil desorbiert werden. Bei geeigneter Wahl der Calciumcarbonat-Phasen und Adsorptionsbedingungen ist demnach eine selektive Trennung von DNA und Proteinen möglich.

Die Zusammensetzung des gekauften Sturmglases wurde umfassend analysiert und ist nun bekannt. Statistische Auswertungen ergaben eine signifikante Korrelation zwischen Hochdruck, der sich 4 Tage nach dem Zustand einstellt, und dem Zustand, der laut Hersteller auf Frost hinweisen soll. Die andere meteorologische Größe, die signifikanten Einfluss auf das Sturmglas ausübt, ist die Temperatur. Bei hohen Temperaturen schrumpfen die Kristalle, bei niedrigen Temperaturen findet erneut Kristallwachstum statt. Dieser Prozess oszilliert mit der Temperatur, so dass die Kristallhöhe an die Temperatur gekoppelt ist. Demnach kann das Sturmglas als Instrument zur Wettervorhersage nur bedingt genutzt werden und eignet sich vielmehr besser als Thermometer.

## 6. Literatur

- [1] R. D. van der Weijden, A. E. van der Heijden, G. J. Witkamp, G. M. v. Rosmalen, *J. Cryst. Growth* **1997**, *171*, 190.
- [2] H. A. Lowenstam, S. Weiner, *On biomineralization*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [3] M. Frenzel, E. M. Harper, *J. Struct. Biol.* **2011**, *174*, 321.
- [4] N. Spann, E.M. Harper, D. C. Aldridge, *Naturwissenschaften* **2010**, *97*, 743.
- [5] A. G. Checa, F.J. Esteban-Delgado, J. Ramires-Rico, A. B. Rodriguez-Navarro, *J. Struct. Biol.* **2009**, *187*, 261.
- [6] O. Prymak, H. Tiemann, I. Sötje, J. C. Marxen, A. Klocke, B. Kahl-Nieke, F. Beckmann, T. Donath, M. Epple, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 688.
- [7] S. V. Smith, D. W. Kinsey, *Science* **1976**, *194*, 937.
- [8] F. Böhm, M. M. Joachimski, W. C. Dullo, A. Eisenhauer, H. Lehnert, J. Reitner, G. Wörheide, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 1695.
- [9] W. Maresch, O. Medenbach, *Gesteine*, Mosaik, München, **1996**.
- [10] A. Hillerborg, M. Modéer, P. E. Petersson, *Cement Concr. Res.* **1976**, *6*, 773.
- [11] D. Grütze, *Bau-Lexikon*, Carl Hanser Verlag, München, **2007**.
- [12] C. J. Biermann, *Essentials of Pulping and Papermaking*, Academic Press, Inc., San Diego, **1993**.
- [13] J. G. Carmono, J. G. Morales, R. R. Clemente, *J. Cryst. Growth* **2003**, *561*, 249.
- [14] M. J. Heard, A. C. Chamberlain, J. C. Sherlock, *Sci. Total. Environ.* **1983**, *30*, 245.
- [15] F. Meric, P. Yap, *Am. J. Kidney Dis.* **1990**, *16*, 459.
- [16] H. Kolb, *Aufbereitungs-Technik* **2002**, *43*, 38.

- [17] C. S. Romanek, E. L. Grossman, J. W. Morse, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992**, *56*, 419.
- [18] L. N. Plummer, E. Busenberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 1011.
- [19] D. Kralj, L. Brecevic, A. E. Nielsen, *J. Cryst. Growth* **1990**, *104*, 793.
- [20] H. Hull, A. G. Turnbull, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1973**, *37*, 685.
- [21] G. S. Dieckmann, G. Nehrke, S. Papadimitriou, J. Göttlicher, R. Steininger, H. Kennedy, D. Wolf-Gladrow, D. N. Thomas, *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*, L08501.
- [22] J. Aizenberg, L. Addadi, S. Weiner, G. Lambert, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 222.
- [23] E. Loste, R. M. Wilson, R. Seshadari, F. C. Meldrum, *J. Cryst. Growth* **2003**, *254*, 206.
- [24] S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 38.
- [25] W. Eitel, *Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie*, Berlin, **1926**.
- [26] R. S. Tipson, *Techniques of Organic Chemistry III*, Wiley-Interscience, New York, **1966**.
- [27] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, **1988**.
- [28] L. Qi, J. Li, J. Ma, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 300.
- [29] J. M. Didymus, P. Oliver, S. Mann, A. L. DeVries, P. V. Hauschka, P. Westbroek, *Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2891.
- [30] R. Lakshminarayanan, S. Valiyaveetil, G. L. Loy, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 953.
- [31] F. Manoli, E. Dalas, *J. Cryst. Growth* **2000**, *218*, 359.
- [32] H. Nebel, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1439.
- [33] S. H. Sonawane, S. R. Shirsath, P. K. Khanna, S. Pawar, C. M. Mahajan, V. Paithankar, V. Shinde, C. V. Kapadnis, *Chem. Eng. J.* **2008**, *143*, 308.

- [34] C. Domingo, E. Loste, J. Gomez-Morales, J. Garcia-Carmona, J. Fraile, *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *36*, 202.
- [35] K. Nagashima, Y. Furukawa, *J. Cryst. Growth* **2000**, *209*, 167.
- [36] K. Shigematsu, T. Sawada, Y. Takahashi, S. Gomi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 1124.
- [37] R. Fitzroy, *The Weather Book*, Longman, Roberts and Green, London, **1836**.
- [38] H. Baumer, *Sferics*, Rowohlt, Hamburg, **1987**.
- [39] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**.
- [40] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 151.
- [41] P. J. Fagan, M. D. Ward, *Spektrum Wiss.* **1992**, *12*, 56.
- [42] H. Bock, *Nova Acta Leopoldina* **1993**, *38*, 221.
- [43] I. N. Stranski, D. Totomanow, *Z. Phys. Chem. A-Chem. Thermodyn. Kinet. Elektrochem. Eigensch.* **1933**, *163*, 399.
- [44] R. A. V. Santen, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5768.
- [45] S. Mann, *Biomineralization Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [46] A. S. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Woburn, **2002**.
- [47] L. H. Lieser, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 206.
- [48] A. E. Nielsen, *Kristall und Technik* **1969**, *4*, 17.
- [49] M. Kahlweit, *Z. Phys. Chem. München* **1960**, *25*, 1.
- [50] G. Tamman, *Kristallisieren und Schmelzen*, Joh. Ambrosius Barth, Leipzig, **1903**.
- [51] K. T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Joh. Ambrosius. Barth, Leipzig, **1993**.
- [52] P. Hartman, W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 49.

- [53] E. S. Bock, D. Feil, W. J. Briels, P. Bennema, *J. Cryst. Growth* **1991**, *114*, 389.
- [54] N. Kallay, *Interfacial Dynamics*, Surfactant Science Series, Zagreb, **2000**.
- [55] M. Ohara, R. C. Reid, *Modeling Crystal Growth from Solution*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, **1973**.
- [56] J. W. Mullin, *Crystallisation*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2001**.
- [57] W. Kossel, *Ann. Phys.* **1938**, *33*, 651.
- [58] H. Ohtaki, *Crystallization Process*, John Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [59] I. N. Stranski, *Z. Phys. Chem.* **1928**, *A136*, 259.
- [60] W. Kleber, H. J. Bausch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Technik GmbH, Berlin, **1998**.
- [61] P. Somasundaran, G. E. Agar, *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *24*, 433.
- [62] H. Kaya, E. Cadirli, M. Gündüz, *J. Mater. Eng. Perform.* **2007**, *16*, 12.
- [63] D. Höltkemeier, M. Oetken, *Chemkon* **2006**, *13/1*.
- [64] J. J. Xu, *Dynamical Theory of Dendritic Growth in Convective Flow*, Kluwer Academic Publishers, Norwell, **2004**.
- [65] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [66] R. H. Borgwardt, *Chem. Eng. Sci.* **1989**, *44*, 53.
- [67] *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [68] S. Matthes, *Mineralogie*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [69] I. P. Swainson, *Am. Mineral.* **2008**, *93*, 1014.
- [70] B. B. Dahl, *J. Sediment. Res.* **2006**, *76*, 460.
- [71] J. Greinert, A. Derkachev, *Mar. Geo.* **2004**, *204*, 129.
- [72] J. Pelouze, *Chem. Rev.* **1865**, *60*, 429.
- [73] C. Günther, A. Becker, G. Wolf, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2830.



- [74] M. Neumann, *Synthese und Charakterisierung von Calciumcarbonat-Phasen und Calciumphosphat-basierter Knochenersatz-materialien*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2008**.
- [75] F. Krauss, W. Schriever, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, 259.
- [76] L. N. Plummer, E. Busenberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, 46, 1011.
- [77] L. Brecevic, *Cryst. Growth* **1989**, 98, 504.
- [78] F. H. Wilt, *Dev. Biol.* **2005**, 280, 15.
- [79] L. Railsback, *Carbonates and Evaporites* **1999**, 14, 1.
- [80] R. Wartchow, *Z. Kristallogr.* **1989**, 300.
- [81] P. Korbel, M. Novák, *Mineralien Enzyklopädie*, Nebel Verlag GmbH, Eggolsheim, **2002**.
- [82] H. J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1969**, 128, 183.
- [83] H. Effenberger, *Monatsh. Chem* **1981**, 112, 899.
- [84] K. F. Hesse, H. Kueppers, E. Suess, *Z. Kristallogr.* **1983**, 227, 163.
- [85] P. W. Bridgman, *Am. J. Sci.* **1939**, 237, 7.
- [86] Y. Kitano, K. Park, D. W. Hood, *J. Geophys. Res.* **1962**, 67, 4873.
- [87] N. Koga, Y. Yamane, T. Kimura, *Thermochim. Acta* **2011**, 512, 13.
- [88] S. Petri, M. Se. Oyj, *US Patent Nr: 6.939.609 B1*, United States, **2005**.
- [89] C. Domingo, E. Loste, J. Gomez-Morales, J. Garcia-Carmona, J. Fraile, *J. Supercrit. Fl.* **2006**, 36, 202.
- [90] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, *An introduction to the rock forming minerals*, Pearson Education Limited, Essex, **1996**.
- [91] F. Boßelmann, *Charakterisierung biogener Mineralien zum Verständnis der Biomineralisation und Anwendung dieser Prinzipien auf die Kristallisation verschiedener calciumbasierter Materialien*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2007**.
- [92] S. A. Redfern, *Rev. Mineral. Geochem.* **2001**, 41, 289.

- [93] K. Suito, J. Namba, T. Horikawa, Y. Taniguchi, N. Sakurai, M. Kobayashi, A. Onodera, O. Shimomura, T. Kikegawa, *Am. Mineral.* **2001**, *86*, 997.
- [94] G. Markl, *Minerale und Gesteine*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2008**.
- [95] A. Perez-Huerta, M. Cusack, *Zoology* **2008**, *111*, 9.
- [96] J. P. R. d. Villiers, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 758.
- [97] S. M. Antao, I. Hassan, *Can. Mineral.* **2009**, *47*, 1245.
- [98] W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* **1924**, *105*, 16.
- [99] J. B. Brady, M. J. Markley, J. C. Schumacher, J. T. Cheney, G. A. Bianciardi, *J. Struct. Geol.* **2004**, *26*, 3.
- [100] G. T. Zhou, Y. F. Zheng, *Aquat. Geochem.* **2006**, *12*, 239.
- [101] A. Sarkar, S. Mahapatra, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2129.
- [102] G. Wolf, C. Günther, *J. Therm. Anal. Calorim* **2001**, *65*, 687.
- [103] C. Klein, C. S. Hurlbut, *Manual of Mineralogy*, Wiley, New York, **1993**.
- [104] N. Nassif, N. Pinna, N. Gehrke, M. Antonietti, C. Jäger, H. Cölfen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 12655.
- [105] S. Weiß, *Das große Lapis Mineralienverzeichnis*, Christian Weise Verlag, München, **2002**.
- [106] N. Spanos, P. G. Koutsoukos, *J. Cryst. Growth* **1998**, *191*, 783.
- [107] J. N. Albright, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 620.
- [108] J. Wang, U. Becker, *Am. Mineral.* **2009**, *94*, 380.
- [109] M. Okrusch, S. Matthes, *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, Springer Verlag, Berlin, **2005**.
- [110] R. W. Gauldie, S. K. Sharma, *Comp. Biochem. Physiol.A* **1997**, *118*, 753.
- [111] U. Wehrmeister, D. E. Jacob, A. L. Soldati, T. Häger, W. Hofmeister, *J. Gemmol.* **2007**, *30*, 399.

- [112] S. Raz, O. Testeniere, A. Hecker, S. Weiner, G. Luquet, *Biol. Bull.* **2002**, 203, 269.
- [113] J. Johnston, H.E. Merwin, E. D. Williamson, *Am. J. Sci.* **1916**, 41, 473.
- [114] N. Koga, Y. Nakagoe, H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **1998**, 318, 239.
- [115] I. Matsushita, Y. Hamada, T. Moriga, T. Ashida, I. Nakabayashi, *Ceram. Soc. Jpn.* **1996**, 104, 1088.
- [116] Q. Shen, H. Wei, Y. Zhou, H. Yang, D. Wang, D. Xu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2994.
- [117] P. K. Ajikumar, L. G. Wong, G. Subramanyam, R. Lakshminarayanan, S. Valiyaveetil, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 1129.
- [118] F. Neues, H. Ziegler, M. Epple, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, 9, 1245.
- [119] M. Kitamura, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 236, 318.
- [120] J. Aizenberg, G. Lambert, S. Weiner, L. Addadi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 32.
- [121] Y. B. Li, T. Wiliana, K. C. Tam, *Mater. Res. Bull.* **2007**, 42, 820.
- [122] H. S. Lee, T. H. Ha, K. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 93, 376.
- [123] G. Dorf Müller, *Deutsch. Zuckerind.* **1938**, 51, 1217.
- [124] X. Xu, J.T. Han, D. H. Kim, K. Cho, *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 2764.
- [125] K. Sawada, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 921.
- [126] Y. Guo, H. Tang, Y. Zhou, D. Jia, C. Ning, Y. Guo, *Chin. J. Chem. Phys.* **2010**, 23, 731.
- [127] F. W. Tegethoff, *Calciumcarbonat Von der Kreidezeit bis ins 21. Jahrhundert*, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, **2001**.
- [128] M. Reuß, *Beeinflussung der feinstkristallinen Ausscheidung von Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) durch Verfahrensparameter und die Dotierung mit ausgewählten Chloriden der Seltenen Erden*, Dissertation, Universität Köln, **2003**.
- [129] H. Nebel, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2355.
- [130] L. B. Gower, D. J. Odom, *J. Cryst. Growth* **2000**, 210, 719.

- [131] J. J. J. M. Donners, B. R. Heywood, E. W. Meijer, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2561.
- [132] J. Rieger, J. Thieme, C. Schmidt, *Langmuir* **2000**, *16*, 8300.
- [133] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*.
- [134] S. Rosa, H. E. L. Madsen, *J. Cryst. Growth* **2011**, *318*, 99.
- [135] J. Peric, M. Vucak, R. Krstulovic, L.J. Brevic, D. Kralj, *Thermochim. Acta* **1996**, *277*, 175.
- [136] T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 2757.
- [137] T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, *J. Cryst. Growth* **1990**, *100*, 159.
- [138] J. D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, L. G. Benning, *Nanoscale* **2011**, *3*, 265.
- [139] J. L. Bischoff, W. S. Fyfe, *Am. J. Sci.* **1968**, *266*, 65.
- [140] H. Nebel, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1439.
- [141] H. Nebel, *Kontrollierte Fällung von CaCO<sub>3</sub> in einem modular aufgebauten Kristallisationsreaktor*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2008**.
- [142] A. Penkofer, F. Ossic, P. Qui, *Appl. Phys. B-Photo* **1983**, *47*, 598.
- [143] A. A. Andersen, L. Brecevic, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 1018.
- [144] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2004**.
- [145] A. V. Radha, T. Z. Forbes, C. E. Killian, P. U. P. A. Gilbert, A. Navrotsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* **2010**, *107*, 16438.
- [146] X. Long, Y. Ma, L. Qi, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2866.
- [147] L. Fernandez-Diaz, A. Putnis, M. Prieto, C. V. Putnis, *J. Sediment Res.* **1996**, *66*, 482.
- [148] G. Falini, M. Gazzano, A. Ripamonti, *Chem. Commun.* **1996**, *9*, 1037.
- [149] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [150] H. Nebel, M. Neumann, C. Mayer, M. Epple, *Inorg. Chem* **2008**, *47*, 7874.

- [151] H. W. Papenguth, R. J. Kirkpatrick, B. Montez, P. A. Sandberg, *Am. Mineral.* **1989**, *74*, 1152.
- [152] F. M. Michel, J. MacDonald, J. Feng, B. L. Phillips, L. Ehm, C. Tarabrella, J. B. Parise, R. J. Reede, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4720.
- [153] D. L. Bryce, E. B. Bultz, D. Aebi, *J Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9282.
- [154] S. Barheine, *Charakterisierung von borathaltigen Calciumphosphaten mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie*, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2010**.
- [155] U. Fleischer, F. Frick, A.R. Grimmer, W. Hoffbauer, M. Jamen, W. Kutzelnigg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2012.
- [156] J. Herzfeld, A. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 6021.
- [157] <http://anorganik.unituebingen.de/klaus/soft/index.php?p=wsolids1/wsolids1>, Stand: **21.06.2011**.
- [158] J. Sehnert, *The Ab Initio Calculation of the Chemical Shift Tensor and its Application for the Structure Determination in Disordered Phases by Means of Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*, Dissertation, Universität Bayreuth, **2007**.
- [159] A. R. Grimmer, J. Neel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1989**, *576*, 118.
- [160] J. Feng, *Intrinsic hydrated defects in CaCO<sub>3</sub>: a solid state NMR spectroscopic study*, Dissertation, Stony Brook University, **2009**.
- [161] W. Kolodziejcki, J. Klinowski, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 613.
- [162] M. Mehring, *Principles of high-resolution NMR in solids*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- [163] A. L. Goodwin, F. M. Michel, B. L. Phillips, D. A. Keen, M. T. Dove, R. J. Reeder, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3197.
- [164] W. Li, Q. Yu, P. Wu, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1541.
- [165] Q. Liu, Q. Wang, L. Xiang, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 7104.
- [166] C. Domingo, J. Garcia-Carmona, E. Loste, A. Fanovich, J. Fraile, J. Gomez-Morales, *J. Cryst. Growth* **2004**, *271*, 268.

- [167] J. Garcia-Carmona, J. Gomez Morales, R. R. Clemente, *J. Cryst. Growth* **2003**, 249, 561.
- [168] J. Garcia-Carmona, J. Gomez Morales, R. R. Clemente, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 261, 434.
- [169] G. Montes-Hernandez, F. Renard, N. Geoffroy, L. Charlet, J. Pironon, *J. Cryst. Growth* **2007**, 308, 228.
- [170] G. Montes-Hernandez, L. Charlet, D. Tisserand, F. Renard, *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 2946.
- [171] J. A. Martinho Simões, M. E. M. da Piedade, *Molecular Energetics*, Oxford University Press, Oxford, **2008**.
- [172] D. D Wagman, W. H Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, 2, 11.
- [173] G. Nehrke, *Calcite preparation from aqueous solution: Transformation from vaterite and role of solution stoichiometry*, Dissertation, Universität Utrecht, **2007**.
- [174] G. Wolf, C. Günther, *J. Therm. Anal. Cal.* **2001**, 65.
- [175] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1996**.
- [176] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen. Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, **1997**.
- [177] H. S. Rathore, S. K. Sharma, K. Kumari, *Anal. Lett.* **1981**, 14, 1327.
- [178] U. Lehmann, *BioSystems* **1985**, 17, 193.
- [179] R. M. Hazen, F.R. Filley, G. A. Goodfriend, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, 98, 5487.
- [180] L. Wu, S. Bai, Y. Sun, *Biotechnol. Prog.* **2003**, 19, 1300.
- [181] Y. Shi, Y. Sun, *Chromatographia* **2003**, 57, 29.

- [182] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [183] D. V. Ramesh, N. Medlicott, M. Razzak, I. G. Tucker, *Trends Biomater. Artif. Organs*. **2002**, *15*, 31.
- [184] J. T. Keer, L. Birch, *Essentials of Nucleic Acid Analysis*, RSC Publishing, Cambridge, **2008**.
- [185] L. Madsen, L. Grahl-Madsen, C. Grøn, I. Lind, J. Engell, *Org. Geochem.* **1996**, *24*, 1151.
- [186] L. Madsen, C. Grøn, I. Lind, J. Engell, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *205*, 53.
- [187] Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Technol.* **2002**, *26*, 195.
- [188] *CD Römpp Chemie Lexikon Vol. 1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart / New York, **1995**.
- [189] S. Katza, J. Denis, *Biochim. Biophys. Acta Protein Struct. M* **1969**, *188*, 247.
- [190] W. Norde, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, *66*, 257.
- [191] A. Baszkin, D. J. Lyman, *J. Biomed. Mater. Res.* **1980**, *14*, 393.
- [192] S. E. Wolf, N. Loges, B. Mathiasch, M. Panthöfer, I. Mey, A. Janshoff, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5716.
- [193] O. Hering, *Z. Kristallogr.* **1958**, *110*, 145.
- [194] J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswas, *J. Nanopart. Res.* **2009**, *77*.
- [195] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Wien, **2006**.
- [196] D. Mahl, *Synthese, Löslichkeit und Stabilität von Gold-Nanopartikeln in biologischen Medien*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2011**.
- [197] H. J. Cleaves, E. Crapster-Pregont, C. M. Jonsson, C. L. Jonsson, D. A. Sverjensky, R. A. Hazen, *Chemosphere* **2011**, *83*, 1560.
- [198] K. Rezwan, A. R. Studart, J. Vörös, L. J. Gauckler, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 14469.

- [199] C. E. Giacomelli, W. Norde, *J. Colloid. Interface Sci.* **2001**, 233, 234.
- [200] M. Neumeier, *Calciumphosphat-Nanopartikel als fluoreszierendes Material und zur elektrophoretischen Beschichtung nanostrukturierter Oberflächen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2011**.
- [201] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [202] L. N. Plummer, T. M. Wigley, D. L. Parkhurst, *Am. J. Sci.* **1978**, 278, 179.
- [203] U. Svensson, W. Dreybrodt, *Chem. Geol.* **1992**, 100, 129.
- [204] X. M. He, D. C. Carter, *Nature* **1992**, 358, 209.
- [205] M. L. Ferrer, R. Duchowicz, B. Carrasco, J. G. de la Torre, A. U. Acuna, *Biophys. J.* **2001**, 80, 2422.
- [206] D. C. Carter, J. X. Ho, *Adv. Protein Chem.* **1994**, 45, 153.
- [207] A. Verma, O. Uzun, Y. Hu, H. S. Han, N. Watson, S. Chen, D. J. Irvine, F. Stellacci, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 588.
- [208] T. S. Hauck, A. A. Ghazani, W. C. Chan, *Small* **2008**, 4, 153.
- [209] J. Evers, P. Klüfers, R. Staudigl, P. Stallhofer, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5862.
- [210] A. S. Kabalnov, E. D. Shchukin, *Adv. Colloid. Interface. Sci.* **1992**, 38, 69.
- [211] B. Bolle, *Alte Barometer*, Callway, München, **1980**.
- [212] H. Israel, *Raumklimatische Untersuchungen im Zusammenhang mit Spinnereiproblemen unter besonderer Berücksichtigung der elektrischen Eigenschaften klimatisierter Luft*, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, **1963**.
- [213] <http://www.stormglass.eu/stormglass-uk.html>, Stand:**14.03.2010**.
- [214] Y. Tanaka, K. Hagano, T. Kuno, K. Nagashima, *J. Cryst. Growth* **2008**, 310, 2668.
- [215] L. Velluz, M. Legrand, M. Grosjean, *Optical Circular Dichroism*, Verlag Chemie, Weinheim, **1965**.



- [216] H. Auterhoff, J. Knabe, H. D. Höltje, *Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1999**.
- [217] M. Daunderer, *Klinische Toxikologie*, ecomed, Landsberg, **1991**.
- [218] *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Whitehouse Station, New York, **2006**.
- [219] J. Chambers, *Software for Data Analysis: Programming with R*, Springer Berlin, **2008**.
- [220] P. Dalgaard, *Introductory Statistics with R*, Springer, Berlin, **2008**.
- [221] M. Rutsch, *Statistik I. Mit Daten umgehen*, Springer, Berlin, **1986**.
- [222] S. Raz, P. C. Hamilton, F. H. Wilt, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 480.

## 7. Anhang

### 7.1 R-Programm zur Untersuchung der Sturmglases

Die Datei wurde wie folgt in das R-Programm<sup>[219]</sup> eingelesen:

---

```
> Tab <- read.csv2("./Sturmglas2.csv", header = TRUE)
```

```
> Tab$Datum <- as.character(Tab$Datum)
```

```
> t <- strptime(Tab$Datum, format = "%d.%m.%Y")
```

```
> Tab$Datum <- as.Date(t)
```

Die Tage seit Versuchsbeginn werden in die Tabelle aufgenommen:

```
> Tag <- as.numeric(Tab$Datum - Tab$Datum[1]) + 1
```

```
> Tab <- data.frame(Tab, Tag = Tag)
```

---

Danach werden die Daten vom 9.5.09 bis 29.08.09 herausgenommen, da in dieser Zeit keine Experimente durchgeführt werden. Der damit zu Verfügung stehende Datensatz wird anschließend ausgedruckt, zusammen mit einer durchlaufenden Versuchsnummer (Nr).

---

```
> Pausen.Start <- as.Date(strptime("09.05.09", format = "%d.%m.%y"))
```

```
> Pausen.Start.Tag <- as.numeric(Pausen.Start - Tab$Datum[1]) + 1
```

```
> Pausen.Start.Tag
```

```
> Pausen.Ende <- as.Date(strptime("29.08.09", format = "%d.%m.%y"))
```

```
> Pausen.Ende.Tag <- as.numeric(Pausen.Ende - Tab$Datum[1]) + 1
```

```
> Pausen.Ende.Tag
```

```
> Tab <- Tab[Tab$Tag < Pausen.Start.Tag | Tab$Tag > Pausen.Ende.Tag, ]
```

```
> Nr <- 1:length(Tab[, 1])
```

```
> Tab <- data.frame(Tab, Nr = Nr)
```

```
> Tab
```

---

## 7.2 Publikationsliste

### Reguläre Publikationen in referierten wissenschaftlichen Fachzeitschriften

P. Kaempfe, K. Molt, M. Epple, *Sturm im Wetterglas: Eine Analyse von Admiral Fitzroys legendärem Sturmglas*, Chem. Unserer Zeit, Angenommen, **08/2011**.

P. Kaempfe, S. Wischnewsky, M. Epple, *Sprudelwasser und Sirup: eine schäumende Geschichte*, PdN ChiS, Angenommen **09/2011**.

P. Kaempfe, N. Stock, *Synthesis and characterization of the New Copper Tetrphosphonate  $Cu_2[(HO_3PCH_2)_4C_6H_2] \cdot 2H_2O$* ; Z. Anorg. Allg. Chem., **2008**, 634, 714.

### Wissenschaftliche Vorträge

Oktober 2006, Norddeutschen Doktorandentreffen, Warnemünde, Poster:  
*Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien auf Basis der tetraphosphonsäure 1,2,4,5  $(H_2O_3PCH_2)_4C_6H_2$*

März 2011, NEnA (Nano-entrepreneurship-academy), Essen, Poster und Vortrag: *Kontinuierliche Fällung von amorphem Calciumcarbonat mittels eines modularen Kristallisationsreaktors*

### **7.3 Lebenslauf**

Aus datenschutzrechtlichen Gründen ist der Lebenslauf in der digitalen Version nicht verfügbar.

## 8. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel

***„Kristallisation, Modifikation und Adsorptionseigenschaften von  
Calciumcarbonat sowie Untersuchung eines oszillierenden  
Kristallisationssystems“***

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet zu haben.

Zudem erkläre ich, dass ich die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Fakultät eingereicht habe.

Essen,

Paulina Kaempfe

## 9. Danksagung

Ich danke,

Prof. Dr. Matthias Epple für die Überlassung der interessanten Themen, die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit und das wohlwollende Entgegenkommen während meiner Schwangerschaft,

Prof. Dr. Christian Mayer für die Übernahme des Koreferats und seine Hilfe bei der Anfertigung und Interpretation der Festkörper-NMR-Daten,

meinen Kooperationspartnern der Firma Schaefer Kalk, insbesondere Dr. Christoph Nover und Dr. Marijan Vucak für die vielen Ideen, Anregungen und die vielen netten Gespräche sowie für die Bereitstellung der verschiedenen Calciumcarbonate und für die Durchführung der BET-Messungen,

Prof. Dr. Karl Molt für die Unterstützung bei den statistischen Auswertungen meiner meteorologischen Daten,

Prof. Dr. G. Haberhauer für die Anfertigung des CD-Spektrums,

Prof. Dr. Manuel E. Minas da Piedade für seine Hilfe und die vielen Ratschläge,

Frau Carola Fischer für die Unterstützung in allen technischen Belangen und die Anfertigung diverser Geräte,

Frau Ursula Giebel, Herrn Dr. Wolfgang Meyer-Zaika und Herrn Jürgen Gündel-Graber für viele schöne Stunden und eine nette Arbeitsatmosphäre sowie für NMR, TEM und XRD-Messungen,

## 9. Danksagung

Herrn Manfred Zähres für unendliche Geduld und die Durchführung der Festkörper-NMR-Messungen,

Frau Helene Püllen für die Bereitstellung der meteorologischen Daten,

Dipl.-Chem. Katrin Wallat für die Durchsicht dieser Arbeit, die EXCEL-Problemlösungen und ihre stete Diskussionsbereitschaft,

Dipl.-Chem. Janina Petrack für die Mitarbeit während ihrer Vertiefung und für die Durchsicht dieser Arbeit und die nette Zeit im Labor,

Dipl.-Chem. Simon Ristig für die ungezählten HiWi-Stunden und seine phantastische Arbeitsmoral und die Durchsicht dieser Arbeit,

Dr. Holger Nebel, Dr. Frank Neues und Dr. Janine Siekman für die schöne alte Zeit und viele DSA-Abende,

Dr. Stefanie Kittler für den „normalen“ Umgang und viele bereichernde Gespräche,

Dr. Manuel Neumeier für die gemeinsame Zeit, die unzähligen Diskussionen über Gott und die Welt, die Schulter zum Ausweinen und seine Freundschaft,

Elliott Harris, deinetwegen bin ich letztendlich doch Häuptling geworden,

Meinen Eltern und Schwiegereltern sowie Vincent und Brit, die immer hinter mir stehen: danke, dass es euch gibt,

## 9. Danksagung

Meinem Mann Hagen, der mir die konzentrierte Anfertigung dieser Arbeit überhaupt erst ermöglicht hat und der einfach großartig ist,

Meinem Sohn Fernando, der die meiste Zeit auf seine Mutter verzichten musste und mir immer die größte Motivation war.



## 10. Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ACC	Amorphes Calciumcarbonat
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BSA	Bovines Serumalbumin
CD	<i>Circular dichroismus</i>
CP	<i>Cross Polarisation</i>
CSA	<i>Chemical Shift Anisotropy</i>
DNA	<i>Desoxyribonucleic Acid</i>
FITC	Fluorescein
EA	Elementaranalyse
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
HPDEC	<i>High Power Decoupling</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IR	Infrarotspektroskopie
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
ppm	<i>parts per million</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
UV	Ultraviolett
Vis	<i>Visible</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>