

Kontrolle der Morphologie und
Polymorphie von Calciumcarbonat durch
monomere und polymere ionische
Additive

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Niklas Loges
geboren in Dachau

Mainz, 2009



Abstract in Deutsch

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von monomeren und polymeren ionischen Additiven auf die Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht. Dabei wurden die Wirkungen der Additive auf die Morphologie und auf die Phasenzusammensetzung (relative Verhältnisse der Calciumcarbonat-Polymorphe *Calcit*, *Aragonit* und *Vaterit*) sowohl experimentell als auch theoretisch im Sinne von Molecular Modelling studiert.

Mit Hilfe der monomeren Additive, wie z.B. Monocarbonsäuren, konnten grundlegende Mechanismen bei der Interaktion von Additiven mit dem wachsenden Kristall aufgeklärt werden. Auch der Einfluss der Stereochemie auf die Phasenselektion des Calciumcarbonats konnte detailliert untersucht werden.

Die polymeren ionischen Additive vertieften die Untersuchungen zu den bei den monomeren Additiven gefundenen Mechanismen. Auch hier konnte der Einfluss der Stereochemie studiert werden. Außerdem konnten verschiedene kooperative Wechselwirkungen der Polymere mit dem Kristall bzw. der zugrunde liegenden Oberfläche (im Sinne von self assembled-monolayers, SAM) gefunden und erklärt werden.

Abstract in English

The influence of monomeric and polymeric ionic additives upon the crystallization of calcium carbonate was studied. The effect of the additives on the morphology and the phase-distribution (relative amount of the calcium carbonate-polymorphs *calcite*, *aragonite* and *vaterite*) was investigated by means of experimental investigations and theoretical molecular modelling.

It was possible to reveal insight into the mechanisms of the interaction between the growing crystal and the additives in case of monomeric additives like monocarboxylic acids. The role of the stereochemistry in phase selection of calcium carbonate was elucidated in detail.

In order to increase the level of detail from the findings with monomeric additives, the influence of polymeric ionic additives upon the calcium carbonate-crystallization was investigated, too. The role of stereochemistry could be found in presence of polymeric as well as monomeric additives. Furthermore cooperative interactions between the polymers with either the growing crystals or the supporting surface (in terms of self assembled-monolayers, SAM) could be revealed and explained.

Häufig verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
$(AA)_x(AMPS)_y$	Copolymer aus x% Acrylsäure und y% AMPS
$(h\ k\ l)$	Kristallfläche mit den Indizes h, k und l
$\{h\ k\ l\}$	Flächenschaar aller symmetrieäquivalenter Flächen
$[h\ k\ l]$	Flächennormale (Blickrichtung) zur Fläche (h k l)
$(MAA)(KH)$	Glycosyliertes Polymer aus Methacrylsäure
α	Effektivitätsfaktor von Additiven
aa	Aminosäure
AA	Acrylsäure
ACC	Amorphes Calciumcarbonat
AFM	Atomic Force Microscope – Rasterkraftmikroskop
AMPS	2-Acrylamido-2-propansulfonsäure
BCF	Modell des Kristallwachstums nach Burton, Frank und Cabrera
c	Konzentration
c_0	Gleichgewichtskonzentration
d_{hkl}	Netzebenenabstand
E	Energie
E_{ad}	Adsorptionsenergie
EXAFS	Extended x-ray absorption fine structure
G	Freie Energie (Gibbs-Energie)
G_O	Freie Oberflächenenergie
G_V	Freie Volumenenergie
γ	Grenzflächenspannung
HPG	Hyperbranched polyglycerol – Hyperverzweigtes Polyglycerol
IRRAS	Infra Red Reflection Adsorption Spectroscopy
J	Fluss oder Keimbildungsrate
K	Langmuir-Konstante
k_B	Boltzmann-Konstante
LOM	Lösliche organische Matrix
μ	Chemisches Potential
M	Molmasse
MAA	Methacrylsäure
n	Stoffmenge
NIPAM	N-Isopropylacrylamid

Ω	Molekulares Volumen
PAA	Polyacrylsäure
PAAcAm	Polyacrylamid
PDI	Polydispersitätsindex
PILP	Polymer Induced Liquid Precursor
PMAA	Polymethacrylsäure
PSS	Polystyrol-4-sulfonsäure
PVA	Polyvinylalkohol
PVAm	Polyvinylamin
PVP	Polyvinyl-4-pyridin
PVS	Polyvinylsulfonsäure
r	Radius
r_{crit}	Kritischer Radius
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
S	Relative Übersättigung
SAM	Self assembled monolayer
σ	Relative Übersättigung
T	Temperatur
τ	Induktionsperiode
UOM	Unlösliche organische Matrix
v	Wachstumsgeschwindigkeit einer Stufe
VKS	Modell des Kristallwachstums nach Volmer, Kossel und Stranski
XRD	X-ray diffraction

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
1. Keimbildung	3
1.1. Die Entstehung eines Kristalls - Keimbildung	3
1.1.1. Homogene Keimbildung	4
1.1.2. Heterogene Keimbildung	6
1.1.3. Induktionsperiode	7
1.2. Experimentelle Befunde zur Keimbildung	8
1.3. Beeinflussung der Keimbildung	9
2. Kristallisation und Kristallwachstum	11
2.1. Grundlegende Mechanismen des Kristallwachstums	11
2.1.1. Klassische Kristallwachstumstheorien	11
2.1.2. Oberflächen-Aufrauung	13
2.1.3. Schraubenversetzungen	13
2.1.4. Wachstum rauer Flächen	14
2.1.5. Wachstum realer Kristalle	14
2.2. Beeinflussung des Kristallwachstums	15
2.2.1. Kubota-Mullin-Modell: Die Adsorption von Fremdstoffen an Wachstumsstufen und -ecken	16
2.2.2. Cabrera-Vermilyea-Modell: Adsorption von Fremdstoffen an Kristallflächen	16
2.2.3. Förderung des Kristallwachstums durch Fremdstoffe	17
2.2.4. Kristallwachstum und Morphologie	17
2.3. Vorhersage von Kristallmorphologien	18
3. Calciumcarbonat	21
3.1. Polymorphie	21
3.2. Beeinflussung von Kristallisationsprozessen	26

4. Biomineralisation	31
4.1. Biologisch induzierte und biologisch kontrollierte Mineralisation	33
4.2. Die verschiedenen Ebenen der Kontrolle	34
4.2.1. Physikochemische Kontrolle	34
4.2.2. Räumliche Kontrolle	35
4.2.3. Morphologie	36
4.2.4. Kristallographische Kontrolle	36
4.3. Calciumcarbonat-Biomineralisation	36
4.3.1. Amorphes Calciumcarbonat	38
4.4. Motivation	39
II. Grundlegende Mechanismen des Kristallwachstums und deren Kontrolle durch einfache monomere organische Additive	41
5. Der Einfluss monomerer organischer Säuren auf die Kristallisation von Calciumcarbonat	43
5.1. Einleitung	43
5.2. Ergebnisse	44
5.2.1. Monocarbonsäuren	45
5.2.2. Alkohole und Amine	48
5.2.3. Carbonsäureamide	48
5.2.4. Dicarbonsäuren	48
5.2.5. Molecular Modelling	48
5.2.6. Halogencarbonsäuren	50
5.3. Diskussion	51
5.4. Zusammenfassung	52
6. Aminosäuren und Chiralität	53
6.1. Komplexbildung von Calcium-Ionen mit Aminosäuren	54
6.1.1. Detaillierte Besprechung der Komplexbildung	56
6.2. Die Bedeutung des pH-Wertes	60
6.3. Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von Aminosäuren mit kontrollierten Verunreinigungen	61
6.4. Zusammenfassung	65
III. Kooperative Mechanismen des Kristallwachstums und deren Kontrolle	

trolle durch Polymere und SAMs	67
7. (AA)(AMPS)-Polymere als Additive bei der Kristallisation von Calciumcarbonat	69
7.1. Eine kurze Einführung zu (AA)(AMPS)-Polymeren	69
7.1.1. Physikalische Eigenschaften der Polymere	71
7.2. Ergebnisse	75
7.2.1. (AA) ₁₀₀ (AMPS) ₀ (A)	76
7.2.2. (AA) ₉₀ (AMPS) ₁₀ (B)	77
7.2.3. (AA) ₈₀ (AMPS) ₂₀ (C)	77
7.2.4. (AA) ₅₀ (AMPS) ₅₀ (D)	77
7.2.5. (AA) ₂₀ (AMPS) ₈₀ (E)	79
7.2.6. Mischungen von (AA) ₈₀ (AMPS) ₂₀ (C) und (AA) ₂₀ (AMPS) ₈₀ (E) .	79
7.2.7. Ergebnisse der Molecular Modelling-Studien zu den (AA)(AMPS)- Polymeren	79
7.3. AFM-Untersuchungen an Calciumcarbonat-(AA)(AMPS)-Polymersystemen	82
7.4. Diskussion	85
7.4.1. Allgemeine Diskussion	85
7.4.2. Einfluss der Polymerzusammensetzung	86
7.4.3. Einfluss des Molekulargewichtes	88
7.5. Zusammenfassung	89
8. Die Rolle der Polydispersität von polymeren Additiven bei der Kristallisation von Calciumcarbonat am Beispiel der (AA)(AMPS)-Polymere	91
8.1. Die Polydispersität von natürlichen und synthetischen Polymeren	91
8.2. Ergebnisse	93
8.2.1. AFM-Untersuchungen	94
8.3. Diskussion	97
8.4. Zusammenfassung	99
8.5. Ausblick	99
9. Kohlenhydrat-funktionalisierte Polymere bei der Kristallisation von Calciumcarbonat	101
9.1. Einleitung	101
9.2. Ergebnisse	103
9.2.1. Genereller Einfluss	103
9.2.2. Vergleich einer Hexose mit einer Pentose	103

9.2.3. Vergleich der Stereochemie zweier Hexosen	105
9.2.4. (MAA)(Gala) und der Einfluss der Konzentration	105
9.2.5. Ein natürliches Polysaccharid: Stärke	105
9.2.6. Molecular Modelling	107
9.3. Diskussion	107
9.4. Zusammenfassung	110
10. Oberflächengesteuerte Phasenselektion von Calciumcarbonat durch hoch flexible hyperverzweigte Polyglycerole	111
10.1. Einleitung	111
10.2. Ergebnisse	112
10.2.1. Kristallisationen mit HPG-NIPAM-Polymeren als Additiv	113
10.2.2. Wechselwirkungen zwischen SAM-Oberfläche und HPG-NIPAM-Polymeren: QCM-Studien	115
10.2.3. Kristallisationen mit linearem Poly(NIPAM) als Additiv	117
10.2.4. Einfluss einer NIPAM-SAM-Oberfläche	117
10.2.5. Molecular Modelling	117
10.3. Diskussion	119
10.4. Zusammenfassung	120
11. Hohlkugeln	121
11.1. Einleitung	121
11.2. Ergebnisse	122
11.2.1. Andere Carbonate und Hydroxide	123
11.3. Diskussion	126
11.4. Zusammenfassung	127
12. Polyvinylamine	129
12.1. Einleitung	129
12.2. Ergebnisse	130
12.2.1. Eigenschaften der Polymere	130
12.2.2. Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von PVAm	130
12.2.3. Molecular Modelling	134
12.3. Diskussion	135
12.4. Zusammenfassung	136

IV. Anhang	137
13. Experimentelles	139
13.1. Kristallisationen und Synthesen	139
13.1.1. Verwendete Chemikalien	139
13.1.2. Präparation der Self-assembles Monolayers auf Goldsubstraten	141
13.1.3. Standard Kristallisationsmethode mit Ammoniumcarbonat als CO ₂ -Lieferant	141
13.1.4. Standard Kristallisationsmethode nach Cölfen	142
13.1.5. NIPAM-SAM Synthese	142
13.2. Apparatives und Analytik	143
13.2.1. Rasterelektronenmikroskopie - REM/SEM	143
13.2.2. Energy Dispersive X-ray Analysis - EDX	143
13.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie - TEM	143
13.2.4. 3D-Farb-Laserrastermikroskopie	144
13.2.5. Pulver-Röntgendiffraktometrie	144
13.2.6. ¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	144
13.2.7. Elektrospray-Ionisations (ESI) Massenpektrometrie	145
13.2.8. UV/VIS/NIR-Spektroskopie	145
13.2.9. Quarzmikrowaage - QCM	145
13.2.10. Oberflächenplasmonenresonanz - SPR	146
14. Molecular Modelling	149
14.1. Allgemeines	149
14.2. Generelles Vorgehen	151
14.2.1. Wasser	152
14.2.2. Oberflächenrelaxation	153
14.3. Geometrieoptimierung	153
14.4. Quenching: Moleküldynamik-Simulation	153
14.5. Das mittlere Verschiebungsquadrat	155
14.6. Das COMPASS-Kraftfeld	155
14.7. Perl-Scripts	157
14.7.1. LayerBuilder.pl	157
14.7.2. AdsorptionEnergy.pl	157

15. Anhang	163
15.1. Zu Kapitel 5 <i>Die Rolle monomerer organischer Säuren auf die Kristallisation von Calciumcarbonat</i>	163
15.2. ¹ H-NMR-Spektren zu Kapitel 6 <i>Aminosäuren und Chiralität</i>	165
15.2.1. ¹ H-NMR Spektrum des D-Alanins	165
15.2.2. ¹ H-NMR Spektrum des L-Alanins	166
15.2.3. ¹ H-NMR Spektrum des D-Valins	166
15.2.4. ¹ H-NMR Spektrum des L-Valins	167
15.3. Weitere Daten zu Kapitel 9 <i>Kohlenhydrat-funktionalisierte Polymere bei der Kristallisation von Calciumcarbonat</i>	167
15.3.1. Phasenanalyse nach XRD-Daten	167
15.3.2. Adsorptionsenergien nach Molecular Modelling	168
15.4. QCM-Messungen zum Kapitel 10 <i>Oberflächengesteuerte Phasenselektion von Calciumcarbonat durch hoch flexible hyperverzweigte Polyglycerole</i>	168
15.4.1. QCM-Messungen zur Adsorption von HPG ₃₈ -NIPAM	168
15.4.2. QCM-Messungen zur Adsorption von HPG ₇₆ -NIPAM	169
15.4.3. QCM-Messungen zur Adsorption von Poly(NIPAM)	169
15.5. Untersuchte Additive	170
15.5.1. Monomere	170
15.5.2. Polymere	171
15.6. Bedeutung der Carbonat-Biomineralisation für das Weltklima	171
16. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Publikationen	173
16.1. Artikel in Fachzeitschriften	173
16.2. Posterbeiträge	174
16.3. Buchkapitel	175
16.4. Patente	175

Abbildungsverzeichnis

1.1. Keimbildung und kritischer Keimradius	5
1.2. Induktionsperiode während der Kristallisation von Vaterit	8
2.1. Illustrationen zu den klassischen Kristallwachstumstheorien	12
2.2. Entstehung und Wachstum von Schraubenversetzungen	14
2.3. AFM-Abbildung der (1 0 4)-Fläche eines Calcit-Kristalls	15
2.4. Adsorption von Fremdstoffen auf einen wachsenden Kristall	16
2.5. Allmählicher Übergang eines kubischen Kristalls zu einem Oktaeder	18
2.6. Wulff-Konstruktion	20
3.1. Schematische Darstellung der Ostwaldschen Stufenregel	22
3.2. Der Calcit	23
3.3. Der Aragonit	24
3.4. Der Vaterit	25
3.5. PILP: Polymer Induced Liquid Precursor	27
3.6. Die somatoiden Formen des Calciumcarbonats	28
3.7. Schema zur Rolle von Additiven und deren mögliche Angriffspunkte während der Kristallisation	29
4.1. Abbildung der Kalkalge <i>Emiliana huxleyi</i>	32
4.2. Modell der Biomineralisation	34
5.1. Eingesetzte Additive bei der Kristallisation von Calciumcarbonat	44
5.2. Produkte der Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ der Monocarbonsäuren	46
5.3. Produkte der Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ Valeriansäure	47
5.4. Produkte der Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ Di- und Halogencarbonsäuren	49
5.5. Adsorptionsenergien der Monomere an die möglichen Kanten des Calcits	50

6.1.	Phasenverteilung des Calciumcarbonats in Gegenwart von D- bzw. L-Alanin und D- bzw. L-Prolin	54
6.2.	ESI(+)-Massenspektren einer wässrigen Lösung von Ca^{2+} und Alanin . . .	56
6.3.	Calcium-tris-alaninato-Komplex	57
6.4.	Mögliche Calcium-Alaninato-Komplexe	59
6.5.	Entwicklung des pH-Wertes und der Calcium-Ionenkonzentration während einer Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von L- bzw. D-Alanin als Additiv	60
6.6.	SEM-Bilder von Calciumcarbonat, in Gegenwart von gezielt verunreinigten Aminosäuren	63
6.7.	Phasenverteilung des Calciumcarbonats, kristallisiert in Gegenwart von D- und L-Alanin	64
6.8.	Entwicklung des pH-Wertes während der Kristallisation von Calciumcarbonat nach der Cölfen-Methode in Gegenwart von L-Alanin	65
7.1.	Das (AA)(AMPS)-Polymer	70
7.2.	Zeitabhängige pH-Wert-Messungen während der Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart verschiedener (AA)(AMPS)-Polymere	72
7.3.	Molekülmodell eines hypothetischen linearen (AA)(AMPS)-Copolymers	74
7.4.	Produkte der Kristallisationen mit den Polymeren A, B und C.	76
7.5.	Produkte der Kristallisationen mit den Polymeren D und E	78
7.6.	Effiziente Inhibierung der Calciumcarbonat-Kristallisation durch $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ einer 1:1-Mischung der Polymere C1 und E1	80
7.7.	Adsorptionsenergien der (AA)(AMPS)-Polymere an die Wachstumskanten des Calcits	81
7.8.	Ergebnisse von Molecular Modelling-Studien der Adsorption der (AA)(AMPS)-Polymeren an Calcit	82
7.9.	Entwicklung der (1 0 4)-Fläche eines Calcit-Kristalls in Gegenwart einer 1,3fach übersättigten Calciumcarbonat-Lösung	83
7.10.	Vermessung der Höhe des Polymers an zwei verschiedenen Stellen einer Wachstumskante des Calcit-Kristalls	84
7.11.	(1 0 4)-Fläche eines Calcit-Kristalls in Gegenwart einer 1,3fach übersättigten Calciumcarbonat-Lösung mit (AA)(AMPS)-Polymeren	84
7.12.	(AA)(AMPS) als Ionenschwamm	88
8.1.	Darstellung der Molmassenverteilung eines typischen Polymers	92

8.2. Produkte der Kristallisation von Calciumcarbonat mit $10 \frac{\mu g}{ml}$ polydispersen bzw. annähernd monodispersen (AA)(AMPS)-Copolymer	94
8.3. Vollständige Inhibierung der Kristallisation von Calciumcarbonat durch Mischungen von Polymeren	95
8.4. AFM: Verfolgung des Verhaltens $10 \frac{ng}{ml}$ einer Mischung von poly- und monodispersen Polymer	96
8.5. SANS an Polymerlösungen in Gegenwart von Calcium-Ionen	98
8.6. Abdeckung eines 2nm großen $Ca_{70}(CO_3)_{70}$ Pränucleationskeims durch Polymere verschiedener Kettenlänge	99
9.1. Struktur der untersuchten Glycopolymere	102
9.2. Produkte der Kristallisation mit $10 \frac{\mu g}{ml}$ der Glycopolymere	104
9.3. Produkte der Kristallisation mit $1 \frac{mg}{ml}$ (MAA)(Gala) und Stärke	106
9.4. Daten des Molecular Modellings zu den in diesem Kapitel besprochenen Systemen	108
10.1. Struktur der NIPAM-Gruppe und der HPG-NIPAM-Polymere	112
10.2. Produkte in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ NIPAM-Polymers	114
10.3. Ergebnisse der QCM-Messungen	116
10.4. Zwei nicht flexible NIPAM-Systeme	118
10.5. Ergebnisse des Molecular Modellings	119
11.1. Übersicht zu den in diesem Kapitel verwendeten Additiven	122
11.2. Übersicht zu den Kristallisationsergebnissen (1)	124
11.3. Übersicht zu den Kristallisationsergebnissen (2)	125
11.4. FIB: Focused Ion Beam	126
12.1. Ergebnisse der Kristallisation mit $10 \frac{\mu g}{ml}$ PVAm	131
12.2. Ergebnisse der Kristallisation mit $1 \frac{mg}{ml}$ PVAm	132
12.3. Ergebnisse der Kristallisation mit $1 \frac{mg}{ml}$ PVAm 10.000 bei 4°C	133
12.4. Ergebnisse des Adsorptions-Simulationen von PVAm an Calcit	134
12.5. Die (1 0 l)-Flächen des Calcits	136
13.1. Schema zur Synthese des NIPAM-SAMs	142

Teil I.

Einleitung

1. Keimbildung

Geboren zu werden ist nur das eine,
lebendig zu werden etwas ganz
anderes.

Anke Maggauer-Kirsche

1.1. Die Entstehung eines Kristalls - Keimbildung

Ist eine Phase A bezüglich einer oder mehrerer Komponenten übersättigt, d.h. nicht im Gleichgewicht, wird es – je nach kinetischer Hemmung des Prozesses – früher oder später zur Phasenseparation und damit zur Ausbildung neuer Grenzflächen kommen. Bedingung hierfür ist, dass das chemische Potential der Phase A (μ_1) vor der Phasenseparation höher als die Summe der chemischen Potentiale der Phasen nach Separation (μ_2) ist.

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 < 0 \quad (1.1)$$

Wenn eine Lösung bezüglich eines gelösten Stoffes, z.B. Calciumcarbonat, übersättigt ist, kommt es zur Kristallisation von Calciumcarbonat. Dabei tritt Kristallwachstum in den allermeisten Fällen nicht sofort mit Erreichen der Übersättigung ein. Häufig ist ein Vielfaches der theoretischen Übersättigung notwendig, um kinetische Hemmung, Grenzflächenbildungsarbeit etc. zu überwinden.

In der Literatur existieren verschiedene Definitionen der Übersättigung, die je nach Anwendungsbereich sinnvoll sind. Zum einen die *einfache Übersättigung*, Δc

$$\Delta c = c - c_0 \quad (1.2)$$

und zum anderen die *relativen Übersättigungen* S und σ :

$$S = \frac{c}{c_0} \quad (1.3)$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c_0} \quad (1.4)$$

$$= S - 1 \quad (1.5)$$

Hierbei ist c_0 die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Stoffes in einer gesättigten Lösung. Einen sehr einfachen Zusammenhang bildet das Löslichkeitsprodukt eines Stoffes mit der Aktivität seiner gelösten Ionen (a): Wird ein bestimmter Wert bei definierten Bedingungen überschritten, wird die Kristallisation eingeleitet:

$$a_{Kationen}^x \cdot a_{Anionen}^y \geq K_L \quad (1.6)$$

1.1.1. Homogene Keimbildung

Die Keimbildung ist ein statistischer Prozess, bei dem es zufällig zur Zusammenlagerung mehrerer Ionen zu einem *Keim* kommt, wenn die Lösung übersättigt ist. Dieser Prozess ist zunächst endergon, da Oberflächenarbeit geleistet werden muss.

Die Energie eines solchen Keimes setzt sich aus zwei Termen zusammen: Zum einen der oben erwähnten Oberflächenarbeit bzw. Oberflächenenergie ΔG_O , die immer positiv, also destabilisierend ist. Zum anderen die Volumenenergie ΔG_V , die immer negativ, also stabilisierend ist. Ist ein Keim sehr klein, dominiert die Oberflächenenergie, ist der Keim instabil und löst sich wieder auf. Ist der Keim größer, sodass die mit r^3 skalierende Volumenenergie dominiert, ist der Keim stabil und wird weiter wachsen:

$$\Delta G = \Delta G_O + \Delta G_V \quad (1.7)$$

$$= 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (1.8)$$

Mit γ : Grenzflächenspannung und ΔG_V : Änderung der Freien Energie pro Volumeneinheit des wachsenden Kristalls (in übersättigten Lösungen gilt $\Delta G_V < 0$). Abbildung 1.1 zeigt die Gesamt-, Oberflächen- und Volumenenergie in Abhängigkeit vom Keimradius.

Aus dieser Gleichung lässt sich nun der Radius eines Keims berechnen, der durch die Volumenenergie stabilisiert wird. Hierzu muss die Gesamtenergie nach dem Radius ab-

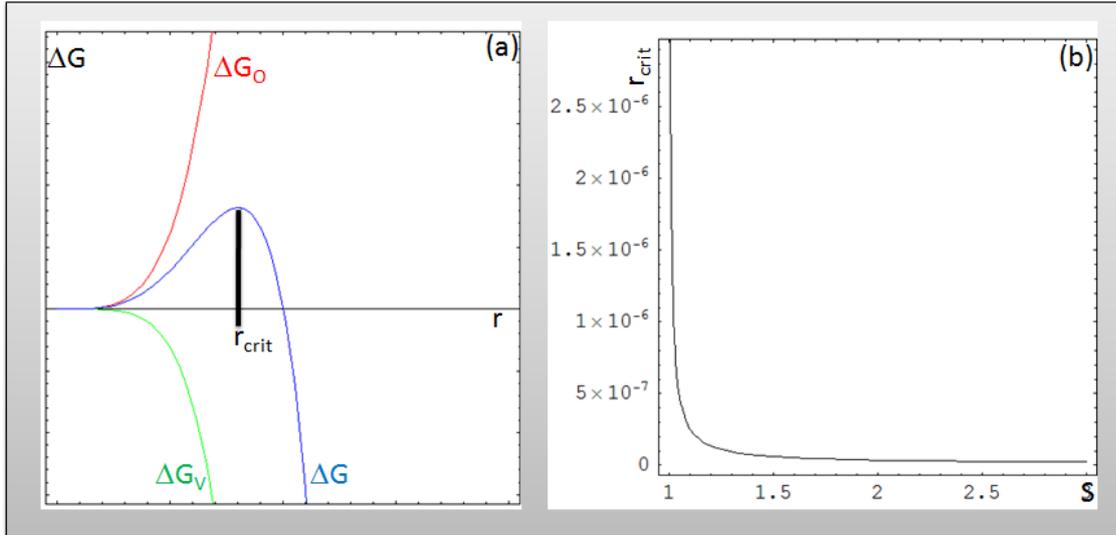


Abbildung 1.1.: Keimbildung und kritischer Keimradius. (a) Auftragung der Gesamt- (ΔG), Oberflächen- (ΔG_O) und Volumenenergie (ΔG_V) gegen den Keimradius; (b) Auftragung des kritischen Keimradius gegen die Übersättigung.

geleitet und gleich null gesetzt werden:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r\gamma + 4\pi r^2 \Delta G_V \quad (1.9)$$

$$\stackrel{!}{=} 0 \quad (1.10)$$

$$r_{crit} = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (1.11)$$

Für die kritische Keimbildungsarbeit, also diejenige Arbeit, die bis zum Erreichen der kritischen Keimgröße verrichtet werden muss, gilt:

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_{nu})^2} \quad (1.12)$$

$$= \frac{4\pi}{3} \gamma r_{crit}^2 \quad (1.13)$$

Weiterhin ist für den Prozess der homogenen Keimbildung die Gibbs-Thomson-Gleichung von Bedeutung, die die Übersättigung S mit der Grenzflächenspannung und dem Keimradius verknüpft:

$$\ln S = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T r} \quad (1.14)$$

Mit Ω : Volumen eines Moleküls bzw. einer Baueinheit des Kristalls, k_B : Boltzmannkonstante, T : Temperatur und r : Keimradius. Hieraus lassen sich nun wieder zwei Ausdrücke ableiten, die den kritischen Keimradius und die kritische Keimbildungsarbeit mit der Grenzflächenspannung und der Übersättigung in Verbindung bringt:

$$r_{crit} = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T \ln S} \quad (1.15)$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma^3 \Omega^2}{(k_B T \ln S)^2} \quad (1.16)$$

Nimmt man für die Grenzflächenspannung von Calcit zu Wasser den Wert $0,12 \frac{J}{m}$ an, für das Volumen einer $CaCO_3$ -Einheit $4,25 \cdot 10^{-28} m^3$ (aus den kristallographischen Daten), erhält man im Bereich von $1 \leq S \leq 10$ den in Abbildung 1.1(b) gezeigten Verlauf des kritischen Keimradius gegen die Übersättigung.

Eine weitere wichtige Größe bei der Betrachtung der Keimbildung ist die Keimbildungsrate J , sie hat die Form einer Arrhenius-Gleichung:

$$J = A \cdot S \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (1.17)$$

Mit A : Kinetischer Parameter.

1.1.2. Heterogene Keimbildung

Homogene Keimbildung findet in der Realität nur näherungsweise, niemals aber im wahren Sinne statt: Immer existieren Grenzflächen des Keims, zumindest zum Lösungsmittel, das aber in Näherung vernachlässigt werden kann. Existieren weitere Grenzflächen, z.B. zu einem umgebenden Gefäß, wird die Keimbildung dort stattfinden. Aufgrund der bereits existierenden Grenzfläche wird die Grenzflächenarbeit und die kritische Keimbildungsarbeit und damit auch die Aktivierungsbarriere für die Keimbildung geringer.

Allerdings ist die mathematische Beschreibung der heterogenen Keimbildung sehr viel komplexer als die der homogenen Keimbildung, da die Geometrie der schon vorhandenen Fremdgrenzfläche mit einbezogen werden muss, was die exakte analytische Behandlung sehr erschwert. In der Regel bedient man sich empirischer Gleichungen, um Größen wie die Keimbildungsrate im heterogenen Fall abschätzen zu können.

Ein Beispiel für die Komplexität analytischer Ausdrücke für die heterogene Keimbildung soll der Fall einer perfekt planaren Oberfläche sein. Die Keimbildungsrate wird nun

beschrieben durch

$$J = 4\pi a R_S^2 N_0 \phi' \sqrt{\phi} \cdot A \cdot S \times \exp\left(-\phi \left[\frac{B}{\ln S}\right]^2\right) \quad (1.18)$$

$$B = \sqrt{\frac{16\pi}{3}} \left(\frac{\gamma}{k_B T}\right)^{\frac{2}{3}} \Omega \quad (1.19)$$

1.1.3. Induktionsperiode

Wie eben diskutiert, hängt die Keimbildungsrate J von der Übersättigung S der Lösung ab. Bevor es allerdings in einer übersättigten Lösung zur Kristallisation kommt, verstreicht eine gewisse Zeit, die nicht willkürlich ist, sondern für jedes System eine Kennzahl darstellt: Die Induktionsperiode τ . Sie ist ein Maß für die Fähigkeit des Systems, im metastabilen Zustand zu verbleiben.

Die Induktionsperiode τ setzt sich aus zwei Phasen zusammen: Zunächst die Zeitdauer, bis sich mindestens ein stabiler (kritischer oder überkritischer) Keim gebildet hat: τ_K . Anschließend die Zeit, die verstreichen muss, bis dieser Keim zu einer detektierbaren Größe herangewachsen ist, τ_W .

Es gibt zwei Mechanismen, nach denen diese beiden Stufen ablaufen können:

Mononuclearer Mechanismus. In der Lösung bildet sich ein stabiler Keim, der heranwächst. Nach beendetem Wachstum kann sich ein zweiter Keim bilden. Die Induktionsperiode dieses Mechanismus wird mit τ_{MN} bezeichnet.

Polynuclearer Mechanismus. Nachdem sich der erste stabile Keim gebildet hat und wächst, bilden sich schon weitere Keime: τ_{PN} .

Die Gesamtinduktionsperiode setzt sich aus den Beiträgen beider Mechanismen zusammen und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\tau = \tau_{MN} + \tau_{PN} \quad (1.20)$$

$$= \frac{1}{JV} + \left[\frac{q \cdot y}{c_g J R^3}\right]^{\frac{1}{q}} \quad (1.21)$$

Mit J : Keimbildungsrate, V : Volumen der Mutterphase, y : Kleinstmöglich detektierbare Kristallgröße, c_g : Formfaktor, R : Wachstumsrate. Kann ein System rein Mono- bzw.

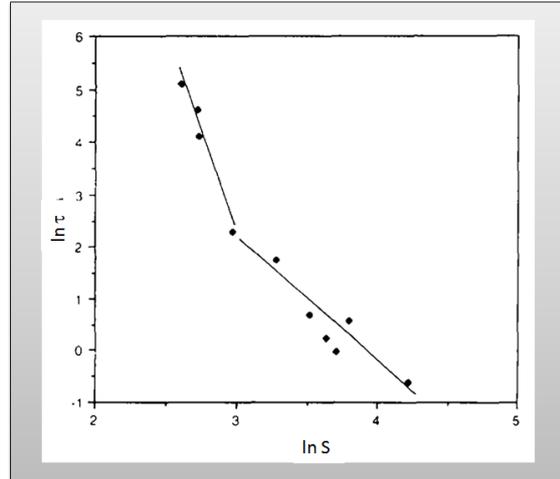


Abbildung 1.2.: Induktionsperiode während der Kristallisation von Vaterit, ausgehend von verschiedenen Übersättigungen. Verändert übernommen aus der Arbeit von Gomez-Morales et al.^[1]

Polynuclear beschrieben werden, ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\tau = \tau_{MN} = \frac{1}{J_0 V S} + \exp \left[\frac{B}{(\ln S)^2} \right] \quad (1.22)$$

$$\tau = \tau_{PN} = \left[\frac{q \cdot y}{c_g J_0 A^{q-1}} \right]^{\frac{1}{q}} [S(S-1)^{q-1}]^{-\frac{1}{q}} \exp \left[\frac{B}{4(\ln S)^2} \right] \quad (1.23)$$

$$(1.24)$$

1.2. Experimentelle Befunde zur Keimbildung

Aufgrund der geringen Größe von Kristallkeimen ist die experimentelle Untersuchung sehr komplex. Frühe Arbeiten zur Keimbildung beschäftigten sich hauptsächlich mit verdampften Metallen, die in einem Massenspektrometer abgekühlt wurden und die Masse der dabei entstandenen Keime gemessen wurde. Ein Beispiel ist die Untersuchung von Mühlbach et al.^[2] zu magischen Atomzahlen bei Bleiclustern und -keimen.

Eine frühe Arbeit zu ionischen Verbindungen ist die von Martin^[3]. Hier wurden Spezies bei der Kristallisation von Natriumchlorid untersucht.

Eine für die Biomineralisation herausragende Arbeit in diesem Themenbereich ist die Untersuchung von Posner^[4] zur Bildung von Clustern in noch amorphem Calciumphosphat in den Anfangsstadien der Knochenbildung. Diese Cluster zeigen bereits die Nahordnung

des späteren Hydroxyapatits, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Heute haben sich die Methoden zur Untersuchung früher Kristallisationsstadien im Sinne von Keimen in Lösungen bzw. Clustern in amorphen Substanzen stark verändert: Kürzlich erschien eine aufsehen erregende Studie zur Existenz von 2nm großen Prä-nucleationskeimen in Lösungen von Calciumcarbonat.^[5,6]

Weitere aufschlussreiche Ergebnisse zum Calciumcarbonat stammen von Addadi et al.^[7-9] Sie untersuchte amorphes Calciumcarbonat aus verschiedenen biologischen Quellen per EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) und konnte dabei zeigen, dass das amorphe Calciumcarbonat bereits die Nahordnung des später mineralisierenden Polymorphes des Calciumcarbonats besitzt. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zur Ostwald'schen Stufenregel, allerdings häufen sich diese Beobachtungen und stellen die Gültigkeit dieser Regel für die Mineralisation von Calciumcarbonat – zumindest unter bestimmten Bedingungen – in Frage.

Auch zu den *Posner's Clustern*, wie die oben beschriebenen Apatit-artigen Cluster im amorphen Calciumphosphat inzwischen genannt werden, gibt es neuere Erkenntnisse, größtenteils sind diese theoretischer Natur und untersuchen die Cluster mittels *ab initio*-Verfahren, wie z.B. die Arbeit von Kanzaki et al.^[10]

1.3. Beeinflussung der Keimbildung

Fremdstoffe, die in einer übersättigten Lösung vorhanden sind, können verschiedene Funktionen übernehmen:

1. Additive (vor allem Polyelektrolyten) können als *Ionenschwamm* fungieren, d.h. die Kat- oder Anionen aus der Lösung koordinativ binden. Dies kann eine faktische Untersättigung der Lösung sein, wenn sehr große Mengen von Ionen durch diese Komplexierung maskiert sind, die Keimbildung würde also gehindert. Sind die Ionen so gebunden, dass sie für das Gegenion noch erreichbar sind, kann das Gegenteil der Fall sein: Es kommt zu einer sehr großen lokale Übersättigung und damit eine Förderung der Keimbildung.
2. Ist ein Keim gebildet, können Additive auf die Oberfläche adsorbiert werden. Wieder gibt es die Möglichkeit, dass durch vollständige Einhüllung des Keims durch die Additive ein weiteres Wachstum unterbunden wird, da keine Ionen angelagert werden können. Ist die Bedeckung allerdings nicht vollständig und bieten die adsorbierten Additive eine passende Potentiallandschaft (z.B. elektrostatisch), kann der Antransport von Ionen und somit das Wachstum sogar gefördert werden.

3. Physikalisch gesehen können die Additive auch die Grenzflächenspannung γ zwischen Keim und umgebender Lösung beeinflussen und sich somit auch auf die Keimbildungsbarriere und Keimbildungsarbeit auswirken.

2. Kristallisation und Kristallwachstum

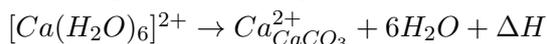
Das Gras wächst nicht schneller, wenn man dran zieht.

Afrikanisches Sprichwort

2.1. Grundlegende Mechanismen des Kristallwachstums

Das Wachstum eines Kristalls kommt durch den Antransport und den Einbau von Baueinheiten (Ionen oder Molekülen) aus der Umgebung in den Kristall zustande. Auf mikroskopischer Ebene lässt sich dieser Mechanismus in vier Teilschritte unterteilen:

1. Transport von Baueinheiten aus der umgebenden Lösung zur Oberfläche des wachsenden Kristalls (Volumendiffusion) und anschließende Adsorption auf der Kristallfläche
2. Wanderung der Baueinheit auf der Oberfläche bis zu einer Wachstumsstufe, Adsorption an der Stufe
3. Wanderung entlang der Stufe bis zu einer Ecke, Adsorption an der Ecke
4. Abtransport der Adsorptionswärme und von Lösungsmittelmolekülen, z.B.



2.1.1. Klassische Kristallwachstumstheorien

Es existieren zwei große klassische Theorien zum Kristallwachstum. Beide beruhen auf der Überlegung, dass die Adsorption von Baueinheiten an einen wachsenden Kristall umso wahrscheinlicher ist und umso mehr Energie bringt, je mehr Nachbarn die neue Baueinheit hat:

Ein direkter Nachbar. Die Adsorption einer Baueinheit auf eine perfekt flache Oberfläche kann sogar mehr Energie kosten als bringen, da hier der Beitrag der aufzubringenden Grenzflächenarbeit sehr hoch ist.

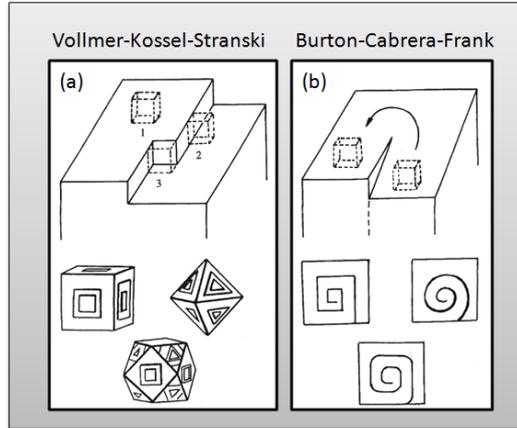


Abbildung 2.1.: Illustrationen zu den klassischen Kristallwachstumstheorien von (a) Volmer, Kossel und Stranski sowie (b) von Burton, Cabrera und Frank.

Zwei direkte Nachbarn. Die Adsorption an eine Kante ist schon günstiger. Die Adsorptionsenergie ist höher und die aufzubringende Grenzflächenarbeit geringer.

Drei direkte Nachbarn. Findet die Baueinheit eine Ecke, so hat sie drei direkte Nachbarn. Das Verhältnis von Adsorptionsenergie zu Grenzflächenarbeit ist nur noch im Fall der Adsorption in eine Lücke einer Kante günstiger, diesen Fall gibt es aber fast nicht, da während des Wachstumsprozesses ein kontinuierliches Wachstum der Kanten angenommen werden kann.

Eine der beiden Theorien, die sogenannte **VKS-Theorie**, stammt von Volmer, Kossel und Stranski.^[11,12] Sie beruht auf der Annahme perfekt glatter Kristallflächen, die durch Oberflächenaufrauung (siehe nächster Abschnitt) Wachstumskanten haben, an denen das Wachstum stattfinden kann. Ein Schema dazu ist in Abbildung 2.1(a) gezeigt.

Die zweite Theorie, die **BCF-Theorie** stammt vom Burton, Cabrera und Frank.^[13] In dieser Theorie sind nicht Aufrauungseffekte im Sinne der Oberflächenentropie oder der kinetischen Aufrauung die Quelle von Wachstumsstufen, sondern Schraubenversetzungen, die während früher Stadien des Kristallwachstums durch Kristallbaufehler entstehen und sich während des Wachstums erhalten. In Abbildung 2.1(b) ist ein Schema dazu gezeigt. Beide Theorien haben ihre Existenzberechtigung, da beide Wachstumsmechanismen bereits für verschiedene Verbindungen nachgewiesen wurden. Zum Beispiel können beide Mechanismen beim Wachstum von Calcit auftreten, abhängig von der Übersättigung der umgebenden Lösung. Gezeigt wurde das durch sehr schöne AFM-Untersuchungen von Teng et al.^[14] (Abbildung 2.3).

2.1.2. Oberflächen-Aufrauung

Damit es zu dem oben beschriebenen Wachstumsmechanismus kommen kann, muss es auf einem Kristall Wachstumsstufen und -ecken geben, der Kristall darf nicht perfekt glatt sein. Wenn keine Schraubenversetzungen vorhanden sind, muss es andere Quellen dafür geben. Eine der ersten Computersimulation zur Aufrauung einer Kristalloberfläche stammt von Gilmer et al.^[15] Es gibt zwei Mechanismen, die diese Oberflächen-Aufrauung (englisch *surface roughing*) bewirken:

Thermodynamische Aufrauung. Einen guten Überblick zur thermodynamischen Aufrauung (englisch *surface roughening*) gibt der Artikel von Angheluta et al.^[16] Physikalisch wird dieses Phänomen durch das *lattice gas*-Modell beschrieben: Die Ordnung der Baueinheiten im Kristall und in dem umgebenden nicht-kristallinen Reservoir wird als gleich angesehen, allerdings ist die Wechselwirkung zwischen den Teilchen im Reservoir deutlich kleiner als im Kristall. Man kann eine Temperatur angeben, T_R , ab der eine theoretisch perfekt glatte Fläche eines Kristalls aufzurauen beginnt.

Neben diesem Phänomen spielt auch die Oberflächenentropie, α , eine wichtige Rolle. Wie auch in Volumenphasen, ist die Entropie der Oberfläche bestrebt, ein Maximum zu erreichen. Die Oberflächenentropie ist wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{4\omega}{k_B T} \quad (2.1)$$

Mit ω : Erhöhung der Energie einer Stufe durch die Bildung einer Kante.

Kinetische Aufrauung. Sie hängt von der Übersättigung der Lösung ab. Sie beschreibt die Tatsache, dass es, je höher die Übersättigung ist, umso weniger zum vollständigen Wachstum von Kristallflächen kommt und damit die Ausbildung perfekt glatter Kristallflächen verhindert wird. Die Übersättigung, ab der es zum kinetischen Aufrauen der Kristallflächen kommt wird mit σ_{KA} bezeichnet und hängt von der Energie pro adsorbierter Baueinheit γ_f ab:

$$\sigma_{KA} = 2\pi\gamma_f^2 \quad (2.2)$$

2.1.3. Schraubenversetzungen

Schraubenversetzungen (englisch *screw dislocations*) können beim Kristallwachstum durch Kristallbaufehler entstehen. Entweder durch Einbau von Fremdstoffen, die wegen Ihrer Größe und/oder Ladung nicht perfekt in das Wirtsgitter passen oder durch statistische Effekte. Ein Schema ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

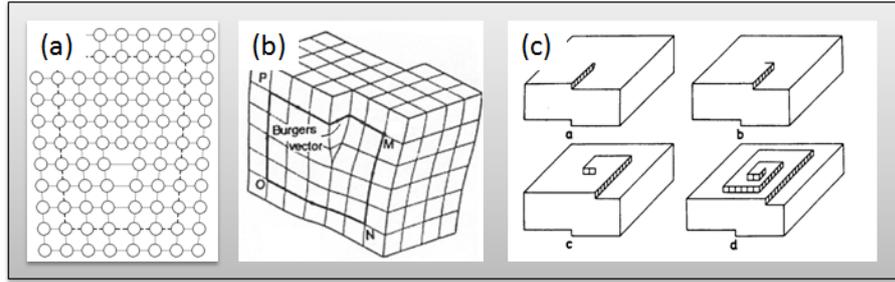


Abbildung 2.2.: Entstehung und Wachstum von Schraubenversetzungen. (a) Zweidimensionale Darstellung zur Entstehung von Schraubenversetzungen, (b) dreidimensionale Darstellung einer Schraubenversetzung und (c) Wachstum einer Schraubenversetzung nach der BCF-Theorie.

2.1.4. Wachstum rauher Flächen

Das Wachstum eines Kristalls kann als dynamisches Gleichgewicht zwischen einem Fluss von Baueinheiten aus der Lösung zum Kristall (J^+) und einem Fluss vom Kristall in die Lösung (J^-) aufgefasst werden. Die Nettowachstumsrate ergibt sich dann aus der Differenz zwischen An- und Abtransport:

$$J^+ = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta\phi_I}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

$$J^- = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta\phi_I + \Delta\phi}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

$$J = J^+ - J^- \quad (2.5)$$

$$= \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta\phi_I}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left[-\frac{\Delta\phi}{k_B T}\right]\right) \quad (2.6)$$

Mit h : Planck-Konstante, $\Delta\phi$: Differenz der freien Energie zwischen einer Baueinheit im Feststoff und in Lösung und $\Delta\phi_I$: Aktivierungsenergie für den Übergang von Lösung in den Feststoff.

2.1.5. Wachstum realer Kristalle

Ein realer Kristall wird bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts niemals perfekt atomar glatte Flächen aufweisen. Grund dafür sind die beiden Aufrauungsmechanismen und die Oberflächenentropie. Außerdem gibt es durch Kristallbaufehler immer Schraubenversetzungen, die in der klassischen Kristallwachstumstheorie von Burton, Cabrera und Frank eine zentrale Rolle spielen. Siehe Abbildung 2.3.

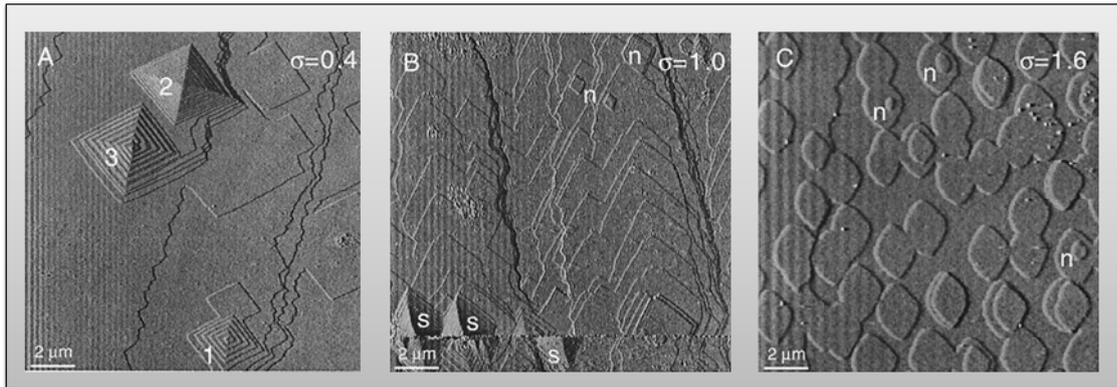


Abbildung 2.3.: AFM-Abbildung der (1 0 4)-Fläche eines Calcit-Kristalls in einer Fluidzelle, umgeben von einer Calciumcarbonat-Lösung. (a) Geringe Übersättigung, $\sigma=0,4$. Man erkennt typische Wachstumsspiralen des Calcits (Ziffern 1-3); (b) Mittlere Übersättigung, $\sigma=1,0$. Gleichzeitiges Spiralwachstum (s) und 2D-Keimbildung (n); (c) Hohe Übersättigung, $\sigma=1,6$. 2D-Keimbildung auf der Kristallfläche (gekennzeichnet durch n). Bildausschnitt jeweils ca. $15 \times 15 \text{ nm}^2$. Übernommen aus Teng et al. [14]

2.2. Beeinflussung des Kristallwachstums

Das Kristallwachstum kann auf ganz unterschiedliche Weise von Additiven beeinflusst werden. Die Wirkung kann man in zwei weitere Klassen unterteilen: (1) Verlangsamung bzw. Inhibierung des Kristallwachstums und (2) Förderung des Kristallwachstums, wobei der Fall (1) in der Regel häufiger auftritt als (2). Mechanistisch kann Fall (1) noch in zwei weitere Punkte unterteilt werden: Die Adsorption von Fremdstoffen an die Wachstumskanten und -ecken eines Kristalls, beschrieben durch das Kubota-Mullin-Modell und die Adsorption auf die Flächen des Kristalls nach dem Cabrera-Vermilyea-Modell. Eine sehr gute Übersicht hierzu gibt der Jahrgang 32 (1996), Ausgabe 1-3 der Zeitschrift *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* und das hervorragende Buch von Sangwal. [17]

Man kann einen sogenannten Effektivitätsfaktor für Additive, α , definieren:

$$\alpha = \left(\frac{\gamma_l a}{k_B T x_0} \right) \frac{1}{\sigma} \quad (2.7)$$

Mit x_0 : Durchschnittlicher Abstand zwischen zwei Adsorptionsstellen, a : Zahl der Stufen, γ_l : Freie Kantenenergie und σ : Übersättigung. Interessant dabei ist vor allem, dass die Effektivität von Additiven antiproportional zur Übersättigung der Lösung ist. Je höher

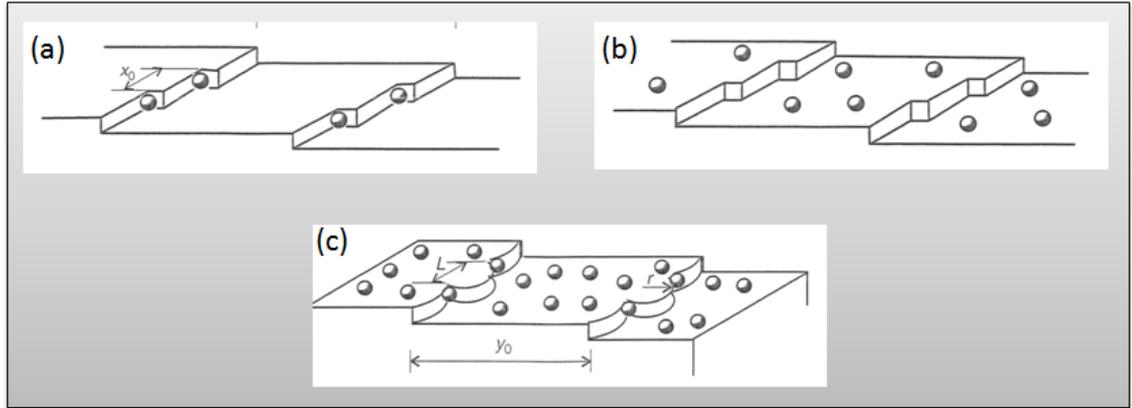


Abbildung 2.4.: Adsorption von Fremdstoffen auf einen wachsenden Kristall. (a) Kubota-Mullin-Modell, (b) Cabrera-Vermilyea-Modell und (c) Krümmung von Wachstumskanten durch die Adsorption von Fremdstoffen. Abbildung verändert übernommen aus Sangwal.^[17]

die Übersättigung, also das Bestreben zur Keimbildung und auch höheren Kristallwachstumsraten ist, desto ineffektiver werden Additive.

2.2.1. Kubota-Mullin-Modell: Die Adsorption von Fremdstoffen an Wachstumsstufen und -ecken

Das Kubota-Mullin-Modell beschreibt die Adsorption von Additiven an Wachstumsstufen und -ecken von Kristallen (Abbildung 2.4(a)). Diese Blockade führt bei weiterem Wachstum des Kristalls zu einer Krümmung der Wachstumsstufen, wie in Abbildung 2.4(c) zu sehen ist.

Die Relation der Wachstumsgeschwindigkeit einer Stufe, v , zur Wachstumsgeschwindigkeit einer nicht blockierten Stufe, v_0 , hat die Form einer Langmuir-Isotherme und lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha \left(\frac{Kc_i}{1 + Kc_i} \right) \quad (2.8)$$

Mit c_i : Additivkonzentration und K : Langmuir-Konstante.

2.2.2. Cabrera-Vermilyea-Modell: Adsorption von Fremdstoffen an Kristallflächen

Sind die Additivmoleküle bzw. -ionen an den Kanten und Ecken sehr fest gebunden, auf den Flächen aber eher locker, besitzen sie an den Kanten kaum, auf den Flächen aber eine

hohe Mobilität. Dieses Verhalten wird durch das Cabrera-Vermilyea-Modell beschrieben:

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \frac{r_{2D,crit}\sqrt{\theta_s}}{\lambda} \quad (2.9)$$

Mit $r_{2D,crit}$: Kritischer Radius eines 2D-Keims auf einer Kristalloberfläche, θ_s : Bruchteil der Oberfläche, die durch Additivmoleküle belegt ist und λ : Mittlerer Abstand zwischen zwei adsorbierten Additivmolekülen.

2.2.3. Förderung des Kristallwachstums durch Fremdstoffe

Additive können das Wachstum nicht nur blockieren, sondern auch fördern. Allerdings tritt dieses Verhalten eher selten auf. Es gibt drei Mechanismen, nach denen dies stattfinden kann:

1. *Kinetischer Effekt*: Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Kanten werden herabgesetzt, wodurch es pro Zeiteinheit mehr aktive Wachstumskanten und damit eine höhere Gesamtwachstumsrate gibt.
2. *Thermodynamischer Effekt*: Durch bereits adsorbierte Fremdstoff-Moleküle bzw. -Ionen wird die Oberflächenenergie herabgesetzt und somit die Aktivierungsbarriere für die Integration von Baueinheiten in den Kristall verringert.
3. Additivmoleküle und -ionen, die nach dem Cabrera-Vermilyea-Modell auf eine Kristallfläche adsorbiert sind, können sich dort zu Clustern zusammenschließen und so als zusätzliche Stufen für das Wachstum fungieren.

2.2.4. Kristallwachstum und Morphologie

Die Form eines Kristalls ist immer durch seine am langsamsten wachsenden Flächen bestimmt. Alle anderen Flächen verschwinden während des Wachstumsvorgangs meist vollständig oder bilden nur einen geringen Flächenanteil am endgültigen Kristall. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Im Fall (a) wachsen die Flächen der $\{1\ 0\ 0\}$ -Schaar am langsamsten, d.h. sie sind die stabilsten Flächen des Kristalls und dominieren daher die Morphologie des Kristalls. Werden die Oktaederflächen, also die $\{1\ 1\ 1\}$ -Flächenschaar stabilisiert und damit die Wachstumsgeschwindigkeit herabgesetzt, werden diese Flächen, je nach Ausmaß der Stabilisierung auch exprimiert (Fall (b) und (c): Der Kuboktaeder). In Fall (d) ist das andere Extrem gezeigt: Hier werden die Oktaederflächen so stark stabilisiert, dass sie stabiler sind als die Würfelflächen, der daraus resultierende Kristall ist ein perfektes Oktaeder.

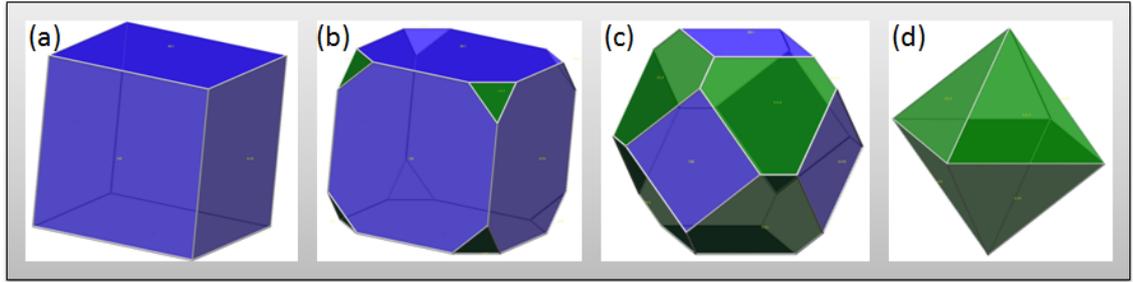


Abbildung 2.5.: Allmählicher Übergang eines kubischen Kristalls (a) über eine kuboktaedrische Morphologie (b) und (c) bis hin zum perfekten Oktaeder (d).

Ein prominentes Beispiel für dieses Verhalten zeigt sich bei der Kristallisation von Natriumchlorid. In Abwesenheit von Fremstoffen erhält man die allgemein bekannten würfelförmigen Kristalle, begrenzt durch die $\{1\ 0\ 0\}$ -Flächenschaar. Setzt man dieser Lösung allerdings Harnstoff hinzu, wird dieser an die Oktaederflächen, also die $\{1\ 1\ 1\}$ -Flächenschaar adsorbiert und verlangsamt das Wachstum dieser Flächen. Das Ergebnis sind oktaedrische Natriumchlorid-Kristalle.

Die Begriffe Wachstumsgeschwindigkeit einer Kristallfläche und deren Stabilität sind einander antiproportional: Je geringer die Stabilität einer Kristallfläche ist, desto schneller wird sie wachsen und umgekehrt. Außerdem zeigt es sich, dass Kristalle generell dazu neigen, durch niedrig indizierte Flächen begrenzt zu sein.

2.3. Vorhersage von Kristallmorphologien

Es existieren mehrere Modelle zur Vorhersage von Kristallmorphologien aus deren atomarer Kristallstruktur. Die zugrunde liegenden Modelle sind sehr einfach:

BFDH. Benannt ist diese Methode nach den Anfangsbuchstaben Ihrer Entwickler: Bravais, Friedel, Donnay und Harker. Es wird generell bei allen Kristallen beobachtet, dass sie durch niedrig indizierte Flächen begrenzt werden. Man wird zum Beispiel viele Kristalle finden, die durch $(1\ 1\ 1)$ -Flächen (den Oktaederflächen) begrenzt sind, aber kaum Beispiele für z.B. eine $(23\ 72\ 11)$ -Fläche. Bravais^[18] und Friedel^[19] beobachteten, dass die Distanz zwischen Kristallzentrum und Flächenmittelpunkt, D , reziprok zum Gitterabstand der entsprechenden Fläche, d , ist:

$$D \sim \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2.10)$$

Wobei der Gitterabstand, d_{hkl} , mit Hilfe der Miller-Indizes in Abhängigkeit von der Kristallsymmetrie recht leicht berechnet werden kann (siehe Vainsthein^[20], Seite 219ff.).

Donnay und Harker^[21] erweiterten das Konzept dahingehend, dass sie Regeln einführten, die die Kristallsymmetrie bei der Auswahl geeigneter Flächen nicht unberücksichtigt lassen.

Die Ergebnisse der BFDH-Methode sind für einfache ionische Kristalle durchaus sehr brauchbar und beschreiben oft die reale Gleichgewichtsmorphologie sehr exakt.

Growth Morphology. Die *Growth Morphology*-Methode bezieht in die Vorhersage die Energien des Systems mit ein. Es wird sozusagen die Adsorptionsenergie einer Kristalllage auf eine vorhandene Kristallfläche berechnet, die sogenannte Anfügungs- oder Attachment-Energie, E_A . Sie berechnet sich aus der Energie des Volumenkrystals, E_K , und der Energie der isolierten Kristalllage E_{iso} :

$$E_A = E_K - E_{iso} \quad (2.11)$$

Da nicht alle möglichen Flächen berechnet werden können – ihre Zahl ist theoretisch unendlich – kann mit Hilfe der Beobachtung, dass hauptsächlich niedrig indizierte Flächen eine Rolle spielen, eine Vorauswahl getroffen werden.

Bereits 1901 hat Wulff einen Zusammenhang zwischen der Kristallzentrum-Flächenmittelpunkts-Distanz, D , und der Attachment-Energie E_A , hergeleitet, die sogenannte Wulff-Konstruktion (Abbildung 2.6). Begrenzende Flächen werden natürlich diejenigen sein, die die geringste Attachment-Energie besitzen, da sie am langsamsten wachsen. Daher ist es möglich, aus den berechneten E_A -Werten eine Kristallmorphologie vorher zu sagen.

Equilibrium Morphology. Die *Equilibrium Morphology*-Methode beruht auf der Aussage, dass die Oberflächenenergie der begrenzenden Flächen minimal sein soll. Diese Aussage ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass schnell wachsende Flächen (also jene mit hoher Oberflächenenergie) während des Wachstums verschwinden und langsam wachsenden Flächen (diejenigen mit geringer Oberflächenenergie) die spätere Morphologie des Kristall bestimmen werden.

Die Berechnung der Oberflächenenergie erfolgt bei gegebener Temperatur nach Gibbs.^[23] Aus den errechneten Oberflächenenergien kann dann per Wulff-Konstruktion die Morphologie des Kristalls hergeleitet werden.

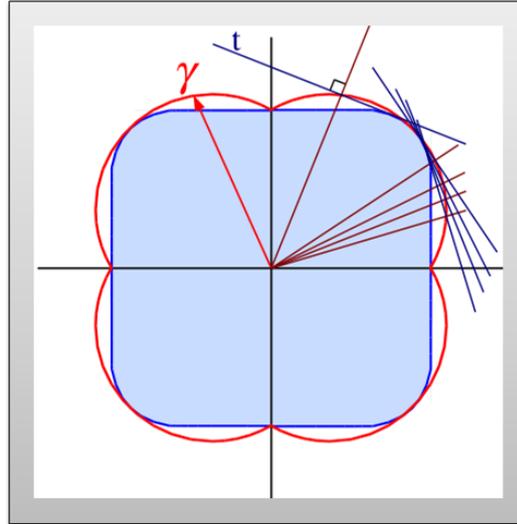


Abbildung 2.6.: Wulff-Konstruktion.^[22] In blau ist der wachsende Kristall gezeigt. Die rote Kurve gibt die anisotrope Oberflächenenergie des Kristalls wieder. Im Gleichgewicht werden diejenigen Flächen den Kristall begrenzen, die die geringste Oberflächenenergie besitzen.

Auch atomare Simulationen von Kristallwachstum sind in neuester Zeit publiziert worden. An dieser Stelle seien als Beispiel die Arbeiten von Piana et al. erwähnt.^[24,25]

3. Calciumcarbonat

Kappen, Kleider und Kalk verdecken
manchen Schalk.

Deutsches Sprichwort

Calciumcarbonat, CaCO_3 , ist eines der häufigsten gesteinsbildenden Mineralien der Erde und findet sich zum Beispiel in Form von Marmor und marinen Sedimenten, aber auch als Calciummagnesiumcarbonat, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, dem Dolomit. Neben der geochemischen Bedeutung des Minerals ist seine herausragende Verbreitung als Biomineral hervorzuheben (siehe Kapitel 4).

3.1. Polymorphie

Polymorphie bezeichnet die Fähigkeit eines Feststoffes bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung unterschiedliche kristalline Strukturen anzunehmen. Eines der ersten Beispiele für die Beobachtung von Polymorphie ist der Schwefel. Dieser Fall wird schon von Wilhelm Ostwald wie folgt beschrieben:

Die Bedingungen, unter welchen polymorphe Formen entstehen, sind noch zum großen Teile unbekannt. [...] Derselbe [Schwefel] krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in rhombischen Formen, bei höheren Temperaturen dagegen monosymmetrisch. Aller monosymmetrischer Schwefel, welchen man bei niederen Temperaturen aufbewahrt, geht in rhombischen über; aller rhombische, den man auf höhere Temperaturen bringt, verwandelt sich in monosymmetrischen.

[...] Ähnliche Beispiele von Stoffen mit einer stabilen und einer unbeständigen Form sind in der Chemie sehr zahlreich; letztere erhält man meist durch schnelles Abkühlen der geschmolzenen Stoffe. Ihr Schmelzpunkt liegt stets niedriger, als der der beständigeren Form.

[...] Es ist hierbei zu beachten, dass die Unbeständigkeit nur in Bezug auf die Umwandlungsfähigkeit in die andere Form zu verstehen ist. Its diese Um-

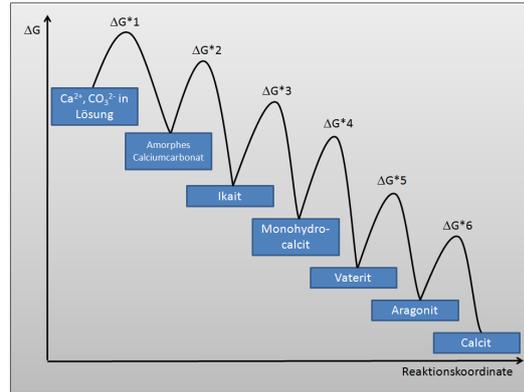


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Ostwaldschen Stufenregel für Calciumcarbonat. Die relativen energetischen Lagen sowie die Höhe der Aktivierungsenergien entsprechen nicht den realen Werten sondern dienen nur zur Illustration.

wandlung auf irgend eine Weise (z.B. durch Druck) unmöglich gemacht, so ist auch die Unbeständigkeit nicht vorhanden.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die unbeständige Form in die beständigere verwandelt, ist äusserst verschieden. Geht man von der Umwandlungstemperatur abwärts, so nimmt dieselbe (z.B. beim Schwefel) erst zu, dann aber wieder ab, um bei Temperaturen unter 0° sehr gering zu werden.^[26]

Calciumcarbonat mineralisiert in insgesamt sechs Polymorphen, davon sind drei wasserfrei, zwei hydratisiert und eine Phase ist amorph. Es wird angenommen, dass für das Calciumcarbonat – zumindest unter bestimmten Bedingungen – die Ostwaldsche Stufenregel zum Tragen kommt, dass also zunächst die thermodynamisch instabilsten Phasen gebildet werden, die dann stufenweise bis zur stabilsten Phase umgewandelt werden. (Abbildung 3.1).

Calcit ist die bei Standardbedingungen thermodynamisch stabilste Phase und kristallisiert in der ditrigonal-skalenoedrischen Kristallklasse $\bar{3} 2/m$. In seiner häufigsten Form tritt Calcit in rhomboedrischen Kristallen auf (Abbildung 3.2), wobei der Kristall durch die $\{1 0 \bar{1} 4\}$ -Flächenschaar begrenzt wird.¹ Diese Flächen zeichnen sich dadurch aus, dass sie die gleiche Anzahl von Calcium- wie Carbonat-Ionen pro Fläche enthalten und somit elektrisch neutral sind (Abbildung 3.2). Allerdings ist der Calcit in der Lage auch

¹Explizit sind das die folgenden Flächen: $(h k i l)$ $(1 0 \bar{1} 4)$, $(1 0 1 \bar{4})$, $(\bar{1} 1 0 4)$, $(1 \bar{1} 0 \bar{4})$, $(0 \bar{1} 1 4)$ und $(0 1 \bar{1} \bar{4})$

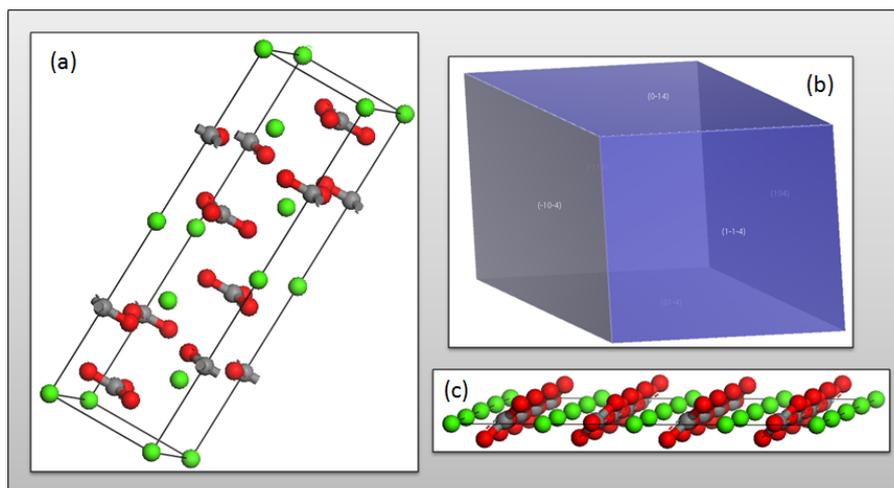


Abbildung 3.2.: Die unter Standardbedingungen stabilste Form des Calciumcarbonats: Der Calcit. (a) Die Elementarzelle nach Pilati et al.^[29], (b) idealisierte Abbildung eines Calcit-Rhomboeders, begrenzt durch die Flächen der $\{1\ 0\ \bar{1}\ 4\}$ -Flächenschaar und (c) Ausschnitt aus einer $\{1\ 0\ \bar{1}\ 4\}$ -Fläche.

andere Flächen zu exprimieren. Der Calcit gehört zu den formenreichsten Mineralien mit 2544 Einträgen in Goldschmidts Atlas der Krystallformen.^[27] Neben der kristallinen Form im eigentlichen Sinne wurden auch *somatoide Körper* des Calcits beschrieben, also Kristallkörper ohne charakteristische Kristallformen.^[28] Vom heutigen Standpunkt stellt sich allerdings die Frage, ob es sich hierbei nicht um amorphes Calciumcarbonat statt um Calcit handelt.

Die Elementarzelle des Calcits besitzt die Symmetrie $R\bar{3}2/c$ (Nummer 167 in den International Tables for Crystallography). Pilati et al.^[29] veröffentlichten 1998 die aktuellste Struktur des Calcits² mit folgenden Parametern: $a=b=4,991\text{\AA}$; $c=17,062\text{\AA}$; $\alpha = \beta=90^\circ$ und $\gamma=120^\circ$ (Abbildung 3.2).

Die Dichte des Calcits wird konsistent mit $\rho=2,71032\pm 0,00010\frac{g}{cm^3}$ von mehreren Autoren angegeben.^[28] Sein Löslichkeitsprodukt beträgt unter Standardbedingungen nach Bolze et al.^[30] $K_L=3,9\cdot 10^{-9}\frac{mol^2}{l^2}$. Eine weitere herausragende Eigenschaft des Calcits ist seine Fähigkeit zur Doppelbrechung des Lichts.

Aragonit Aragonit ist bei Standardbedingungen um $+0,12\frac{kJ}{mol}$ gegenüber dem Calcit destabilisiert, unterliegt in Abwesenheit von Lösungsmitteln allerdings keiner Festkörperumwandlung von Aragonit nach Calcit. Aragonit kristallisiert in der orthorhombisch-

²ICSD-Nummer 52151

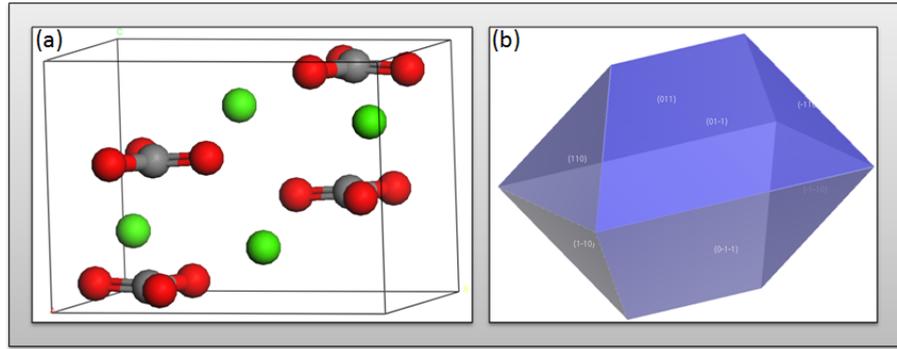


Abbildung 3.3.: Aragonit. (a) Die Elementarzelle nach Caspi et al.^[31], (b) Form eines idealen Aragonit-Kristalls nach einer einfachen BFDH-Vorhersage.

dipyramidalen Kristallklasse $2/m\ 2/m\ 2/m$. Obwohl der Aragonit mit nur 302 berichteten verschiedenen Kristallformen^[27] weit weniger formenreich als der Calcit ist, lassen sich die Hauptflächen, die den Kristall im stabilen Zustand begrenzen nicht so einfach angeben. Die Elementarzelle des Aragonits besitzt orthorhombische Symmetrie und lässt sich mit der Raumgruppe $P2_1/m\ 2_1/c\ 2_1/n$ (Nummer 62 in den International Tables for Crystallography) beschreiben. Aus dem Jahre 2005 stammt die aktuellste Kristallstrukturbestimmung für den Aragonit von Caspi et al.^[31] mit den folgenden Parametern: $a=4,96\text{Å}$; $b=7,97\text{Å}$; $c=5,74\text{Å}$; $\alpha = \beta = \gamma=90^\circ$.³ (Abbildung 3.3)

Die Angaben für die Dichte des Aragonits schwanken zwischen $2,92\frac{g}{cm^3} \leq \rho \leq 2,94\frac{g}{cm^3}$.^[28] Das Löslichkeitsprodukt des Aragonits liegt zwischen dem des Calcits und des Vaterits: $K_L=4,6\cdot 10^{-9}\frac{mol^2}{l^2}$.^[30]

Vaterit Der Vaterit ist gegenüber Calcit um $+3,4\frac{kJ}{mol}$ destabilisiert. Sein Löslichkeitsprodukt beträgt $K_L=1,2\cdot 10^{-8}\frac{mol^2}{l^2}$.^[30] Vaterit stellt in jeglicher Hinsicht ein Problem dar. Weder können für ihn typische Kristallformen angegeben werden, noch ist bis heute eine konsistente Kristallstruktur veröffentlicht worden. Der Grund für das Fehlen zuverlässiger Daten liegt darin begründet, dass Vaterit in der Natur nur in äußerst geringen Mengen vorkommt, die dort gefundenen Stücke sich nicht für die entsprechenden Untersuchungen eignen und es auf synthetischem Wege bis heute nicht möglich ist, Vateritkristalle der benötigten Qualität und Größe herzustellen.

In der mineralogischen Literatur wird angegeben, Vaterit kristallisiere im dihexagonal-dipyramidalen Kristallsystem mit der Symmetrie $6/m\ 2/m\ 2/m$. Allerdings ist diese Angabe unter Vorbehalt zu betrachten.

³ICSD-Nummer 170225

Tabelle 3.1.: Kristallstrukturdaten für Vaterit.

Autoren	Raumgruppe (Nr.)	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
Meyer ^[32]	Pbnm (62)	4,13	7,15	8,48	90	90	90
Kamhi ^[33]	P6 ₃ /mmc (194)	4,13	4,13	8,49	90	90	119,999
Meyer ^[34]	P6 ₃ /mmc (194)	7,148	7,148	16,949	90	90	119,999
Medeiros et al. ^[35]	Pbnm (62)	4,341	6,432	8,424	90	90	90

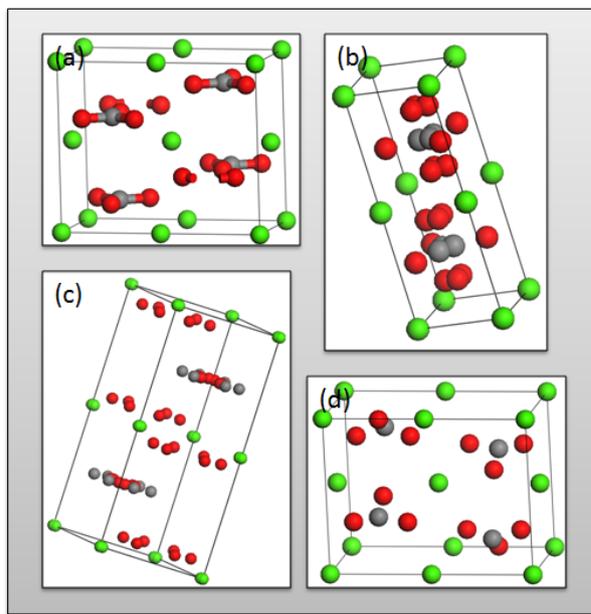


Abbildung 3.4.: Die vier bis heute publizierten Strukturvorschläge für Vaterit. (a) Meyer^[32], (b) Kamhi^[33], (c) Meyer^[34] und (d) Medeiros et al.^[35].

Insgesamt sind vier verschiedene Kristallstrukturen für den Vaterit publiziert, sie sind in Tabelle 3.1 und Abbildung 3.4 zusammengefasst.

Wie heterogen das untersuchte Material war, lässt sich schon alleine an den Angaben zur Dichte des Vaterits in den Publikationen von Meyer und Kamhi^[32-34] erkennen: Sie schwankt in einem großen Bereich von $1,77 \frac{g}{cm^3} \leq \rho \leq 2,65 \frac{g}{cm^3}$, also um knapp 50%.

Die Arbeit von Medeiros et al.^[35] stellt in dieser Liste eine Ausnahme dar, da ihr keine neuen experimentellen Daten zugrunde liegen, sondern eine Geometrieoptimierung des von Meyer 1960 vorgestellten Strukturmodells mittels DFT-Methoden.

Da der Vaterit zumindest in der Biomineralisation recht häufig anzutreffen ist, wäre eine genaue Kenntnis der Kristallstruktur von großer Hilfe. Es bleibt zu untersuchen, ob es möglich ist, aus Pulverröntgendiffraktogrammen synthetischer Proben die Struktur zu lösen. Ein Problem ist die außerordentlich kleine Kristallitgröße, die in der Regel

im Bereich weniger 10nm liegt. Publikationen, die eine synthetische Route zu größeren Vaterit-Einkristallen beschreiben, tragen dazu nur wenig bei, da hierzu keine neuen Röntgendaten veröffentlicht werden und es sich gezeigt hat, dass die Reproduzierbarkeit der vorgestellten Methoden fragwürdig ist. Als Beispiel sei hier die Arbeit von Dupont et al.^[36] genannt.

Monohydrocalcit - $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Der Monohydrocalcit spielt sowohl geochemisch als auch in der Biomineralisation keine bedeutende Rolle. Er tritt höchstens intermediär bei der Ostwaldreifung von Calciumcarbonat auf.

Ikait - $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Die Rolle des Ikaites lässt sich analog zum Monohydrocalcit auf ein intermediäres Vorkommen bei Phasenumwandlungen des Calciumcarbonats beschränken. Eine geochemische oder biologische Rolle spielt er nicht.

Amorphes Calciumcarbonat Das amorphe Calciumcarbonat (ACC) spielt eine sehr wichtige Rolle in der Biomineralisation. Es fällt wie Vaterit in Form kleiner Sphären an. Addadi et al.^[37] haben mittels EXAFS-Untersuchungen festgestellt, dass es zwei Formen des ACC gibt, wobei die Nahordnung der Ionen schon Übereinstimmungen mit dem späteren kristallinen Calciumcarbonat aufweisen.

Ein weiterer Punkt ist der Hydratisierungsgrad des ACC. Es gibt sowohl wasserfreies als auch hydratisiertes ACC, wobei der Wassergehalt von $\text{CaCO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ schwanken kann.

Daneben existiert noch eine weitere Form des ACC, das sogenannte PILP (*Polymer Induced Liquid Precursor*), eine flüssige Form des amorphen Calciumcarbonats, die durch polymere Additive so weit stabilisiert werden kann, dass sie beobachtbar wird. Sie entsteht durch flüssig-flüssig Phasenseparation und nicht durch Keimbildung und Wachstum im klassischen Sinne.^[38] Siehe Abbildung 3.5.

3.2. Beeinflussung von Kristallisationsprozessen

Bereits sehr früh wurde die Beeinflussung der Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht, allerdings nicht systematisch. Bereits H. Vater (Namenspatron des *Vaterits*) untersuchte im späten 19. Jahrhundert den Einfluss von Fremdstoffen auf die Kristallform des Calciumcarbonats.^[39] Kohlschütter untersuchte als erster die Möglichkeit, die Kristalle des Calciumcarbonats einzufärben und beobachtete dabei den Einfluss der Farbstoffe auf die Kristallisation.^[40] Daneben beschäftigte er sich, sozusagen als Nebenprodukt die-

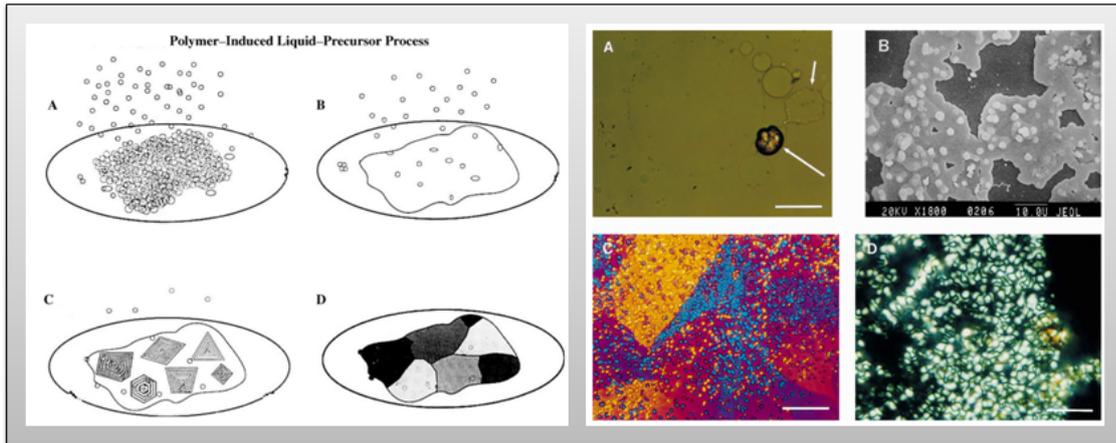


Abbildung 3.5.: *Links*: Schema zur Entstehung des PILPs. (a) Flüssig-flüssig-Phasenseparation, (b) zusammenfließen, (c) beginnende Kristallisation im PILP und (d) kristalliner Film. *Recht*: Mikroskopischer Nachweis des PILPs. Die Abbildungen sind übernommen aus der Arbeit von Gower und Odom^[38].

ser Studien, mit den somatoiden Formen des Calciumcarbonats.^[41] Die in dieser Arbeit gezeigten Formen lassen sich nach dem heutigen Standpunkt dem amorphen Calciumcarbonat und dem Vaterit zuordnen (Abbildung 3.6).

Die Einflüsse von Additiven auf die Kristallisation von ionischen anorganischen Feststoffen im Allgemeinen und Calciumcarbonat im Speziellen sind sehr vielfältig und können bei nahezu jeder Stufe der Kristallisation eingreifen (Abbildung 3.7).

Additive können schon bei der Keimbildung in den Mineralisationsprozess eingreifen. Polyelektrolyten können beispielsweise als Ionenschwamm fungieren und Kat- bzw. Anionen an sich binden und so eine hohe lokale Übersättigung verursachen, was zu einer vermehrten Keimbildung führt. Auf der anderen Seite ist es auch möglich, dass die Polyelektrolyte die Kristallkeime durch Oberflächenadsorption vollständig bedecken und so ein weiteres Wachstum verlangsamen oder sogar vollständig zum Erliegen bringen. Siehe auch Kapitel 1.3.

Beim Kristallwachstum gibt es hauptsächlich zwei Möglichkeiten für Additive, in den Prozess einzugreifen: Die Adsorption an Wachstumskanten (Kubota-Mullin) oder auf die Kristallflächen (Cabrera-Vermilyea). Während Ersteres immer zu einer Verlangsamung des Kristallwachstums führt, kann die Adsorption auf Kristallflächen sowohl wachstumsfördernd wirken – für den Fall, dass die adsorbierten Additivmoleküle bzw. -ionen als neue Wachstumsstufe fungieren können – als auch blockierend, wenn ein Stofftransport

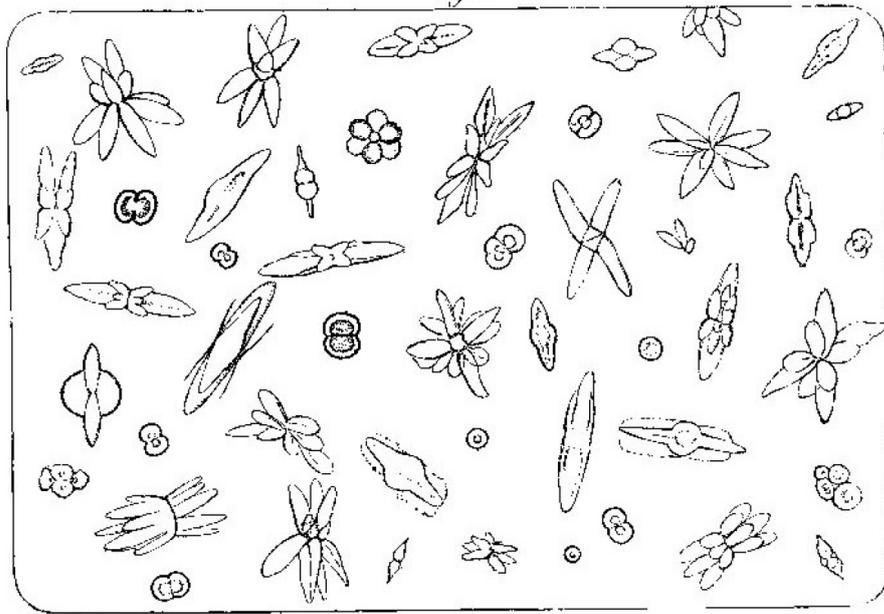


Abbildung 3.6.: Abbildung aus dem Artikel Kohlschüters über die somatoiden Formen des Calciumcarbonats.^[41]

zur wachsenden Kristallfläche verhindert wird. Vgl. auch Kapitel 2.2.

Bei der Aggregation von Kristalliten (Mesokristallbildung) können Additive, die auf der Oberfläche der Kristallite gebunden sind, eine wichtige Rolle spielen. Sie sind in der Lage die Aggregation ladungsgesteuert verhindern oder auch fördern. Ein sehr Beispiel für den letzteren Fall zeigen Mann et al.^[43]

Auch die Rekristallisation und Ostwald-Reifung von Kristallen kann durch Additive gesteuert werden, indem sie entweder die Auflösung der vorhandenen metastabilen Phase verhindern (durch Oberflächenadsorption) oder beschleunigen.

Einen sehr ausführlichen Überblick zur Rolle von Additiven bei Kristallisationsprozessen bietet Sangwal.^[17]

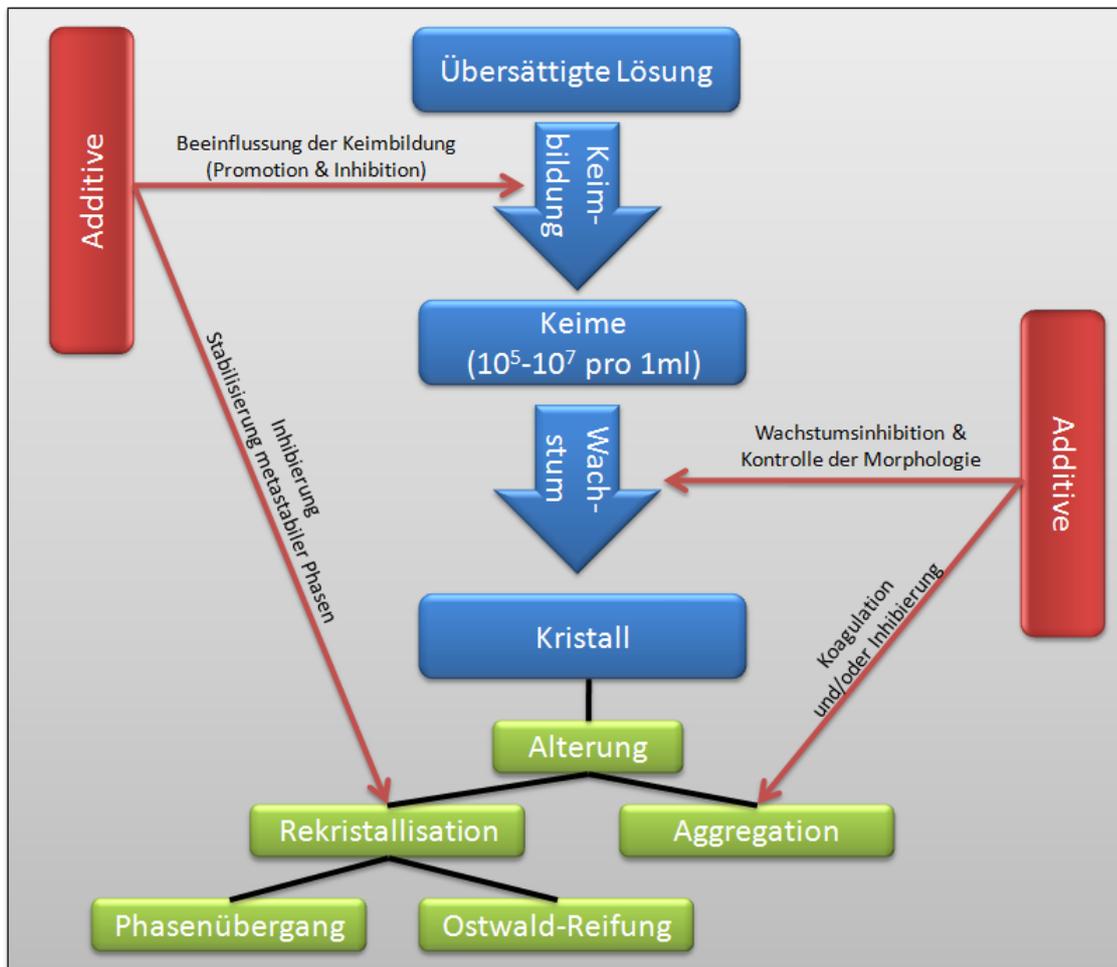


Abbildung 3.7.: Schema zur Verdeutlichung der Rolle von Additiven und deren mögliche Angriffspunkte während der Kristallisation ionischer Anorganischer Festkörper. Verändert übernommen von Füredi-Milhofer & Sarig.^[42]

4. Biomineralisation

Let us examine a crystal. We are at once interested by the equality between the sides and between the angles of one of its faces; the equality of the sides pleases us, that of the angles doubles the pleasure. On bringing to view a second face in all respects similar to the first, this pleasure seems to be squared; on bringing to view a third it appears to be cubed, and so on. I have no doubt, indeed, that the delight experienced, if measurable, would be found to have exact mathematical relation such as I suggest, that is to say, as far as a certain point, beyond which there would be a decrease in similar relations.

Edgar Allan Poe, *The Rationale of Verse*

*Kein Vortrag zur Biomineralisation ohne eine Abbildung von *Emiliana huxleyi*.* Dieser Ausspruch stammt von Stephen Weiner (Minerva-School on Biological and Bioinspired Materials, Berlin 2007). Diesem Beispiel möchte ich in meiner Arbeit folgen und deshalb sei auf die Schönheit dieser Alge in Abbildung 4.2 als Inbegriff der Biomineralisation verwiesen.

Eine große Zahl von Lebewesen ist in der Lage, verschiedene anorganische Verbindungen als Endoskelett, Exoskelett, protektive Hüllen oder auch als Calciumspeicher im Organismus zu mineralisieren. Hierbei spielen lösliche und unlösliche organische Verbindungen, wie z.B. Kollagen, saure Peptide und Proteine eine wichtige Rolle. Organismen sind fähig, über mehrere Ebenen von Nanometer bis zum Meter die Mineralisation genau zu steuern. Eine kleine Übersicht über die wichtigsten Biominerale ist in Tabelle 4.1 zu finden.

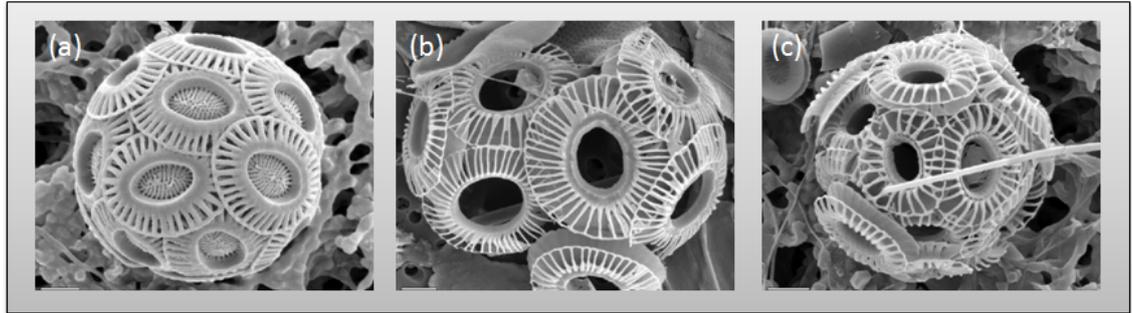


Abbildung 4.1.: Abbildung der Kalkalge *Emiliana huxleyi*. (a) Typ A, (b) Typ B, (c) Typ C. Maßstab jeweils 1µm. Quelle: Natural History Museum

Tabelle 4.1.: Übersicht über die wichtigsten Biominerale (nach Skinner^[44]). Siehe auch Lowenstam und Weiner.^[45]

Klasse	Gruppe	Beispiele
1	Gediegene Elemente	S
2 & 3	Sulfide und Arsenide	Pyrit & Markasit (FeS_2), Greigit (Fe_3S_4), Galenit (PbS), Sphalerit & Wurzit (ZnS), Auripigment (As_2S_3)
4-8	Oxide & Hydroxide	Goethit & Lepidocrocite (FeOOH), Magnetit (Fe_3O_4), amorphes Mn_3O_4 , Ilmenit (FeTiO_2)
9-12	Halogenide	Fluorit (CaF_2), Hieratit (K_2SiF_6)
13-17	Carbonate	Calcit, Aragonit, Vaterit (CaCO_3), Magnesiumcalcit ($\text{CaMg}\{\text{CO}_3\}_2$), Hydrocerrusit ($\text{Pb}_3\{\text{CO}_3\}_2\{\text{OH}\}_2$)
28-32	Sulfate	Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Coelestin (SrSO_4), Schwerspat (CaSO_4)
37-43	Phosphate & Arsenate	Apatite ($\{\text{Ca},\text{X}\}_{10}\{\text{PO}_4,\text{CO}_3\}_6\{\text{OH},\text{CO}_3\}_2$), Vivianit ($\text{Fe}_3\{\text{PO}_4\}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Die Mineralisation kann generell an vier verschiedenen Orten eines Organismus stattfinden:

Epizellulär (auf den Zellwänden). Wie in Kapitel 1 dargelegt, bietet dies den Vorteil, dass bereits eine Grenzfläche vorhanden ist und die aufzubringende Keimbildungsarbeit geringer als im Fall der homogenen Keimbildung ist. Das ist der Grund, warum die biologisch induzierte Mineralisation (siehe unten) meist an diesem Ort stattfindet.

Interzellulär (im Raum zwischen den Zellen). Die grundlegende Physik im Vergleich zur epizellulären Mineralisation ist nicht sehr verschieden. Auch hier sind bereits Grenzflächen vorhanden. Ein Unterschied ist die räumliche Begrenzung, die das Mineral im Wachstum beeinflussen wird.

Extrazellulär (außerhalb einer Zelle). Der Unterschied zur epizellulären Mineralisation ist die Tatsache, dass sie nicht auf einer Zellwand stattfindet, sondern in der Regel innerhalb einer organischen Matrix, z.B. Kollagen.

Intrazellulär (innerhalb einer Zelle). Die Mineralisation findet innerhalb bestimmter Kompartimente innerhalb einer Zelle statt und kann anschließend per Exocytose nach außen gelangen. Hier sind die Kontrollmöglichkeiten sehr vielfältig, da in einem begrenzten Raum mineralisiert wird, der Ionenstrom kann exakt kontrolliert werden und Additive in Form von Peptiden, Proteinen und Glycoproteinen können gezielt zu jedem Zeitpunkt in das Geschehen eingreifen.

4.1. **Biologisch induzierte und biologisch kontrollierte Mineralisation**

Man unterscheidet zwei verschiedene Arten der Biomineralisation: Die *biologisch induzierte* und die *biologisch kontrollierte* Mineralisation.

Biologisch induzierte Mineralisation. Der Organismus ist in der Lage, den An- und Abtransport der Ionen zu steuern, hat aber keine oder eine sehr eingeschränkte Kontrolle über das Wachstum des Minerals, seine Form, das gebildete Polymorph und die physikalischen Eigenschaften. In der Regel sind auf diese Weise gebildete Mineralien sehr stark an Zellwände gebunden, wo sie gebildet wurden und zeigen keinerlei kristallographische Orientierung.

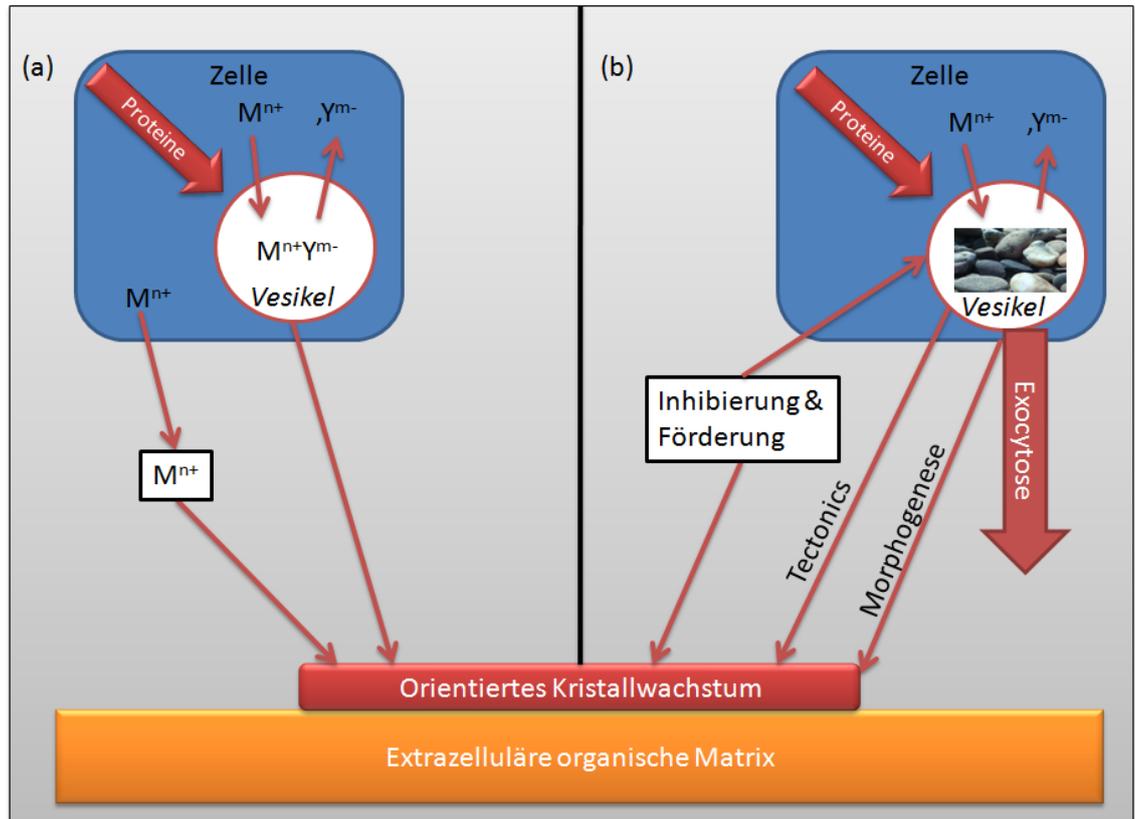


Abbildung 4.2.: Modell der Biomineralisation. (a) Extrazelluläre und (b) intrazelluläre Mineralisation. Übernommen aus Mann^[46]

Biologisch kontrollierte Mineralisation. Die Organismen steuern nahezu alle Parameter, die bei diesem Vorgang eine Rolle spielen. Dies zeigt sich in der exakten Steuerung der Größe des Minerals, der exakten Zusammensetzung, der Phasenselektion bei polymorphen Mineralien, der vollständigen Kontrolle über komplexe Morphologien, dem Aggregationsverhalten, der speziellen kristallographischen Orientierung und nicht selten in der hierarchischen Organisation des Minerals.

4.2. Die verschiedenen Ebenen der Kontrolle

4.2.1. Physikochemische Kontrolle

Die physikochemische Kontrolle der Mineralisation beschränkt sich nicht nur auf die Steuerung der Ionen-Konzentrationen und damit auf die Übersättigung. Wie in den Kapiteln 1.3 und 2.2 gezeigt wurde, sind die Einflussmöglichkeiten auf dieser Ebene sehr

zahlreich.

An- und Abtransport von Ionen. Organismen haben eine sehr gute Kontrolle über den Ionenfluss in die Zelle hinein und aus der Zelle hinaus. Er wird durch sogenannte Ionenpumpen bewerkstelligt und kontrolliert. Dabei handelt es sich um Transmembranproteine, die Ionen sowohl entlang eines Konzentrationsgradienten als auch in die entgegengesetzte Richtung transportieren können. Wird entgegen eines Gradienten transportiert, muss die Energie dafür in Form von ATP aufgebracht werden.

Orte der Keimbildung. Organismen können auch spezielle Orte zur Verfügung stellen, an denen die Keimbildung erleichtert wird, z.B. durch Adsorption einer Ionensorte in einer Art *Ionenschwamm*. Auf diese Weise wird eine hohe lokale Übersättigung erreicht und damit die Keimbildungsbarriere herabgesetzt.

Genau solche Keimbildungsorte konnten Addidi et al.^[47] in der Chitin-Matrix bei der Bildung von Perlmutter nachweisen. Mit Hilfe polyklonaler Antikörper gegen Asprich-Proteine (sehr Aspartat-reiche Proteine) konnten Regionen in der organischen Matrix identifiziert werden, an denen die Keimbildung stattfindet und das Wachstum der hexagonalen Aragonit-Plättchen des Perlmutter beginnt.

Steuerung des Kristallwachstums. Das Kristallwachstum kann auf vielfältige Art und Weise gesteuert und kontrolliert werden. Zum Beispiel lässt sich die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Übersättigung steuern, die wiederum exakt durch Ionenpumpen eingestellt werden kann. Wachstum kann durch die lösliche organische Matrix (siehe unten) gefördert, gehindert oder sogar inhibiert werden.

4.2.2. Räumliche Kontrolle

Wird ein Kristall in einem räumlich begrenzten Kompartiment, z.B. innerhalb eines Vesikels einer Zelle oder innerhalb einer unlöslichen organischen Matrix gebildet, geben die Form und Größe dieser Kompartimente oftmals die endgültige Größe und Form des Kristalls vor. Allerdings kann die Form eines Kristalls nicht ohne weiteres die Form der umgebenden Umhüllung annehmen, da diese kaum der Gleichgewichtsmorphologie des Kristalls entsprechen wird. Hierzu sind weitere Prozesse notwendig, die die Morphologie des Kristalls steuern.

4.2.3. Morphologie

Wie die Morphologie eines Kristalls beeinflusst werden kann, wurde bereits in Kapitel 2.2.4 angedeutet. Durch Blockade von Kristallflächen können diese soweit stabilisiert werden, dass sie im endgültigen Kristall vorhanden sind, obwohl sie unter Standardbedingungen nicht zur Gleichgewichtsmorphologie des Kristalls gehören.

4.2.4. Kristallographische Kontrolle

Die kristallographische Kontrolle der Mineralisation bewirkt, dass ein Mineral in verschiedenen Organismen immer dieselbe kristallographische Ausrichtung besitzt. Als Beispiel seien die Trilobite angeführt. Einige dieser prähistorischen Lebewesen besaßen Augen, deren Linsen aus Calcit bestanden. Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, besitzt der Calcit doppelbrechende Eigenschaften, allerdings ist diese Eigenschaft isotrop. Entlang einiger Achsen ist keine Doppelbrechung des Lichts zu beobachten. Genau diese Orientierung besaßen die Linsen der Trilobite, um die Wahrnehmung ihrer Umgebung durch Verzerrung und Doppelbrechung nicht einzuschränken. Die Orientierung der Calcit-Kristalle ist in allen gefundenen fossilen Exemplaren der Trilobite gleich, was auf eine strikte Kontrolle der kristallographischen Orientierung während der Kristallisation schließen lässt.

Ein in diesem Zusammenhang zu diskutierender Punkt ist die Epitaxie. Epitaxie bedeutet, dass ein kristalliner Feststoff auf einem Kristall anderer Zusammensetzung aber ähnlicher Gitterstruktur in bestimmter Orientierung aufwachsen kann. Ein bekanntes Beispiel ist die Kristallisation von Natriumnitrat auf Calcit-Kristallen: Beide Substanzen kristallisieren im Calcittyp, die Gitterkonstanten sind allerdings leicht verschieden. Trotzdem kristallisiert das Natriumnitrat in exakt der gleichen kristallographischen Orientierung auf dem Calcit, wie der Calcit es vorgibt.

Dieses Modell kann man heranziehen, um andere Beobachtungen zu erklären. Beispielsweise ist es denkbar, dass ein vorhandenes Muster von Calcium-Ionen, die auf einer organischen matrix gebunden sind, genau einer kristallographischen Orientierung eines Polymorphs des Calciumcarbonats entspricht und daher sein Wachstum an dieser Stelle induziert.

4.3. Calciumcarbonat-Biomineralisation

Viele Organismen haben im Laufe der Evolution sehr ausgereifte Strategien entwickelt, um das Wachstum anorganischer Materialien steuern und z.B. in Form von Skeletten nutzen zu können. Herausragende Beispiele sind auf der Nano- und Microskala die Coc-

colithophoren der bereits oben erwähnten Alge *Emiliania huxleyi*.^[48,49] Aber durch hierarchische Organisation der Wachstumsprozesse ist es den Lebewesen auch möglich, den Prozess bis hinauf in die Zentimeter- und Meterregion zu betreiben, wie z.B. in der Organisation der Perlmutterbildung in Perlen^[45] und den riesigen Spiulucacae des Schwamms *Monorhaphis Chuni*^[50], die bis zu einem Meter und länger werden können.

Die Grundlagen der Steuerung der Mineralisation sind bereits am Anfang dieses Kapitels beschrieben worden. Ein aktuelles Problem liegt darin, die molekularen Wechselwirkungen sowohl zwischen der löslichen und unlöslichen organischen Matrix als auch zwischen diesen Matrices und dem anorganischen Mineral aufzuklären. Diese Schnittstellen, also die Oberflächenchemie der organischen Matrix und der anorganischen Mineralien unter Berücksichtigung der löslichen Matrix, machen die Biomineralisation aus.

Die Wechselwirkungen können sehr vielfältig sein, auch diese Punkte sind – zumindest zum Teil – bereits in den Kapiteln 1.3, 2.2 und 3.2 beschrieben, sie seien hier aber noch einmal kurz zusammengefasst:

Wechselwirkungen zwischen löslicher und unlöslicher organischer Matrix. Die lösliche organische Matrix (LOM) in Form von Peptiden, Proteinen, Glycoproteinen und Polysacchariden kann an die unlösliche organische Matrix (UOM) adsorbiert werden und dort beispielsweise Nucleationszentren bilden. Diese Adsorption kann in reiner Lösung stattfinden, aber auch durch in der Lösung vorhandene Kat- oder Anionen vermittelt werden.

Eine aktuelle Arbeit von Dahl et al.^[51] zeigte, dass Proteine Kollagenfasern vernetzen können und diese Vernetzung zu einer molekular organisierten Staffelung von Kollagen und Protein führt. Somit können diese Proteine dabei helfen, die anorganischen Mineralien an definierten Stellen in der Kollagen-Matrix zu bilden und darüber hinaus deren orientiertes Wachstum steuern.

Bestimmte Orte innerhalb der UOM, zusammengesetzt aus verschiedenen Proteinen, jeweils mit bestimmter Ladung, und Ionen sind kürzlich als Keimbildungsorte vorgeschlagen worden.^[52] Das Kristallwachstum wird gestoppt durch die Anbindung von polyanionischen Verbindungen, die auf die Kristalloberflächen adsorbiert werden.

Wechselwirkungen zwischen löslicher organischer und anorganischer Matrix. Die lösliche organische Matrix kann per Oberflächenadsorption (in der Regel wird dies Oberflächenkomplexierung sein) an das anorganische Mineral (AM) gebunden werden. Aber auch schon die Ionen und die Lösungsmittelmoleküle können auf verschiedene Weise von der LOM gebunden werden, wobei die LOM auch selbst aggregieren kann. Die Mecha-

nismen hierzu sind im Detail in Kapitel 1.3 beschrieben.

Wechselwirkungen zwischen unlöslicher organischer und anorganischer Matrix. Die Wechselwirkungen zwischen der unlöslichen organischen Matrix und dem anorganischen Mineral sind in der Regel auf physikalische Oberflächeneffekte begrenzt. Beispielsweise wird ein Mineral an einer Grenzfläche wachsen, wenn es keine weiteren Einflüsse gibt, um die Grenzflächenarbeit, die bei der Keimbildung und dem Kristallwachstum aufgewandt werden muss, zu minimieren.

Sowohl die LOM als auch die UOM besitzen meist aufgrund ihrer funktionellen Gruppen eine starke pH-Abhängigkeit in ihrem Verhalten, z.B. ist der Faltungszustand eines Proteins in Abhängigkeit vom pH-Wert. Auch die Fähigkeit, auf Mineraloberflächen zu binden ist in hohem Maße vom Protonierungsgrad von den Aminosäuren, z.B. Asparagin- und Glutaminsäure abhängig.

Die Matrixproteine vieler mariner Muschelschalen weisen einen sehr hohen Gehalt saurer Aminosäuren auf, dieser kann bis zu 90% in Form von Asp, Glu und Ser betragen. Die Aminosäure Serin trägt selbst nur eine OH-Funktion in ihrem Rest, allerdings ist dieser in sehr vielen Fällen noch phosphatiert und Ser liegt dann in Form von Phosphoserin, Ser(P), vor.^[53,54] In Abhängigkeit vom pH-Wert sind diese Proteine natürlich stark negativ geladen und können als Ionenschwämme für Ca^{2+} -Kationen dienen.^[55] Diese Akkumulation von Kationen kann ein Schlüsselfaktor für das (orientierte) Kristallwachstum sein.

Angesichts der vielfältigen Faktoren, die die Biomineralisation steuern, ist es schwierig, ein Modellsystem zu kreieren, das alle diese Wechselwirkungen adäquat wiedergibt. Die meisten Studien beschränken sich daher entweder auf die LOM oder die UOM.^[56-71] Die vorliegende Arbeit versucht beide Aspekte gebührend zu berücksichtigen. Während in Teil II („Grundlegende Mechanismen des Kristallwachstums und deren Kontrolle durch einfache monomere organische Additive“) nur die Wechselwirkung zwischen dem wachsenden Calciumcarbonat und sehr einfach aufgebauten organischen Molekülen untersucht wird, wird in Teil III („Kooperative Mechanismen des Kristallwachstums und deren Kontrolle durch Polymere und SAMs“) explizit auch auf kooperative Effekte zwischen Modellen für die LOM und die UOM eingegangen.

4.3.1. Amorphes Calciumcarbonat

Auf das in Kapitel 3.1 bereits erwähnte amorphe Calciumcarbonat (ACC) muss an dieser Stelle noch einmal eingegangen werden, da sich in jüngster Zeit dessen Bedeutung für die Biomineralisation herausgestellt hat.^[37] Immer mehr Arbeiten widmen sich aus diesem

Grund dem ACC und untersuchen es eingehend.^[8,9,30,72,73] Es hat sich gezeigt, dass ACC nicht nur im klassischen Sinne der Mineralisation, sondern auch durch spinodale Entmischung einer übersättigten Calciumcarbonatlösung entstehen kann.^[74]

Eine wirklich erstaunliche Eigenschaft von ACC, das in Gegenwart von polymeren Additiven synthetisiert wurde, der sogenannte PILP (*polymer induced liquid precursor*), ist sein Aggregatzustand: Man erwartet bei einer Verbindung, die man unter Standardbedingungen nur als Feststoff kennt (der Zersetzungspunkt in Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid liegt bei ca. 900°C) auch von seiner amorphen Form, dass sie fest ist. Aber viele Untersuchungen zeigen, dass der PILP flüssig ist.^[38,75]

Aufgrund seiner flüssigen Eigenschaften kann ACC jede Form annehmen. Cheng und Gower^[76] ist es gelungen, mit Hilfe des ACC die sehr komplexe Form eines Seeigelstachels im Negativabdruck herzustellen, indem der Stachel mit ACC gefüllt wurde. Der umgebende Stachel konnte anschließend weggelöst werden und es wurde ein bis auf den Mikrometer exakter Abdruck erhalten.

4.4. Motivation

Die grundlegenden Mechanismen der Steuerung von Kristallisationsprozessen sind bis heute nur zum Teil bekannt und verstanden. Es gibt viele Parameter, die auch in sehr einfachen Systemen bis heute nicht gut verstanden sind. Industriell sind Kristallisationsprozesse überall dort von Bedeutung, wo Feststoffe anfallen. Deren physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Rieselfähigkeit, hängen stark von der Morphologie und Größe der Kristalle ab.^[77]

Die Biomineralisation zeigt uns viele Möglichkeiten, wie Mineralisation sehr gezielt gesteuert werden kann. So ist zum Beispiel die einfache Kalkalge *Emiliana huxleyi* in der Lage, Calcit in Form der außergewöhnlichen Coccolithophoren zu kristallisieren, was dem Menschen bis heute nicht möglich ist.

Natürlich ist Ästhetik allein nicht der Grund, sich mit Kristallisationsprozessen zu beschäftigen. Eine weitere herausragende Eigenschaft vieler Biominerale ist deren mechanische Stabilität. Während reiner, geochemisch gebildeter Aragonit materialwissenschaftlich kein besonders interessantes Material ist, ist es das Perlmutter sehr wohl. Perlmutter besteht zu 95% aus Aragonit und zu 5% aus organischen Bestandteilen, besitzt eine sehr geringe Dichte ($\rho \cong 3 \frac{g}{cm^3}$) und somit herausragende mechanische Stabilität: Es ist um den Faktor 3.000 bruchfester als reiner Aragonit. Gerade in der heutigen Zeit sind Materialien geringer Dichte und hoher Belastbarkeit sehr gefragt. Es ist allerdings bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht gelungen, Perlmutter synthetisch herzustellen.

Bei polymorphen Verbindungen hängen die physikalischen Eigenschaften des Feststoffs sehr stark von dessen Phase ab. Wenn man die Mechanismen versteht, nach denen unter definierten Bedingungen bestimmte Polymorphe gebildet werden, wäre das ein großer Fortschritt. Dieser Punkt ist nicht nur für die Materialwissenschaften interessant, sondern z.B. auch für die Pharmaindustrie. Viele pharmakologisch aktiven Verbindungen kristallisieren in mehreren verschiedenen Polymorphen, von denen in manchen Fällen nicht alle Polymorphe wirksam ist.

Die Aufklärung der Mechanismen zur Steuerung der Phasenselektion und der Morphologie haben große Bedeutung für die Chemie, die Materialwissenschaften und auch die Medizin. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis dieses faszinierenden Grenzbereichs zwischen Chemie, Physik, Biologie, Medizin, Mineralogie und so vielen anderen naturwissenschaftlichen Disziplinen leisten.

Teil II.

Grundlegende Mechanismen des Kristallwachstums und deren Kontrolle durch einfache monomere organische Additive

5. Der Einfluss monomerer organischer Säuren auf die Kristallisation von Calciumcarbonat

Am Baum der Erkenntnis wachsen
nur saure Früchte.

Lothar Peppel

5.1. Einleitung

Die Rolle von Additiven bei der Kristallisation im Allgemeinen und der Mineralisation von Calciumcarbonat im Speziellen ist wohlbekannt, allerdings bis heute nur sehr unzureichend verstanden. Welche Faktoren hierbei eine wesentliche Rolle spielen, ist in Kapitel 4 detailliert dargelegt.

In Organismen wird die Kristallisation durch das Zusammenspiel löslicher und unlöslicher organischer Verbindungen kontrolliert.^[45,49,78] Dabei handelt es sich in beiden Fällen um polymere Verbindungen, wie z.B. Proteine,^[79-81] Polysaccharide^[82,83] und Glycoproteine.^[84-86] Proteine bieten eine außerordentliche Fülle an funktionellen Gruppen, die die Mineralisation beeinflussen können: Neben den möglichen 20 verschiedenen Aminosäureresten besitzt das durch Peptidbindungen gebildete Rückgrat Möglichkeiten Ionen in Lösung zu komplexieren oder auf Kristallflächen gebunden zu werden.

Da man sich dabei einer unüberschaubaren Menge an möglichen Einflüssen gegenüber sieht, schien es angebracht, das Problem auf einfache Verbindungen zu reduzieren. Unbestritten ist die Rolle der sauren Aminosäuren in der Biomineralisation.^[87,88] Aus diesem Grund wurden einfache organische Monocarbonsäuren eingesetzt und deren Einfluss auf die Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht.

Unterstützt werden diese Ergebnisse durch Molecular Modelling-Studien zur Adsorption von Ameisen- bis Valeriansäure an verschiedene Flächen und Kanten des Calcits. Die

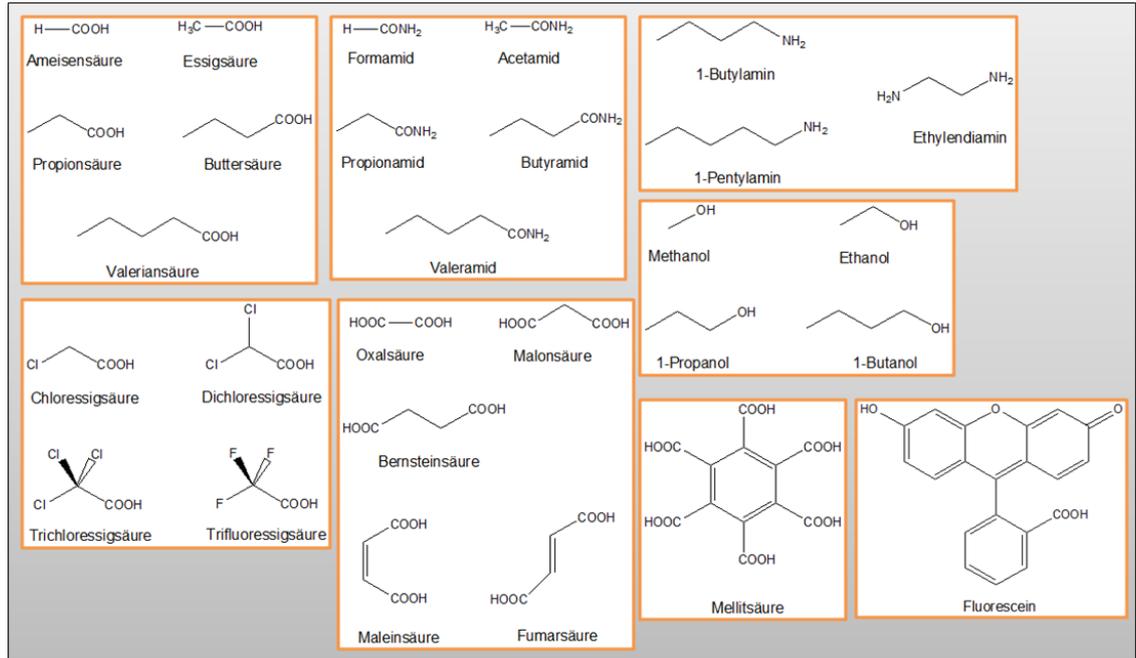


Abbildung 5.1.: Bei den Untersuchungen zu diesem Kapitel eingesetzte Additive bei der Kristallisation von Calciumcarbonat.

hier vorgestellten Untersuchungen stützen sich dabei auf die Arbeiten von de Leuw et al.^[89,90], sowie von Kirstensen und Stipp^[91] und Gratz et al.^[92]

5.2. Ergebnisse

Es wurden Kristallisationen nach der Ammoniumcarbonat-Methode (Kapitel 13.1.3) in Gegenwart von $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$, $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ bis zu $10 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure durchgeführt. Außerdem wurden Kristallisationen in Gegenwart der einfach substituierten Amine 1-Butylamin und 1-Pentylamin, den Dicarbonsäuren Oxal-, Malon-, Bernstein-, Fumar- und Maleinsäure und darüber hinaus mit den primären Alkoholen Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol und 1-Pentanol durchgeführt. Eine Übersicht der eingesetzten Additive ist in Abbildung 5.1 gegeben. Das Hauptaugenmerk soll aber auf den Monocarbonsäuren liegen, die anderen Additive dienen zu Vergleichszwecken und der Vorschau auf bifunktionelle Additive, wie z.B. den Aminosäuren in Kapitel 6.

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass die Oberfläche auf die Kristallisation in den hier untersuchten Fällen keinen Einfluss hat. Sowohl die SAM-Oberflächen (CH₃-, OH- und COOH-terminiert) als auch die homogenen Proben zeigen die gleichen Morphologien,

deshalb wird in diesem Kapitel keine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Proben gemacht.

In Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Man erkennt, dass in allen Fällen Calcit das Hauptprodukt der Kristallisationen ist. Die Pulver-Röntgendiffraktion bestätigt diese Beobachtung. Im Falle der Monocarbonsäuren sind deutlich mehr oder minder stark ausgeprägte Kantendefekte zu erkennen (5.2(a) bis (e)), in allen anderen Fällen sind nahezu perfekt kristallisierte Calcit-Kristalle zu beobachten, die keinerlei Kantendefekte aufweisen.

5.2.1. Monocarbonsäuren

In Abbildung 5.3 sind Calcit-Kristalle gezeigt, die in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ Valeriansäure kristallisiert wurden. In den höheren Vergrößerungen erkennt man deutlich die erwähnten Kantendefekte. Solche Kantendefekte wurden zum Beispiel auch von Jones et al.^[93] beim Einsatz von Carboxylat-funktionalisierten Calix[4]arenen beobachtet, allerdings wurde ihre Entstehung nicht näher diskutiert.

Um die Flächen der Kanten zu identifizieren, wurden lasermikroskopische Untersuchungen angestellt und aus den 3D-Rekonstruktionen verschiedener Kanten die Winkel bestimmt (Abbildung 5.3). Der theoretische Winkel α einer stumpfen Kante zwischen einer $(1\ 0\ 4)$ -Fläche und der $(0\ \bar{1}\ 4)$ - oder $(\bar{1}\ 0\ 4)$ -Fläche des Calcits beträgt $128,1^\circ$. Der Winkel der Kanten vieler vermessener Kristalle lag zwischen $128,5^\circ$ und $129,7^\circ$. Im Rahmen der Messungenauigkeiten dieser Methode kann man sicher sein, dass es sich um die identifizierten Flächen handelt. Weiterhin betrug der Winkel zwischen den Hauptflächen des Calcit-Kristalls und den parallelen Flächen der Kanten nahezu 0° . Es handelt sich also um die gleichen Flächen und somit stammen alle Flächen der Kanten aus der $\{1\ 0\ 4\}$ -Flächenschaar.

Theoretisch wäre nach diesen Überlegungen auch ein spitzer Winkel β , wie man ihn z.B. zwischen der $(1\ 0\ 4)$ - und der $(0\ 1\ \bar{4})$ -Fläche mit $50,9^\circ$ beobachtet, möglich. Allerdings konnte bei der Vermessung verschiedener Calcit-Proben, die in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ Monocarbonsäuren kristallisiert wurden, nur der stumpfe Kantentyp gefunden werden.

Um den Nachweis zu erbringen, dass Monocarbonsäuren tatsächlich an der Entstehung der Kanten beteiligt sind, wurde mit Fluorescein – auch eine Monocarbonsäure – als Additiv kristallisiert und das Ergebnis per Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.3(f) gezeigt.

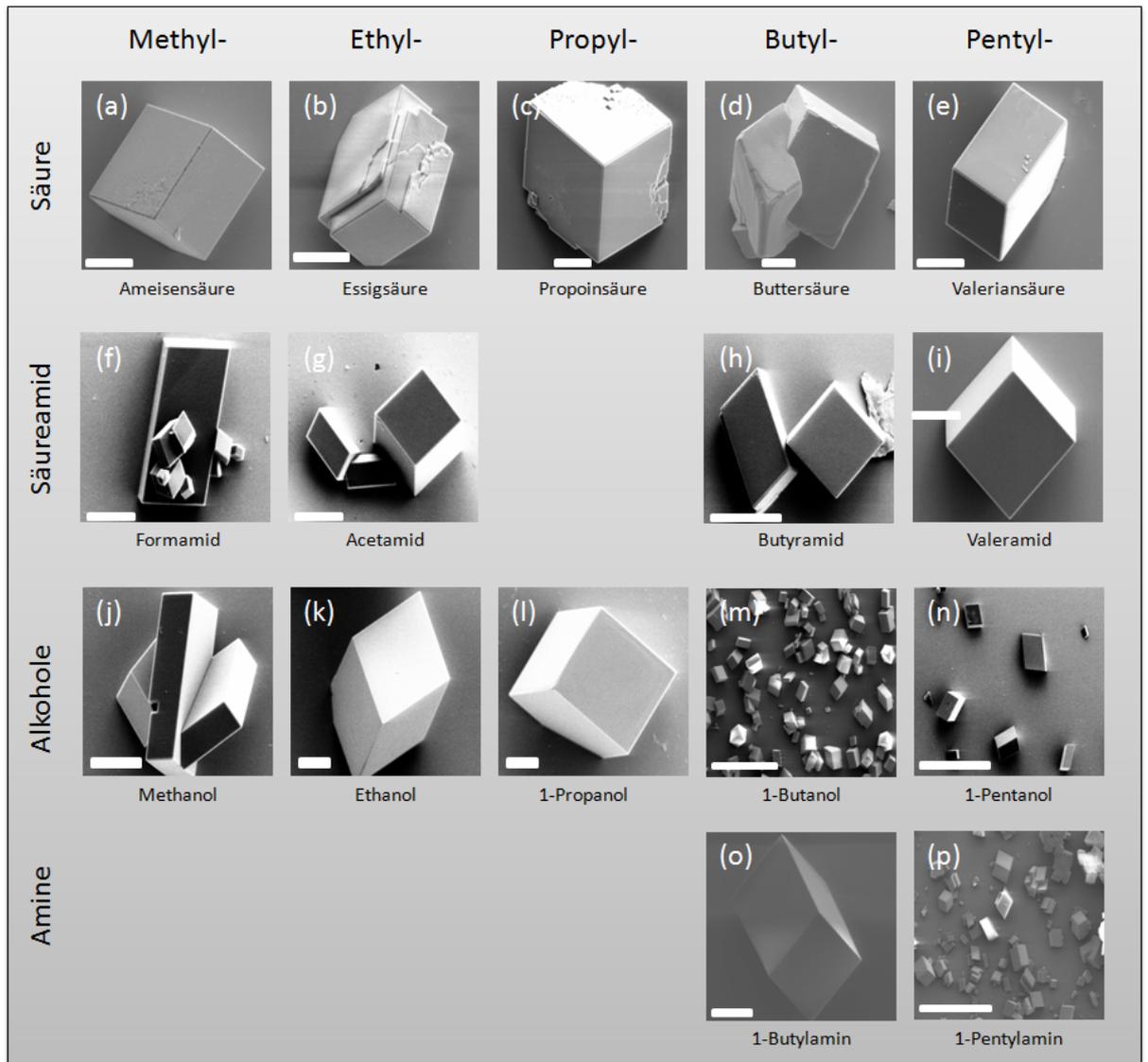


Abbildung 5.2.: Produkte der Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ der Monocarbonsäuren, Carbonsäureamiden, Alkoholen und Aminen. Maßstäbe: (a)-(g) $20 \mu m$, (h) $50 \mu m$, (i) $20 \mu m$, (j)-(l) $20 \mu m$, (m)-(n) $200 \mu m$, (o) $50 \mu m$ und (p) $200 \mu m$.

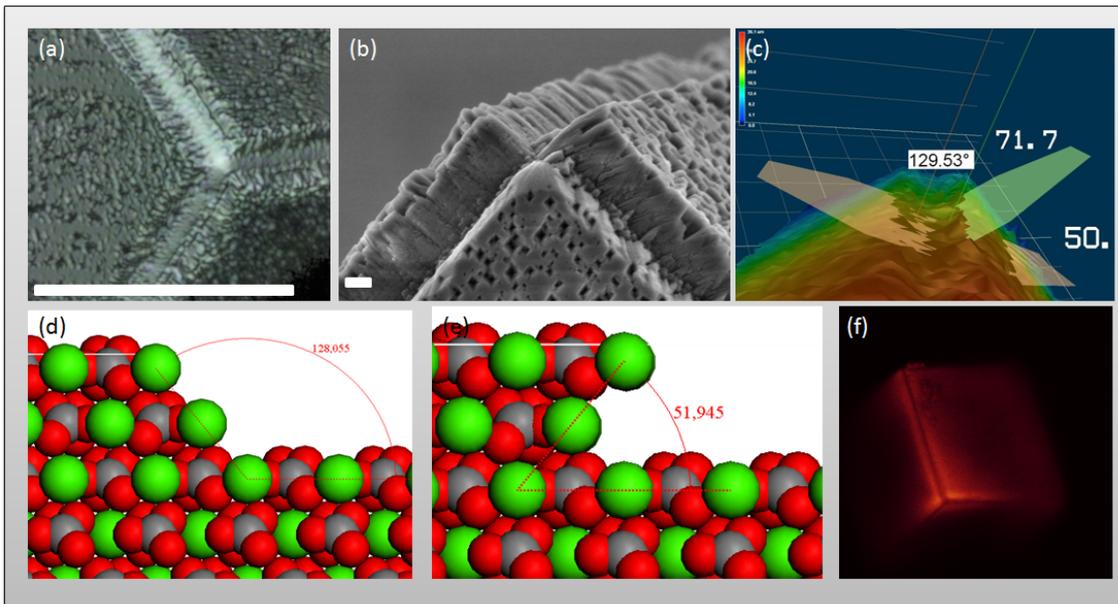


Abbildung 5.3.: (a)-(c) Produkte der Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ Valeriansäure. Maßstäbe: (a) $25 \mu m$ und (b) $200 nm$. (c) 3D-Rekonstruktion einer lasermikroskopischen Aufnahme von Calcit-Kristallen, die in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ Valeriansäure erhalten wurden, der Winkel beträgt $129,53^\circ$. (d) und (e) zeigen die theoretisch möglichen Winkel zwischen zwei Flächen der $\{1\ 0\ 4\}$ -Flächenschaar von $128,055^\circ$ und $50,945^\circ$. (f) zeigt die Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von Calcit, das in Gegenwart von Fluorescein kristallisiert wurde.

5.2.2. Alkohole und Amine

Es scheint so, als ob die Amine und Alkohole keinerlei Einfluss auf die Kristallisation nehmen. Aufgrund der wenig polaren funktionellen Gruppen war dies auch zu erwarten, da der während der Kristallisation in die Lösung eingetragene Ammoniak auch keinerlei Einfluss auf die Calciumcarbonat-Kristallisation ausübt.

5.2.3. Carbonsäureamide

Ein Einfluss der Carbonsäureamide wäre zunächst zu erwarten gewesen, da eine gewisse strukturelle Verwandtschaft mit den Carbonsäuren besteht. Allerdings scheinen die Unterschiede der Polaritätsverhältnisse einen Einfluss auf die Kristallisation zu verhindern.

5.2.4. Dicarbonsäuren

Es scheint also eine den Carbonsäuren eigene Eigenschaft zu sein, die Morphologie des Calcits in einer Weise zu modifizieren, dass die oben beschriebenen Kantendefekte auftreten. Es lag nahe, den Einfluss von Dicarbonsäuren zu untersuchen. So wurden die Oxal-, Malon-, Bernstein-, Fumar- und Maleinsäure bezüglich ihres Einflusses auf die Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht. Die Oxalsäure konnte nicht bei der Standardkonzentration von $1 \frac{mg}{ml}$ untersucht werden, da in diesem Fall bereits aus der ursprünglichen Lösung Calciumoxalat ausgefällt wurde. Die Oxalsäure wird an dieser Stelle also nicht besprochen. Als ein Beispiel für eine Hexacarbonsäure wurde die Mellitsäure untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4(a)-(e) zusammengefasst.

Die Effekte der Dicarbonsäuren sind durchweg wesentlich stärker als diejenigen der Monocarbonsäuren. Hauptprodukt im Falle von Malon- und Bernsteinsäure ist weiterhin Calcit, wobei zunehmende Anteile von Vaterit zu beobachten sind. Die Fumarsäure bewirkt die Kristallisation von Vaterit als Hauptprodukt, die Maleinsäure ein Phasengemisch von Calcit und Vaterit (nahe 50:50), wobei der Calcit teilweise sehr starke Flächen- und Kantendefekte aufweist. Die Mellitsäure wirkt sich nicht auf die Phasenselektion aus. Der Calcit als Hauptprodukt der Kristallisationen weist allerdings sehr starke Defekte auf.

5.2.5. Molecular Modelling

Die Adsorption von allen eingesetzten Monocarbonsäuren an die möglichen Kanten des Calcits wurde auch per Molecular Modelling untersucht. Die Simulationen wurden wie in Kapitel 14 ausführlich beschrieben durchgeführt. Die Carbonsäuren wurden als Mo-

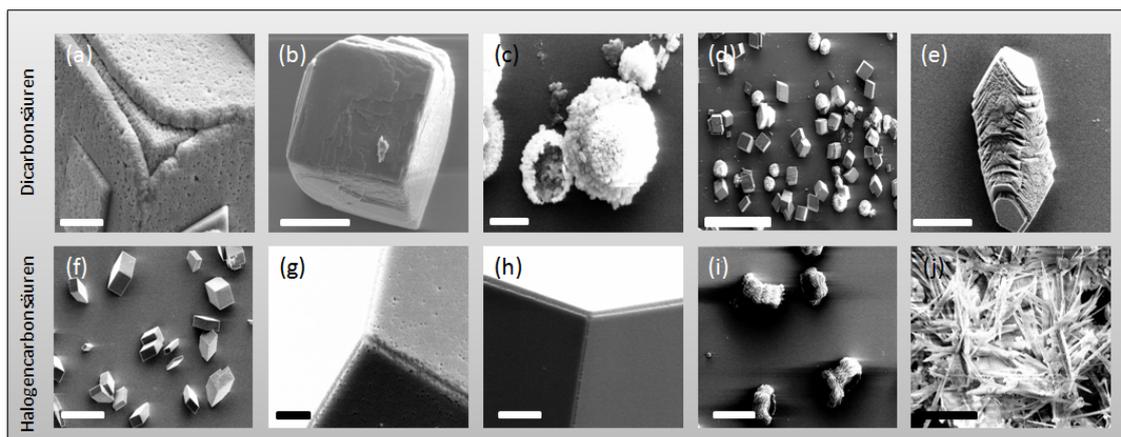


Abbildung 5.4.: Produkte der Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von *oben*: $1 \frac{mg}{ml}$ (a) Malonsäure, (b) Bernsteinsäure, (c) Fumarsäure, (d) Maleinsäure und (e) Mellitsäure. *Unten*: (f) und (g) Chloressigsäure, (h) Dichloressigsäure, (i) Trichloressigsäure und (j) Trichluoressigsäure. Maßstäbe: (a) $5\mu m$, (b) $20\mu m$, (c) $2\mu m$, (d) $200\mu m$ (e) $20\mu m$, (f) $50\mu m$, (g) $2\mu m$, (h) $5\mu m$, (i) $50\mu m$ und (j) $10\mu m$.

noanionen modelliert, da die Säuren bei den herrschenden pH-Werten während der Kristallisation hauptsächlich deprotoniert vorlagen, wie eine einfache Überschlagsrechnung für Essigsäure ($pK_a=4,75$) bei $pH=9$ zeigt:

$$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} \cong \frac{K_a}{[H^+]} \quad (5.1)$$

$$= 1,8 \cdot 10^4 \quad (5.2)$$

Die Adsorptionsenergien sind tabellarisch im Anhang in Kapitel 15.1 zusammengefasst. Eine Auswahl ist in Abbildung 5.5 gezeigt.

Man erkennt, dass die Adsorptionsenergien der Monocarbonsäuren an die Kanten sehr hoch liegen, dagegen liegen die Werte für die Adsorption auf die (1 0 4)-Fläche vergleichsweise niedrig. Die Werte für Wasser, Methanol, n-Butylamin und Formamid liegen weit unter denen der Monocarbonsäuren. Dieser Trend ergibt sich aus der Dominanz der Coulomb-Wechselwirkung (Kapitel 14) zwischen den Ca^{2+} -terminierten Kanten und den Carbonsäureanionen. Weniger stark ist die Wechselwirkung mit den Carbonsäureamiden, die nur eine partielle negative Ladung auf den Gruppen tragen. Die Wechselwirkungen für die Alkohole und Amine sind innerhalb der untersuchten Additive am schwächsten. Eine Übersicht über die theoretischen Ladungen an den funktionellen Gruppen ist im

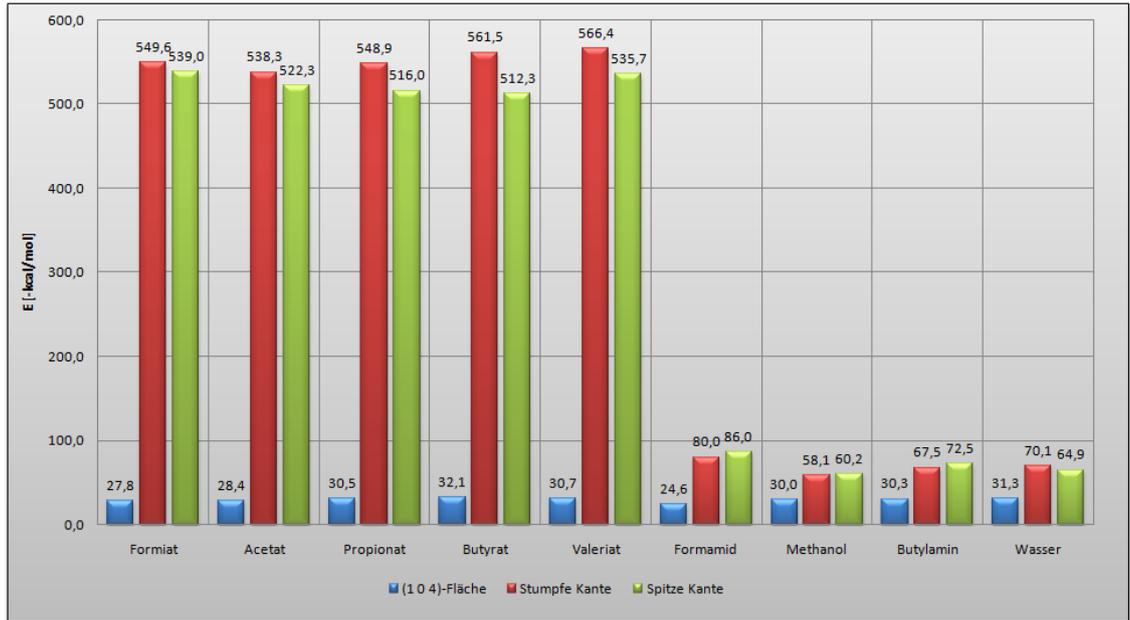


Abbildung 5.5.: Adsorptionenergien der Anionen der Ameisen- und Valeriansäure sowie des Formamids, Wassers, Methanols und n-Butylamins an die möglichen Kanten des Calcits.

Anhang in Kapitel 15.1 auf Seite 163 gezeigt.

5.2.6. Halogen-carbonsäuren

Die Bindungsenergie des Additive scheint die bestimmende Größe für die Ausbildung der beschriebenen Kantendefekte zu sein. Eine Möglichkeit, die Bindungsenergie der Monocarbonsäuren an den Kanten zu erhöhen ist die Substitution von Wasserstoffatomen im Rest der Carbonsäure durch Halogenatome. Zur Kristallisation wurden aus diesem Grund auch Fluor-, Chlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure eingesetzt.

Die Ergebnisse der Kristallisationen stimmen mit den Vermutungen überein (die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4(f)-(j) gezeigt): Bei der Mono- und Dichloressigsäure entsteht weiterhin Calcit mit den bereits beschriebenen Kantendefekten. Die beiden Trihalogen-säuren verhalten sich wie die Dicarbonsäuren: Hauptprodukt der Kristallisationen ist nicht mehr Calcit, sondern im Fall der Trichloressigsäure Vaterit und bei Trifluoressig-säure Aragonit. Die Bindungsenergie hat also einen Grenzwert überschritten, ab dem auch die metastabilen Phasen des Calciumcarbonats gebildet werden.

5.3. Diskussion

Unterschiedliche Einflüsse der Additive bezüglich ihrer funktionellen Gruppen lassen wie folgt zusammenfassen: Je stärker die Additive an die wachsenden Kanten der Calcit-Kristalle adsorbiert werden, desto eher entstehen die bei den Monocarbonsäuren beobachteten Kantendefekte an den Kristallen. Ist die Adsorptionsenergie zu gering, so hat das Additiv, wie z.B. n-Butylamin, keinerlei Einfluss auf das Wachstum des Calciumcarbonats.

Ist die Adsorptionsenergie so hoch, dass das Wachstum des Calcits vollständig unterbunden werden kann, so bilden sich, wie im Fall der Dicarbonsäuren, Trichlor- und Trifluoressigsäure neben oder anstatt Calcit auch andere Phasen des Calciumcarbonats, die durch die Anwesenheit der Additive weniger beeinflusst werden. Ein weiteres prägnantes Beispiel für diese Tatsache wird im nächsten Kapitel 6 beschrieben.

Im Weiteren soll nun hauptsächlich auf die Monocarbonsäuren eingegangen werden, da abgesehen von den Dicarbonsäuren und Halogencarbonsäuren keinerlei Effekte zu beobachten waren.

Da die diskutierten Konzentrationen immer $1 \frac{mg}{ml}$ betragen, ist die molare Konzentration der Additive nicht vergleichbar, da die Molmassen z.T. stark unterschiedlich sind. Um Vergleichbarkeit zu erreichen, wurden alle Kristallisationen auch mit Konzentrationen von 10mM durchgeführt, die Ergebnisse waren allerdings dieselben wie im Fall $1 \frac{mg}{ml}$. Aus diesem Grund werden die Beobachtungen der Kristallisationen weiterhin in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ Additiv diskutiert.

Man kann die Frage stellen, warum die Kanten genau die beobachteten Dimensionen aufweisen und nicht größer bzw. kleiner sind. Die Ursache hierfür ist höchstwahrscheinlich die Konzentration an freier Säure in der Lösung. Wie in Kapitel 6 ausführlich behandelt, können Carbonsäuren als Liganden für Calcium-Ionen fungieren und entsprechende Calcium-Komplexe aufbauen. Die durch fortschreitende Kristallisation von Calciumcarbonat sinkende Konzentration von Calcium-Ionen in Lösung bewirkt, dass die dann freigesetzten Monocarbonsäure-Anionen in das Kristallisationsgeschehen eingreifen können und an die Kanten der wachsenden Kristalle adsorbiert werden können. In Folge der Blockade der Kanten können diese ab einem bestimmten Punkt der Kristallisation nicht mehr weiter wachsen und es kommt zu den beschriebenen Morphologien.

Um diese Theorie zu stützen, müssten Kristallisationen in Gegenwart noch höherer Carbonsäurekonzentrationen durchgeführt werden. Allerdings kann im Fall sehr hoher Säurekonzentrationen kein Calcit mehr erhalten werden, weil das pH-Profil der Kristallisation durch die Säure zu stark beeinflusst wird. Der Einsatz von Carboxylaten, wie z.B. Natri-

umacetat ergibt ähnliche Probleme. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der hohen Konzentration von Natrium-Ionen.

Die Messungen der Winkel der Kanten mittels Rasterlasermikroskopie ergaben, dass es sich ausschließlich um stumpfe Winkel zwischen den verschiedenen Flächen der $\{1\ 0\ 4\}$ -Flächenschaar handelt.

Dass die Monocarbonsäuren tatsächlich an die Kanten und Flächen adsorbiert werden, konnte mittels Fluoreszenzmikroskopie sehr gut nachgewiesen werden. In Abbildung 5.3(f) erkennt man deutlich, dass, wie erwartet, die größte Additivkonzentration tatsächlich an den Kanten zu finden ist.

5.4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass es eine spezifische Eigenschaft der Monocarbonsäuren ist, bei der Kristallisation von Calciumcarbonat zwar keinen Einfluss auf die Phasenselektion zu nehmen, aber zu einem späten Zeitpunkt der Kristallisation so einzugreifen, dass Calcit-Kristalle mit Kantendefekten entstehen. Der Ablauf der Kantenbildung auf molekularer Ebene konnte mittels Molecular Modelling hergeleitet werden.

Additive mit geringeren Wechselwirkungsmöglichkeiten, wie z.B. Alkohole, Amine und Amide, können gar nicht in die Kristallisation des Calciumcarbonats eingreifen, Hauptprodukt in diesen Fällen ist Calcit ohne spezifische Defekte oder Eigenschaften.

Additive mit größeren Wechselwirkungsmöglichkeiten, wie z.B. Dicarbonsäuren und die Hexacarbonsäure Mellitsäure beeinflussen die Kristallisation so stark, dass neben Effekten an der Morphologie auch Phasenselektionseffekte beobachtet werden können. Es entsteht nicht mehr nur Calcit, sondern auch die metastabilen Phasen Aragonit und Vaterit. Ersetzt man nun eine Carboxylfunktion der Dicarbonsäuren durch eine Amin-Gruppe, erhält man Aminosäuren, die unabhängig von ihrer spezifischen Funktionalität auch ein höheres Wechselwirkungspotential besitzen als die reinen Monocarbonsäuren. Auch hier beobachtet man einen Einfluss auf die Phasenselektion (Kapitel 6).

6. Aminosäuren und Chiralität

Behind every mirror there is reflection
of another face.

Der Einfluss der Chiralität von Additiven auf die Kristallisation achiraler Verbindungen wurde in unserer Arbeitsgruppe für den speziellen Fall der natürlichen D- und L-Aminosäuren als Additive bei der Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht.¹ Hierbei hat sich gezeigt, dass sich beim Einsatz der gleichen Aminosäure die Phasenverteilung (Calcit:Aragonit:Vaterit) für die beiden Enantiomere stark unterscheidet.^[94] Während bei der Kristallisation in Gegenwart der natürlichen L-Form von Alanin hauptsächlich Vaterit das Produkt der Kristallisation war, wurde im Falle der D-Form ausschließlich Calcit gefunden. (Abbildung 6.1).

Diese Ergebnisse wurden in der Zeitschrift *Angewandte Chemie* (2007, 119(29), 5716-5721) publiziert. In einem *comment* zu diesem Artikel in der gleichen Zeitschrift bemerkten Lahav und Leiserowitz^[95], dass unsere Ergebnisse grundlegende Gesetzmäßigkeiten der Symmetrie und Thermodynamik verletzen würden und zogen daher unsere Beobachtungen in Zweifel. Als Gründe führten sie die Gegenwart homochiraler chemischer oder biologischer Verunreinigungen an.^[96] Ihre Annahmen stützen sie auf Beobachtungen, die sie bei Ätzfiguren auf den zentrosymmetrischen Kristallen von α -Glycin in Gegenwart von D- und L- α -Aminosäuren gemacht haben, sowie deren Effekt auf die Polymorphie. Alle Vorbehalte, die Lahav und Leiserowitz unserer Arbeit entgegen brachten, konnten ausgeschlossen werden und weitere Hinweise auf den Mechanismus des Einflusses homochiraler Verbindungen auf die Kristallisation achiraler Verbindungen - in unserem Fall des Calciumcarbonats - aufgedeckt werden. Diese Ergebnisse werden in diesem Kapitel präsentiert.

Der Bemerkung von Lahav und Leiserowitz, dass sich durch die Zentrosymmetrie der Calciumcarbonat-Polymorphe die (hkl) - und $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ -Kristallflächen zueinander verhalten

¹Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht: Niklas Loges, Stephan E. Wolf, Martin Panthöfer, Lars Müller, Marc-Christopher Reinnig, Thorsten Hoffmann und Wolfgang Tremel: Reply to "Mirror Symmetry Breaking" of the centrosymmetric CaCO_3 crystals with amino acids. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), S. 3683-3686. DOI 10.1002/anie.200800120

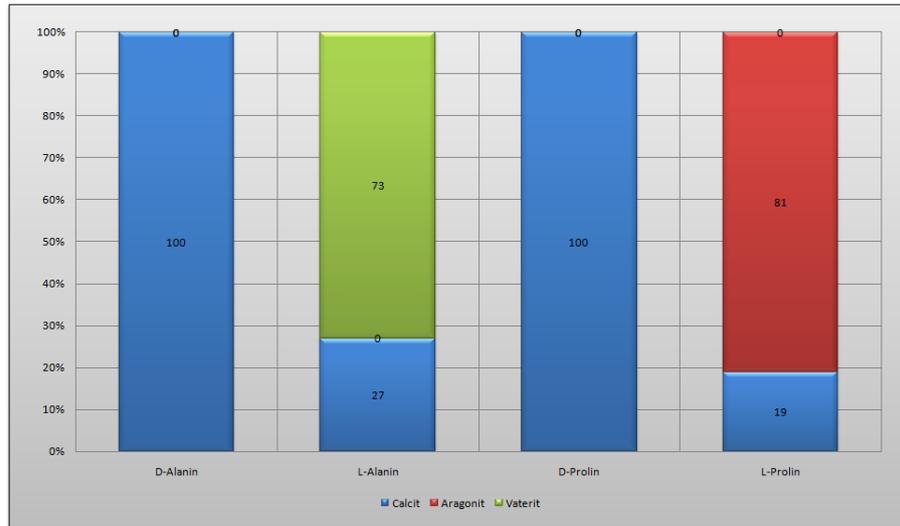


Abbildung 6.1.: Phasenverteilung des Calciumcarbonats, kristallisiert in Gegenwart von D- bzw. L-Alanin und D- bzw. L-Prolin. Der Einfluss der Stereochemie des Additivs auf die Phasenverteilung ist eindeutig erkennbar!

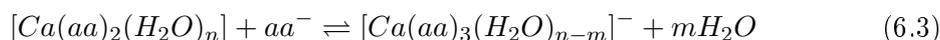
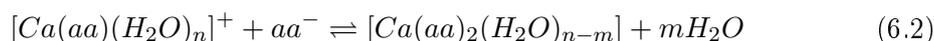
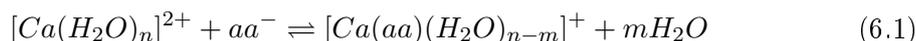
wie Bild und Spiegelbild und somit die Wechselwirkung einer Form eines homochiralen Additivs mit einer der beiden Flächen derjenigen des anderen Enantiomers mit der spiegelbildlichen Fläche entsprechen müssen, ist nichts entgegen zu setzen. Allerdings beziehen sich diese Annahmen auf Wachstum, Auflösung und die physikalischen Eigenschaften defektfreier Kristalle. Im Prinzip sollten sich diese Konzepte im Groben auch auf reale Kristalle übertragen lassen, es stellt sich aber die Frage, ob sich diese Annahmen auch auf die frühen Stadien der Kristallisation und die Keimbildung übertragen lassen.^[97]

6.1. Komplexbildung von Calcium-Ionen mit Aminosäuren

Lahav und Leiserowitz betrachten die umgebende Lösung bei einem Kristallisationsprozess nur als Reservoir getrennter, nicht miteinander in Wechselwirkung stehender Baueinheiten, die nach der klassischen Kristallwachstumstheorie zum Kristall transportiert werden und dort inkorporiert werden. Dies mag ein anwendbares Modell für die Kristallisation von Glycin sein, ist aber sicherlich nicht haltbar für die Kristallisation von Calciumcarbonat aus Lösungen, die neben Calcium- und Carbonat-Ionen auch noch Additive enthalten.

In einer Lösung, die sowohl eine Lewis-Säure in Form der Calcium-Ionen als auch ei-

ne mehrzählige Lewis-Base in Form der Aminosäure enthält, wird es unweigerlich zur Ausbildung verschiedener Komplexe kommen.^[98] Allgemein beschrieben wird dieses Phänomen bei Sangwal^[17]. Die (Bio-)Mineralisation von Calciumcarbonat, also die Keimbildung und das Kristallwachstum in Gegenwart von Aminosäuren (je nach pH-Wert und Säure-Konstanten der betreffenden Spezies als protonierte Aminosäure Haa oder deprotonierte Aminosäure aa^-), Peptiden oder Proteinen ist sowohl kinetisch als auch thermodynamisch durch Ca^{2+} -Aminosäure-Komplexbildung bestimmt:



Die meisten der möglichen Ca^{2+} -Aminosäure-Komplexe sind bis heute weder in Lösung noch im Festkörper nachgewiesen oder strukturell untersucht. Nimmt man zum Beispiel nur Sechsfachkoordination des Calcium-Zentrums an, ergibt sich allein daraus schon eine sehr große Anzahl an möglichen enantiomeren und diastereomeren Ca^{2+} -Aminosäure-Komplexen, die natürlich auch nebeneinander in Lösung vorliegen können (Abbildung 6.4). Daneben scheint es auch plausibel, dass fünf- und siebenfach koordinierte Spezies, sowie mehrkernige Komplexe existieren.^[99] Dass die Calcium-Ionen nun nicht als uniforme einfache Baueinheiten in Lösung vorliegen, sondern in Form vieler möglicher Komplexverbindungen mit der Aminosäure (also mit unterschiedlichen Strukturen, Symmetrien und thermodynamischen Eigenschaften), wird sicherlich ein wichtiger Faktor sein, der die Keimbildung sowie das Kristallwachstum stark beeinflussen wird.

Sieht man sich beispielsweise die Komplexstabilitätskonstanten aus den Arbeiten von Gianguzza et al.^[100] an, so zeigt es sich, dass zwar die Verbindung $[Ca(Hala)(H_2O)_n]^{2+}$ bei $pH > 8,5$ nur in sehr kleinen Anteilen vorhanden ist, wird die Lösung aber stärker basisch, bildet sich der Alaninato-Komplex $[Ca(ala)(H_2O)_n]^+$ und bei $pH > 11$ liegen 16% aller Calcium-Spezies in dieser Form vor. Man kann also nicht über diesen Punkt hinwegsehen.

Um diesen Punkt näher zu untersuchen, wurden von Lösungen, die neben Calcium-Ionen auch Alanin enthielten, Positiv-Ion-ESI Massenspektren aufgenommen (Abbildung 6.2(a)). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind vollständig konsistent mit dem oben Gesagten: Die Lösungen enthalten sowohl mono-, di- als auch tri-substituierte Ca^{2+} -Alaninato-Komplexe: $[Ca(ala)_3+2H]^+$, $[Ca(ala)_2(H_2O)_x+H]^+$ und $[Ca(ala)(H_2O)_2]^+$.

Weitere herausragende Signale im Massenspektrum können mehrkernigen Komplexen zugeordnet werden: $[Ca_2(ala)_2(H_2O)_5]^{2+}$, $[Ca_2(ala)_3(H_2O)]^+$, $[Ca_2(ala)_3(H_2O)_5+H]^+$ und

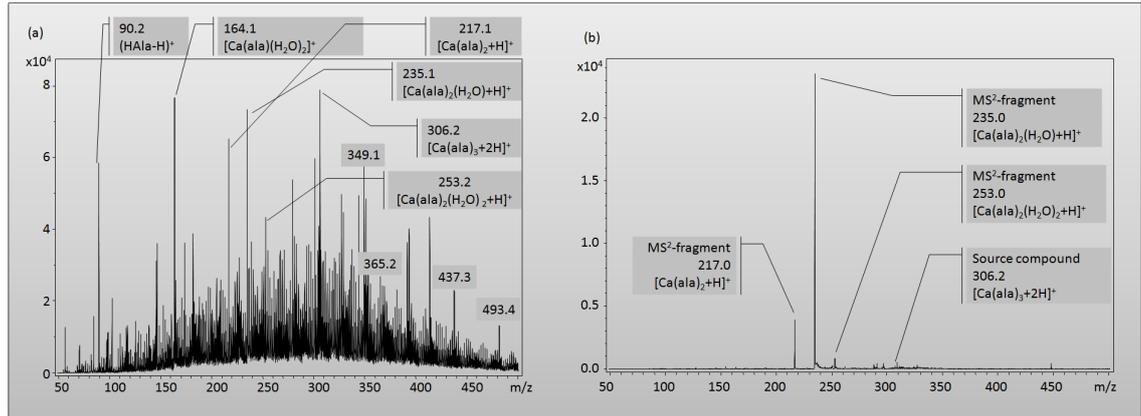
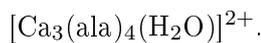


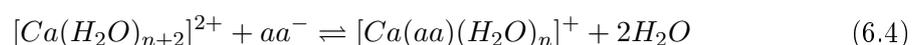
Abbildung 6.2.: ESI(+)-Massenspektren einer wässrigen Lösung von Ca^{2+} und Alanin. (a) Vollständiges Massenspektrum im Bereich $50 \leq \frac{m}{z} \leq 500$. (b) MS^2 ($306 \frac{m}{z}$), zeigt die Fragmentierung des Calcium-tris-alaninato-Komplexes beim Beschuss mit He^+ -Ionen.



6.1.1. Detaillierte Besprechung der Komplexbildung

Eine Aminosäure ohne funktionellen Rest, wie zum Beispiel Glycin (Hgly, R=H) oder Alanin (Hala, R=CH₃) kann – abhängig vom pH-Wert – als neutraler $^+\text{NH}_3\text{CHRCO}_2^-$ (Haa) oder monoanionischer $\text{NH}_2\text{CHRCO}_2^-$ (aa^-) Ligand wirken. Basierend auf dem Pearson-Konzept^[101] der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB - *hard and soft acid and bases*), wird das harte Ca^{2+} -Ion die Koordination durch die harte, deprotonierte Carboxylatgruppe bevorzugen, allerdings wird sicherlich auch die Koordination des Calcium-Zentralions durch die Aminogruppe eine wichtige Rolle spielen, wodurch aus den Aminosäuren zweizählige Liganden werden. Für eine sechsfach-Koordination kommen somit mono-, di- und tri-substituierte Chelatkomplexe in Betracht. Ein Beispiel für einen tris-Alaninato-Komplex ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

In wässrigen Lösungen ist die Wechselwirkung zwischen neutralen Aminosäuren und den Calcium-Ionen so schwach, dass in einigen potentiometrischen Untersuchungen nur der monosubstituierte Komplex $[\text{Ca}(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ nachgewiesen werden konnte.^[102] Diese Komplexe haben sehr kleine Stabilitätskonstanten, die entsprechenden log K-Werte des Gleichgewichts



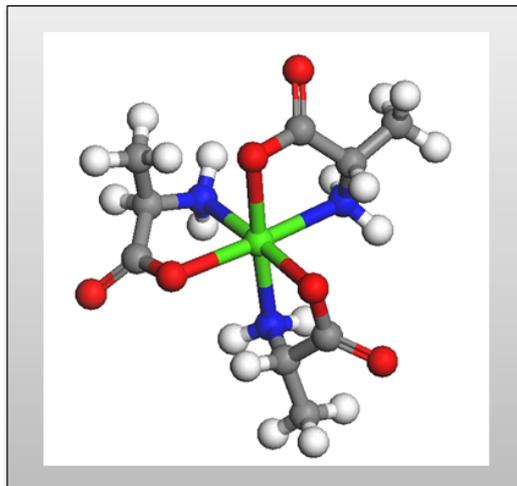
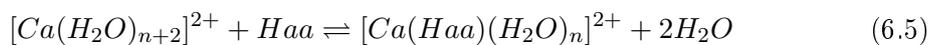


Abbildung 6.3.: Calcium-tris-alaninato-Komplex.

liegen im Bereich 1,03-1,51 für $[\text{Ca}(\text{gly})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ und 1,19 bis 1,36 für $[\text{Ca}(\text{ala})(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ (bei 25 bzw. 37°C und verschiedenen Ionenstärken).^[99,100,102-106] Der zweite bis heute in Lösung beobachtete Komplex mit einer neutralen Aminosäure, $[\text{Ca}(\text{Haa})(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, besitzt eine noch geringere Stabilität. Der log K-Wert für das Gleichgewicht



beträgt 0,35 (25°C, 1.0 M).^[100]

Experimentell ist die Bindungssituation in den Calcium-Aminosäure-Komplexen recht unklar, z.B. lässt sich die N,O-Chelatbindung durch NMR-Studien nur schwer nachweisen, da die Signale durch die Linienverbreiterung durch ^{14}N und ^{17}O in alkalischen Ca^{2+} -Hgly und Ca^{2+} -Hala-Lösungen nur schwer interpretierbar sind.^[102,107] Allerdings legen die Kenntnisse der grundlegenden Komplexbildungstheorien nahe, dass eine Bindung sowohl über das Sauerstoff-Atom der Carboxylat-Gruppe als auch über das Stickstoff-Atom der Aminogruppe der Aminosäure ausgebildet wird. Beides wird durch semiempirische Rechnungen (MOPAC, PM3-Basissatz) nahegelegt.

Bei höheren Konzentrationen sind auch die di- und tri-substituierten Komplexe, $[\text{Ca}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ und $[\text{Ca}(\text{aa})_3]^-$, zu erwarten, sowie auch mehrkernige Ca^{2+} -Aminocarboxylat-Komplexe des Typs $[\text{Ca}_x(\text{aa})_{2x}]$ ($x \geq 2$). Die Massenspektren der Calcium-Alain-Lösungen (Abbildung 6.2(a)) zeigen genau diese Spezies: Die Lösung enthält mono-, di- und tri-substituierte Ca^{2+} -Alaninato-Komplexe. Allerdings sind deren relativen Mengen nur sehr schwer aus den Massenspektren abzuleiten und es ist nicht ausgeschlossen, dass ein Teil

dieser Komplexe erst bei der Aufkonzentration während des Messprozesses gebildet wurde oder auch schon ursprünglich in Lösung vorhanden waren.

Ein auffälliges Signal bei $\frac{m}{z}=306,2$ (relative Intensität = 100% im Bereich $\frac{m}{z}$ 50 bis 500) weist die Masse eines tri-substituierten Komplexes auf und ist damit ein hinreichender Beweis für dessen Existenz. Die Signale bei 327,1 und 340,1 weisen auf die entsprechenden Mono- und Dihydrat-Komplexe $[\text{Ca}(\text{ala})_3(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Ca}(\text{ala})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ hin. Eine kürzlich veröffentlichte Einkristalluntersuchung eines Ca^{2+} -Alaninato-Komplexes hat gezeigt, dass sich aus einer wässrigen Lösung von Calcium-Ionen und rac-Alanin ein achiraler siebenfach koordinierter Komplex der Formel $[\text{Ca}(\text{ala})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ abscheidet, wobei beide Alanin-Liganden sowohl über die Carboxylat- als auch die Amin-Gruppe gebunden sind. Zusätzliche Signale bei $\frac{m}{z}=217,1$ bzw. 235,1 und 253,1 zeigen die Existenz des disubstituierten Ca^{2+} -Alaninato-Komplexes in seiner unhydratisierten sowie der Mono- und Dihydrat-Form. Die Existenz der monosubstituierten Komplexe ist durch Signale bei 147,1 sowie 164,1 und 182,1 für den Mono-, Di- und Trihydrat-Komplex belegt.

Das Signal bei $\frac{m}{z}=90,2$ zeigt unkoordiniertes Alanin. Wichtige Signale bei höheren Massen können zum Teil mehrkernigen Komplexen zugeordnet werden:

$\frac{m}{z}$	Zugeordnete Verbindung
349,1	$[\text{Ca}_2(\text{ala})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
365,2	$[\text{Ca}_2(\text{ala})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$
437,3	$[\text{Ca}_2(\text{ala})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$
437,3	$[\text{Ca}_2(\text{ala})_3(\text{H}_2\text{O})_5]$
494,6	$[\text{Ca}_3(\text{ala})_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Somit lassen sich alle wichtigen Signale innerhalb des ESI-Massenspektrums den entsprechenden Calcium-Alanin-Komplexen zuordnen. Gleichzeitig ist deren Existenz bewiesen. Abbildung 6.2(b) zeigt ein MS^2 der Spezies bei $\frac{m}{z}=306,2$. Hier kann die Fragmentierung des Komplexes $[\text{Ca}(\text{ala})_3+2\text{H}]^+$ während des Bombardements mit He^+ -Ionen beobachtet werden. Die Verbindung kann einen Alanin-Liganden verlieren: $306,2 \rightarrow 217,0$ und anschließend ein (235,0) bzw. zwei (253,0) Wassermoleküle aufnehmen und damit wieder einen koordinativ gesättigten Zustand einnehmen.

Jeder der bis jetzt diskutierten Komplexe kann in verschiedenen Formen vorliegen. Für einen Bis-Alaninato-Komplex können acht stereoisomere (zwei *trans*- und sechs *cis*-Isomere) existieren. In der *cis*-Form wiederum existieren Enantiomerenpaare aus jeweils drei Diastereomeren, sowie zwei Diastereomere für das *trans*-Isomer.

Die tri-substituierten oktaedrischen Komplexe mit drei Alaninato-Liganden sind chiral und können jeweils als Δ - und Λ -Isomer auftreten, falls die absolute Konfiguration des Chelatrings vernachlässigt wird (Abbildung 6.4). Berücksichtigt man darüber hinaus auch

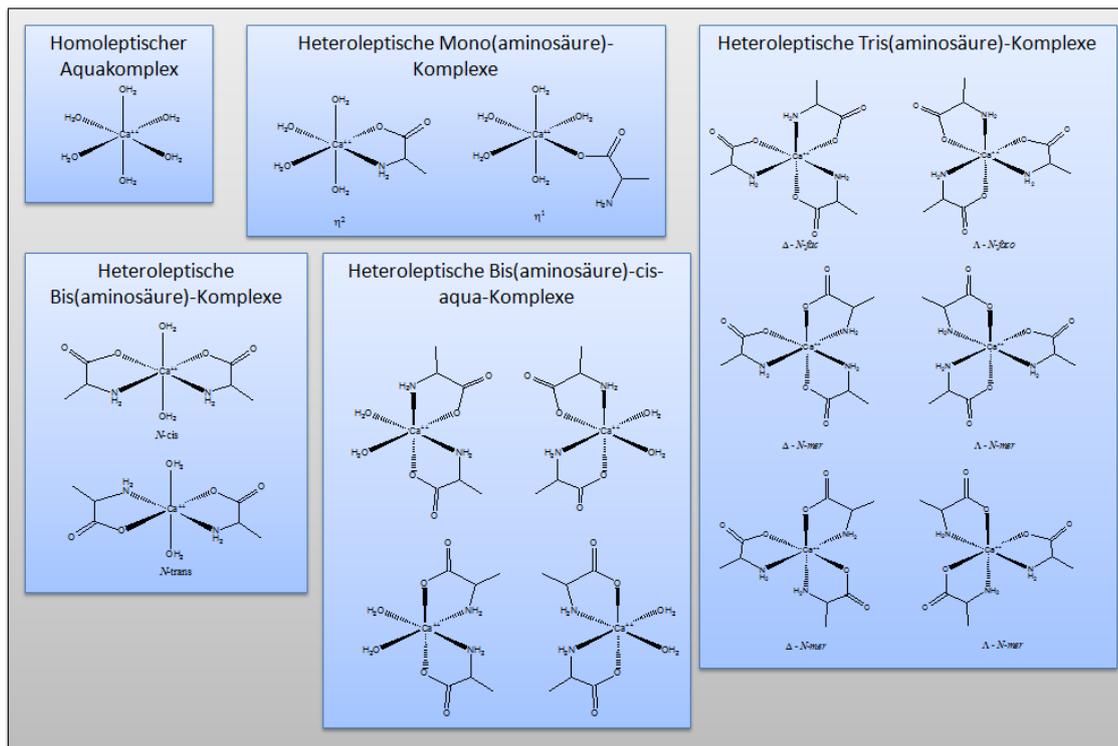


Abbildung 6.4.: Mögliche Calcium-Alaninato-Komplexe. Die Stereochemie der Aminosäurereste ist nicht gezeigt.

die Ringkonformationen, führt dies zu vier Enantiomerenpaaren: $\Delta\delta\delta\delta$ und $\Lambda\lambda\lambda\lambda$, $\Delta\delta\delta\lambda$ und $\Lambda\lambda\lambda\delta$, $\Delta\delta\lambda\lambda$ und $\Lambda\lambda\delta\delta$, $\Delta\lambda\lambda\lambda$ und $\Lambda\delta\delta\delta$.

Für unsymmetrische Liganden, wie den hier betrachteten N-O-bis-chelate Komplexen $[\text{Ca}(\text{aa})_3]^{z-}$ muss darüber hinaus auch die *fac*- und *mer*-Isomerie berücksichtigt werden. Aus dieser Diskussion folgt, dass die Lösung aus Calcium-Ionen und Aminosäuren – im speziellen Fall Alanin – neben einer geringen Menge unkoordinierter Aminosäuren eine sehr große Anzahl an diastereomeren Ca^{2+} -Aminosäure-Komplexen enthält, die bei der Betrachtung der Beeinflussung der Kristallisation berücksichtigt werden müssen und als intrinsische *homochirale Kontamination* betrachtet werden können. Es ist offensichtlich, dass jede dieser Verbindungen anders mit den Flächen und Wachstumskanten der wachsenden Calciumcarbonat-Kristalle wechselwirken kann und somit die Kristallisation auf die unterschiedlichste Weise beeinflusst. Besonders für die Diastereomeren gilt nicht, dass die eine Form in identischer Weise mit einer Fläche wechselwirkt, wie das Gegenstück mit der Gegenfläche.

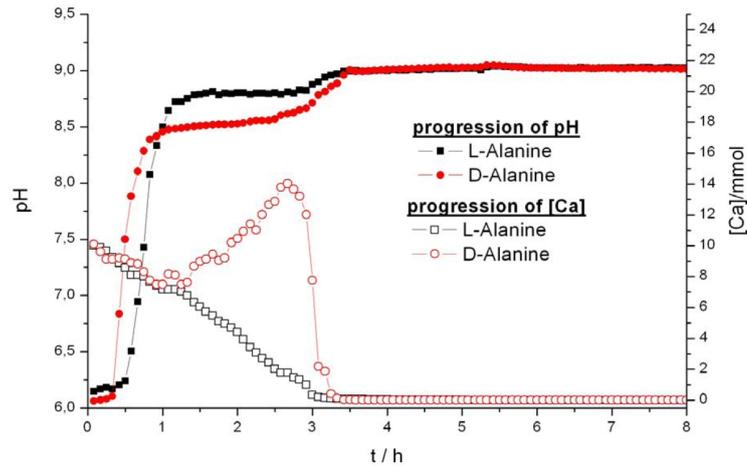


Abbildung 6.5.: Entwicklung des pH-Wertes und der Calcium-Ionenkonzentration während einer Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von L- bzw. D-Alanin als Additiv. (Der scheinbare Anstieg der Calcium-Konzentration über den maximal möglichen Wert von 10mM ist dadurch zu erklären, dass die Calcium-sensitive Elektrode auch gegenüber Protonen und Ammoniumionen nicht vollkommen unempfindlich ist.)^[108]

6.2. Die Bedeutung des pH-Wertes

Die Komplexchemie des Ca^{2+} -Ions in Verbindung mit den oben präsentierten massenspektroskopischen Untersuchungen bietet mögliche Anhaltspunkte zur Erklärung der beobachteten unterschiedlichen Einflüsse von Enantiomerenpaaren der gleichen Aminosäure auf die Kristallisation von Calciumcarbonat. Zum Beispiel zeigt schon die zeitabhängige pH-Wert-Messung während der Kristallisation deutliche Unterschiede zwischen D- und L-Alanin als Additiv. (Abbildung 6.5).

Wird L-Alanin als Additiv eingesetzt, beobachtet man das uniforme Kristallisationsprofil einer stetigen Kristallisation. Im Gegensatz dazu scheint die Kristallisation in Gegenwart von D-Alanin als ein Zweistufenprozess abzulaufen. Auch das pH-Plateau, das nach ca. einer Stunde Kristallisationsdauer erreicht wird, zeigt deutliche Unterschiede für beide Alanin-Enantiomere als Additiv. Diese Tatsache kann durch ein unterschiedliches Komplexbildungsverhalten erklärt werden. Im Falle des D-Alanins findet die Kristallisation früher statt, das pH-Plateau ist früher erreicht und liegt bei einem geringeren pH-Wert. Während der Kristallisation in Gegenwart von L-Alanin beginnt der Kristallisationsprozess deutlich später, was darauf hinweist, dass eine höhere Übersättigung notwendig ist, um in diesem Fall Kristallisation zu bewirken. Dies ist ein Hinweis auf die Stabilität der

Komplexe von Calcium-Ionen mit L-Alanin. Diese Beobachtungen werden auch durch Messungen der Ca^{2+} -Konzentrationen in Lösung während der Kristallisation mit Hilfe einer Ca^{2+} -sensitiven Elektrode gestützt.

Verunreinigungen können eine wichtige Rolle bei den frühen Stadien der Kristallisation spielen (hier ist den Ausführungen von Lahav und Leiserowitz nichts hinzuzufügen). Die in den vorgestellten Untersuchungen eingesetzten Aminosäuren werden auf verschiedenen Synthesewegen hergestellt und könnten daher verschiedene Anteile unterschiedlicher Verunreinigungen enthalten, z.B. synthetische chirale Precursor oder Auxiliare. Die kommerziell erhältlichen L-Aminosäuren werden in der Regel durch Fermentation und Extraktion aus Naturprodukten hergestellt. Jede Aminosäure muss aus einer komplexen Mischung mit anderen Aminosäuren und anderen Naturstoffen isoliert werden. Als Folge dieses Prozesses können andere L-Aminosäuren als Verunreinigung auftreten. D-Aminosäuren werden entweder durch asymmetrische Synthese hergestellt oder aus einem racemischen Gemisch extrahiert. Wie im folgenden Kapitel dargestellt, können wir jegliche Verunreinigung der von uns verwendeten Aminosäure bis zum Promill-Bereich ausschließen.

Der unterschiedliche Verlauf der pH-Werte während der Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von L- bzw. D-Alanin lässt sich aber auch mit solchen chemischen, biologischen oder anderen homochiralen Verunreinigungen nicht erklären, denn der pH-Wert ist eine thermodynamische Volumengröße der gesamten Lösung.

6.3. Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von Aminosäuren mit kontrollierten Verunreinigungen

Die Reinheit der eingesetzten Aminosäuren wurde routinemäßig per ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Kapitel 15.2 ab Seite 165). Dabei zeigten sich keinerlei Verunreinigungen durch andere Aminosäuren oder sonstige wasserstoffhaltigen Verbindungen. Um die Verunreinigung der enantiomerenreinen Aminosäuren zu untersuchen und vor allem die Kontamination mit dem jeweiligen Gegenenantiomere auszuschließen, wurden die Aminosäuren zusätzlich mit Gaschromatographie mit chiralen Säulen untersucht. Die Proben von D- und L-Alanin and D- und L-Valin enthielten weniger als 0,1% Verunreinigungen, das von uns eingesetzte D- und L-Prolin enthielt 0.13% bzw. 0.12% Verunreinigungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Die analytischen Daten legen nahe, dass die in geringsten Mengen vorhandenen Verunreinigungen kaum der Grund für die Beobachtungen bei der Kristallisation von Calciumcarbonat sein können. Um aber dezidiert den Einfluss solcher chiralen Verunreinigungen zu untersuchen, wurde Calciumcarbonat in Gegenwart einer enantiomerenreinen Ami-

Tabelle 6.1.: Reinheit der verwendeten Aminosäuren laut chiraler HPLC-Untersuchungen.

Probe	Nebenkompontenten (rel. Fläche, in%)	Hauptkomponente (rel. Fläche, in%)
L-Alanin	<0.1	>99.9
D-Alanin	<0.1	>99.9
L-Valin	<0.1	>99.9
D-Valin	<0.1	>99.9
L-Prolin	0.11	99.89
D-Prolin	0.13	99.87

nosäure, die durch 1.0‰ bzw. 1.0% einer zweiten Aminosäure kontrolliert kontaminiert wurde, kristallisiert (Abbildung 6.6(a)-6.6(d)).

Die Phasenanalyse der Produkte der Kristallisationen mit enantiomerenreinen Aminosäuren wurde in Wolf et al.^[94] ausführlich diskutiert. Schon mit einer gezielten Verunreinigung mit nur 1‰ einer zweiten Aminosäure wird diese Phasenselektion vollständig zerstört (Tabelle 6.2 und Abbildung 6.7).

Das folgende Beispiel in Abbildung 6.6(a)-6.6(d) zeigt, wie drastisch die Phasenverteilung des Calciumcarbonats durch die Anwesenheit von D- und L- α -Aminosäuren als Verunreinigung beeinflusst wird. Zwei sehr deutliche Beispiele sind die Kristallisationen mit D- und L-Alanin bzw. D- und L-Prolin, da hier im Falle der nicht kontaminierten Additive die Phasenselektivität extrem ausgeprägt ist: Während im Falle beider D-Isomere ausschließlich Calcit gebildet wird, ist das Hauptprodukt im Falle des L-Alanins Vaterit bzw. Aragonit im Falle des L-Prolins. (Siehe auch Abbildung 6.1).

Wurde nun zu den Lösungen 1,0 Gewichts-‰ bzw. 1,0Gewichts-% der Fremdaminosäure zugefügt, änderte sich das Bild vollständig. War das Produkt der Kristallisation mit reinem D-Alanin 100% Calcit, änderte sich die Phasenverteilung zu 63/20/17 (Calcit/Aragonit/Vaterit) im Falle der Verunreinigung mit 1,0‰ L-Valin bzw. 14/1/85 bei einer Verunreinigung mit 1,0%. Analoge Ergebnisse wurden für alle untersuchten Fälle erhalten und sind in Tabelle 6.2 und Abbildung 6.6(a) - 6.6(d) zusammengefasst. Generell lässt sich der Trend erkennen, dass die gerichtete Phasenselektion der reinen Aminosäuren durch gezielte Verunreinigungen ein mehr oder weniger statistisches Phasengemisch zur Folge haben und somit die Selektivität vollständig verloren geht.

Man kann zweifelsfrei den Schluss ziehen, dass homochirale Verunreinigungen, die nach Lahav und Leiserowitz^[95] die Ursache der beobachteten Phasenselektion sein sollten, diese Fähigkeit zur gezielten Phasenselektion nur zerstören anstatt sie zu erklären!

Es ist eine wohl bekannte Tatsache, dass die Polymorphie von Calciumcarbonat durch

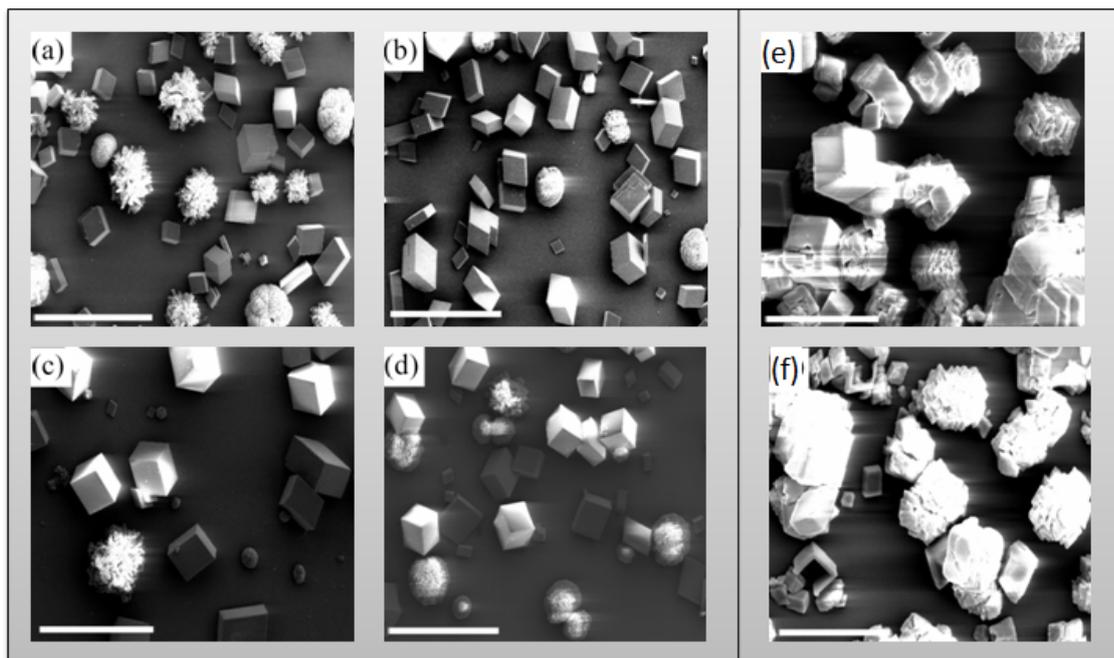


Abbildung 6.6.: SEM-Bilder von Calciumcarbonat, das in Gegenwart von gezielt verunreinigtem D- bzw. L-Alanin kristallisiert wurde, Maßstab jeweils $200\mu\text{m}$. (a)-(d) nach der Ammoniumcarbonat-Methode: (a) L-Alanin mit 1.0‰ L-Valin, (b) L-Alanin mit 1.0‰ D-Valin, (c) D-Alanin mit 1.0‰ L-Valin und (d) D-Alanin mit 1.0‰ D-Valin. (e) und (f) nach der Cölfen-Methode: (e) L-Alanin mit 1.0‰ D-Valin und (f) L-Alanin mit 1.0‰ L-Valin.

Tabelle 6.2.: Abhängigkeit der Calciumcarbonat-Phasenverteilung (Calcit/Aragonit/Vaterit) vom Gehalt und der enantiomeren Zusammensetzung der Aminosäuren.

	Enantiomerenreine Aminosäure	1.0‰ L-Valin	1.0% L-Valin	1.0‰ D-Valin	1.0% D-Valin
L-Alanin	27/0/73	63/20/17	14/1/85	56/1/44	49/0/51
D-Alanin	100/0/0	38/23/40	40/15/45	49/11/41	30/26/44
L-Prolin	19/81/0	21/4/76	37/11/52	44/5/50	21/12/67
D-Prolin	100/0/0	35/13/52	23/3/74	62/17/22	

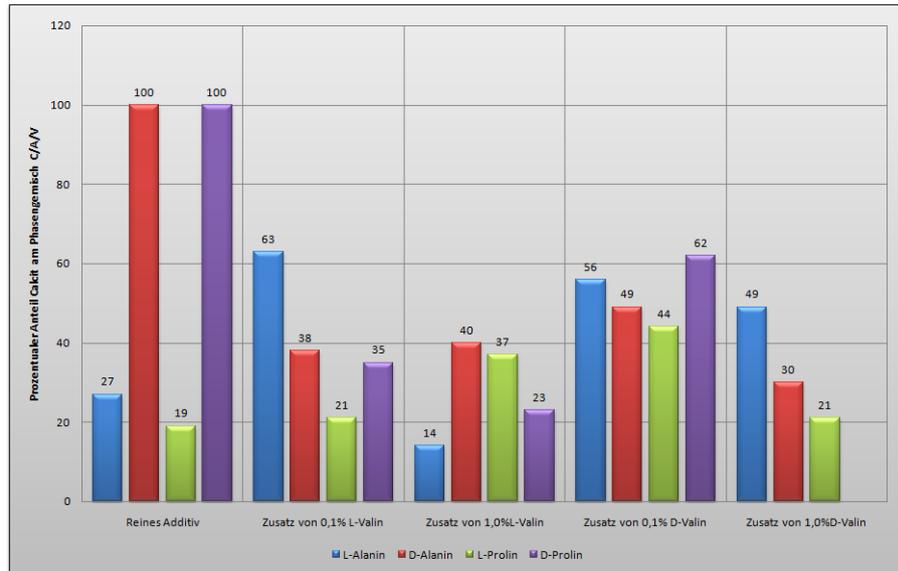


Abbildung 6.7.: Phasenverteilung des Calciumcarbonats, kristallisiert in Gegenwart von D- und L-Alanin.

andere Faktoren, wie z.B. pH-Wert, Temperatur, Übersättigung und Ausgangs-Ionenkonzentration stark beeinflusst wird. Während bei Raumtemperatur in einem pH-Bereich zwischen 8,5 und 10,0 Vaterit das Hauptprodukt von Kristallisationen ohne Additiv ist,^[109] erhöht sich der Gehalt an Calcit und Aragonit beim Erhöhen der Temperatur. Die Bildung von Aragonit hat ihr Maximum bei pH=11, darüber ist Calcit das Hauptprodukt.^[110]

Wird Calciumcarbonat aus Lösungen von Calciumhydroxid in einer CO₂-Atmosphäre analog dem Protokoll von Page und Cölfen^[108] in Gegenwart von enantiomerenreinen Aminosäuren durchgeführt, bildet sich ausschließlich Calcit (Abbildung 6.6(e), 6.6(f)).

Der Unterschied der Kristallisationsexperimente nach der Ammoniumcarbonatmethode und der Cölfen-Methode^[108] liegt in den Start-pH-Werten und der Entwicklung der pH-Werte während der Kristallisation (Abbildung 6.8). Der pH-Wert bestimmt durch seinen Einfluss auf das Gleichgewicht der Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen in Lösung nicht nur die Übersättigung, sondern bestimmt auch – durch die Protonierungsgleichgewichte der Aminosäuren (Haa, aa (zwitterionisch) und aa⁻) – die Konzentration der aktiven Ca²⁺-Spezies in Lösung (siehe Abschnitt über die Komplexbildung), die in die Komplexbildungsgleichgewichte 6.1-6.3 involviert sind.

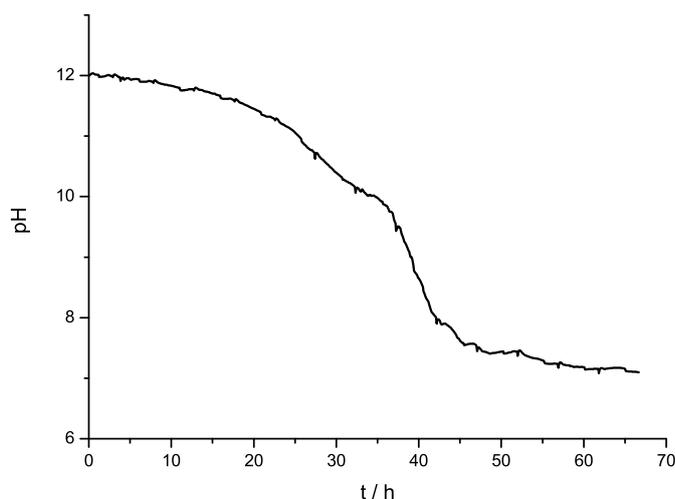


Abbildung 6.8.: Entwicklung des pH-Wertes während der Kristallisation von Calciumcarbonat nach der Cölfen-Methode in Gegenwart von L-Alanin.

6.4. Zusammenfassung

Im Gegensatz zur Kristallisation von Glycin aus reinen Lösungen, wird die Keimbildung und das Kristallwachstum von Calciumcarbonat aus Lösungen, die neben den Calcium- und Carbonat-Ionen auch noch Aminosäuren als Additive enthalten, durch die reichhaltige Komplexchemie von Calcium mit Aminosäuren bestimmt. Diese wiederum wird stark beeinflusst durch den Protonierungsgrad der Aminosäuren und damit durch den pH-Wert der Lösung.

Die Existenz der mono-, di- und tri-substituierten Ca^{2+} -Aminosäure-Komplexe konnte für den Fall von Alanin per ESI-Massenspektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Zahl der sich dabei bildenden Isomere ist außerordentlich groß und streift alle möglichen Arten der Isomerie – von *cis-trans*-Isomerie über *fac-mer*-Isomerie bis hin zur Stereochemie. Diese Komplexverbindungen, die beim Calciumcarbonat-Kristallwachstum die Bausteine liefern, bieten eine unerschöpfliche Möglichkeit von Wechselwirkungen mit den wachsenden Flächen und Stufen der Kristalle und liefern somit eine Möglichkeit zur Erklärung der Beobachtung der Phasenselektivität durch enantiomerenreine Aminosäuren.

Teil III.

Kooperative Mechanismen des Kristallwachstums und deren Kontrolle durch Polymere und SAMs

7. (AA)(AMPS)-Polymere als Additive bei der Kristallisation von Calciumcarbonat

Seitdem er verkalkt ist, hält er sich für ein Denkmal.

Stanislaw Jerzy Lec

7.1. Eine kurze Einführung zu (AA)(AMPS)-Polymeren

Funktionelle, wasserlösliche Polymere, die Ionen abfangen – komplexieren – können, spielen eine wichtige Rolle bei der Verhinderung von Kalkablagerungen.^[111,112] In diesem Kontext werden Polycarboxylat-Polymere als Detergenzien in Spülmittelformulierungen für Spülautomaten verwendet. Allerdings spielen diese Polymere darüber hinaus auch eine wichtige Rolle in der Verhinderung von Kalkablagerungen in Rohren jeglicher Art, wie z.B. industriellen Wasserkühlkreisläufen.

Besonders durch das gesetzliche Verbot von Polyphosphaten als Detergenzien aus Umweltschutzgründen, sind Polycarboxylat-Polymere wie z.B. Polyasparaginsäure und Poly(acrylsäure-co-maleinsäure) weit verbreitet, allerdings bieten sie nicht das exzellente Verhalten der Polyphosphate.^[113]

Verglichen mit den eben erwähnten Polymeren, zeigten (AA)(AMPS)-Polymere ein weit besseres Verhalten als Inhibitoren von Kalkablagerungen. Die generelle Struktur dieser Polymere ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Sie setzen sich aus den beiden Monomeren Acrylsäure (AA) und 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure (AMPS) zusammen.

Die sulfonierten Seitengruppen der (AMPS)-Einheiten sind sehr gute Bindungsstellen, um an den Kristall anzubinden. Hierbei wird eine starke koordinative Bindung von der Sulfonatgruppe zu Calcium-Ionen in der Kristallfläche ausgebildet. Die Carboxylat-Gruppen der (AA)-Einheiten hingegen wechselwirken schwächer mit den entsprechenden

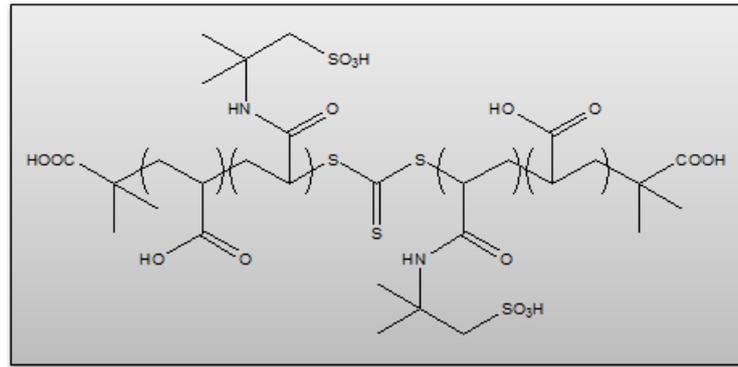


Abbildung 7.1.: Poly(acrylsäure-co-2-acrylamido-2-propansulfonsäure)-Copolymer.

Kristallflächen (bedingt durch die Ladungsdichte an der jeweiligen funktionellen Gruppe).

Außerdem kann man davon ausgehen, dass beide funktionellen Gruppen in der Lage sind, Calcium-Ionen in Lösung sehr gut zu komplexieren. Hierbei wird auch der Chelat-Effekt eine wichtige Rolle spielen, da durch das Polymerrückgrad eine örtliche Nähe der funktionellen Gruppen erzwungen wird.

Aus der Literatur ist wohlbekannt, dass doppelt hydrophile Block-Copolymere als Modelle für hydrophile mineralbindende Proteine und Glycoproteine^[49,57] in der Lage sind, die Morphologie der Calciumcarbonatkristalle in interessanter Weise zu beeinflussen.^[114–116] Die Mechanismen der Keimbildung und des Kristallwachstums sind noch nicht vollständig geklärt und Teil einer lebhaften Diskussion. Allerdings existieren einige, allgemein anerkannte Grundkonzepte: (i) Inhibition der Keimbildung durch Komplexbildung der Ionen in Lösung und daraus resultierende geringere Konzentration oder Oberflächenstabilisierung von bereits gebildeten Keimen und Kleinstkristallen, was deren Wachstum blockiert. Der zweite Punkt wurde als integraler Bestandteil der Perlmutterbildung bei *Haliotis rufescens* gezeigt.^[117,118] (ii) Bildung und Stabilisierung amorpher Vorläufer.^[119]

Die hier vorgestellten Polymere sind mittels der RAFT-Polymerisation^[120] hergestellt worden, da sie sowohl für Acrylate als auch für Acrylamide^[121] anwendbar ist. Darüber hinaus ist diese Methode auch in wässriger Lösung ohne Leistungsverlust eingesetzt werden kann und die resultierenden Polymere besitzen dabei eine enge Molmassenverteilung, d.h. ihre Polydispersität nahe 1 ist.¹

Die Polydispersität von Polymeren spielt eine wichtige Rolle: Natürliche Polymere in Form von Peptiden und Proteinen besitzen immer eine Polydispersität von genau 1,0.

¹Die Synthese der Polymere wurde von Matthias Barz durchgeführt. Ihm danke ich herzlich für die Möglichkeit, diese Polymere während der Kristallisation von Calciumcarbonat untersuchen zu können!

Möchte man die Funktion dieser Peptide und Proteine nachbilden, ist man darauf angewiesen, dass auch das synthetische Analogon eine Polydispersität nahe 1 besitzt, was in der Praxis allerdings oft sehr schwer oder gar nicht zu realisieren ist.

Heutzutage wird die Aggregation von Proteinen und Glycoproteinen als einer der Hauptfaktoren in der Kontrolle von Keimbildung und Kristallwachstum diskutiert, wie von Brunner et al.^[122,123] für die Mineralisation von Silica gezeigt wurde. Es ist offensichtlich, dass die Aggregation einzelner Polymerstränge zu definierten Aggregaten sowohl in der Schmelze als auch in Lösung unter anderem durch die Molmassenverteilung bestimmt wird.^[124] Aus diesem Grund wurden für die vorliegenden Untersuchungen Polymere verwendet, die mittels der RAFT-Polymerisation synthetisiert wurden.

7.1.1. Physikalische Eigenschaften der Polymere

Um die zugrunde liegenden Mechanismen der Steuerung der Calciumcarbonat-Kristallisation durch die hier beschriebenen Polymere besser verstehen zu können und auch Anhaltspunkte für die Generierung der Startsysteme für die Molecular Modelling-Untersuchungen zu haben, war es notwendig, einen näheren Blick auf die Polymere und deren Eigenschaften in Lösung zu werfen.

Ein wichtiger Punkt ist an dieser Stelle die Abhängigkeit des Protonierungsgrads der Polymerketten vom pH-Wert der Lösung während der Kristallisation. Daher lohnt ein Blick auf die pH-Wert-Entwicklung während der Kristallisation in Gegenwart verschiedener Polymere (Abbildung 7.2).

Protonierungs-Deprotonierungsgleichgewichte

Da für die hier untersuchten Polymere bislang keine gemittelte Säurekonstante publiziert wurde, werden beide Konstituenten getrennt besprochen. Die Säurekonstante für Polyacrylsäure ist wohlbekannt: $pK_a = 6,7$.^[125]

Der Dissoziationsgrad, α , der Polyacrylsäure kann in Abhängigkeit vom pH-Wert mit der folgenden Gleichung angenähert werden:

$$\alpha(pH) = \frac{[PAA^-]}{[PAA]} \cong \frac{K_a}{10^{-pH}} \quad (7.1)$$

Der pH-Wert der Lösung zu Beginn der Kristallisation liegt bei ca. 5, der Endwert bei 9,5. Einige Werte sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Man kann erkennen, dass zu Beginn der Kristallisation hauptsächlich protoniertes Polymer vorliegt, aber zum Zeitpunkt der beginnenden Kristallisation (Wendepunkt im pH-Diagramm) nahezu vollständig deprotoniertes Polymer.

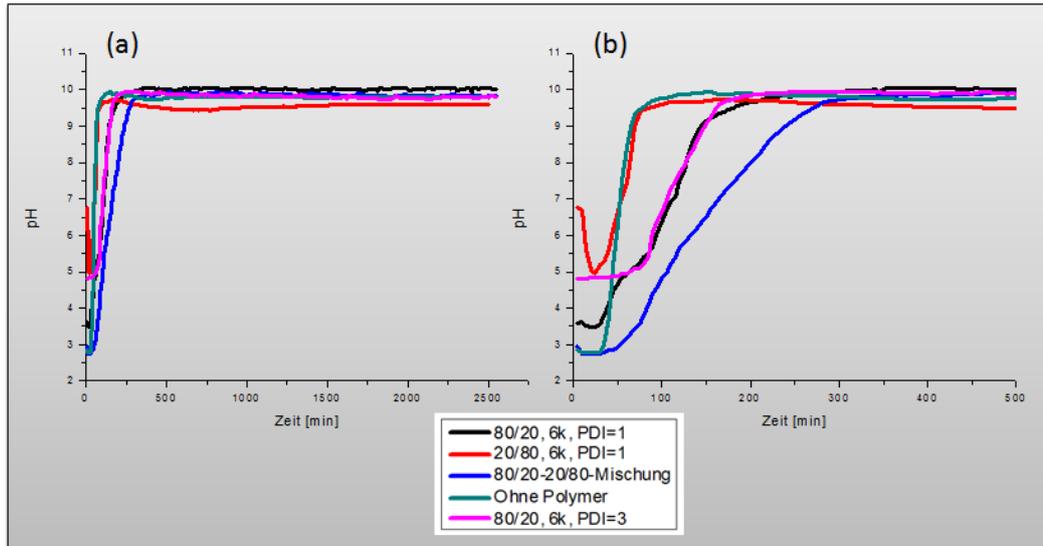


Abbildung 7.2.: Zeitabhängige pH-Wert-Messungen während der Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart verschiedener Polymere mit der Konzentration $1 \frac{mg}{ml}$. (a) Gesamter Zeit-Bereich, (b) Vergrößerung der Anfangszeit der Kristallisation.

Tabelle 7.1.: Dissoziationsgrad der (AA)(AMPS)-Modellkonstituenten in Abhängigkeit vom pH-Wert.

pH	α_{AA}	α_{AMPS}
5.0	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$3.98 \cdot 10^7$
7.0	2.0	$3.98 \cdot 10^9$
9.5	$6.3 \cdot 10^2$	$1.26 \cdot 10^{12}$

Für ein Poly(AMPS)-Polymer sind bisher keine Säurekonstanten publiziert, nicht einmal für die entsprechenden Monomere. Daher wird hier als Modell Methansulfonsäure angenommen, da sich die Methylgruppe der Methansulfonsäure elektronisch ähnlich dem Polymerrückgrad verhalten sollte. Die entsprechende Säurekonstante beträgt $pK_a = -2.7$.^[126] Die Dissoziationsgrade für verschiedene pH-Werte sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Man kann erkennen, dass der AMPS-Teil auch schon bei den niedrigen Start-pH-Werten vollständig dissoziiert ist und das Polymer ausschließlich während der gesamten Kristallisation als Polyanion vorliegt.

Zahl der Monomereinheiten pro Polymermolekül

Auch die Zahl der Monomereinheiten für die verschiedenen Polymere ist eine wichtige Größe zur Beschreibung der Polymere. Hieraus lässt sich die Länge für ein hypothetisches, vollständig gestrecktes Polymer errechnen.

Die Gesamtmasse des Polymers lässt sich leicht als Summe aus den Molmassen der Monomere, multipliziert mit der jeweiligen Stoffmenge ausdrücken:

$$M_{Polymer} = n_{AA} \cdot M_{AA} + n_{AMPS} \cdot M_{AMPS} \quad (7.2)$$

Die Molmassen betragen $M_{AA} = 73.03 \frac{g}{mol}$ und $M_{AMPS} = 208.06 \frac{g}{mol}$. Der Zusammenhang zwischen n_{AA} und n_{AMPS} lässt sich in Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung leicht formulieren:

$$\frac{n_{AA}}{n_{AMPS}} = 4 \quad (AA)_{80}(AMPS)_{20} \quad (7.3)$$

$$= 1 \quad (AA)_{50}(AMPS)_{50} \quad (7.4)$$

$$= 0.25 \quad (AA)_{20}(AMPS)_{80} \quad (7.5)$$

Aus der Zahl der Monomere kann nun die Länge eines hypothetisch vollständig gestreckten Polymers berechnet werden. Aus einem Molekülmodell lassen sich die Längen einer (AA)- und einer (AMPS)-Einheit im Polymer bestimmen (Abbildung 7.3). Die Längen betragen $l_{AA} \approx 2.56 \text{ \AA}$ und $l_{AMPS} \approx 2.62 \text{ \AA}$. Die Länge des gesamten Polymers ergibt sich nun aus der Summe der Zahl der Monomere multipliziert mit deren Länge:

$$l_{Polymer} = n_{AA} \cdot l_{AA} + n_{AMPS} \cdot l_{AMPS} \quad (7.6)$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass Polymere mit gleichen Molmassen aber unterschiedlicher Zusammensetzung eine stark unterschiedliche Zahl von Monomeren beinhalten. Dieser Fakt ist bedingt durch die deutlich unterschiedliche Molmasse der beiden Monomere. Während sich ein 5kDa schweres (AA)₈₀(AMPS)₂₀-Polymer in Summe aus 112 Monomeren zusammensetzt, sind es bei einem gleich schweren (AA)₅₀(AMPS)₅₀-Polymer nur noch 93, bei einem (AA)₂₀(AMPS)₈₀-Polymer nur noch 65 Monomereinheiten und somit nur noch gut die Hälfte des (AA)₈₀(AMPS)₂₀-Polymers.

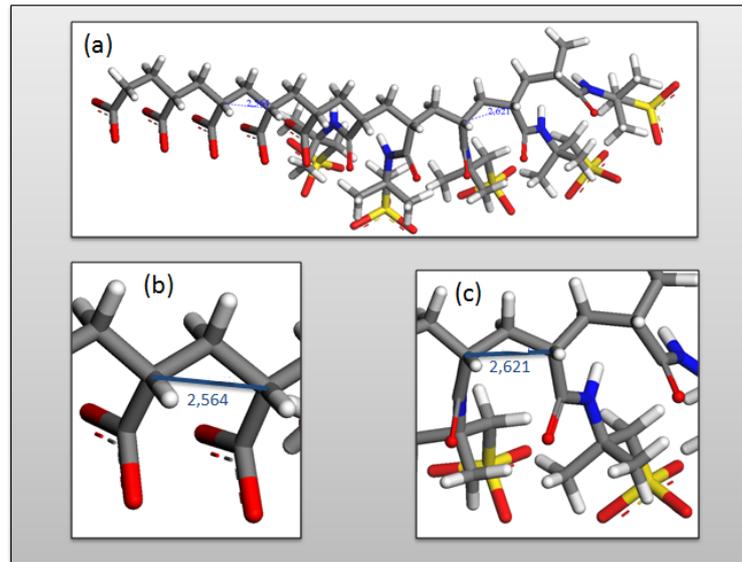


Abbildung 7.3.: Molekülmodell eines hypothetischen linearen Poly(acrylsäure-co-2-acrylamido-2-propansulfonat)-Copolymers. Die blauen Angaben bezeichnen die Länge der entsprechenden Monomereinheit in Å. (a) Gesamtmodell eines (AA)₅(AMPS)₅Polymers, (b) Ausschnitt aus dem Acrylsäureblock und (c) Ausschnitt aus dem (AMPS)-Block des Polymers.

Tabelle 7.2.: Zusammensetzung verschiedener (AA)(AMPS)-Polymere in Abhängigkeit von der Molmasse und der relativen (AA)- und (AMPS)-Mengen.

Polymer	n_{AA}	n_{AMPS}	$l_{Polymer}$ [Å]
(AA) ₈₀ (AMPS) ₂₀ 5k $\frac{g}{mol}$	40	4	112
(AA) ₈₀ (AMPS) ₂₀ 9k $\frac{g}{mol}$	72	18	229
(AA) ₈₀ (AMPS) ₂₀ 12k $\frac{g}{mol}$	96	24	306
(AA) ₅₀ (AMPS) ₅₀ 5k $\frac{g}{mol}$	18	18	93
(AA) ₅₀ (AMPS) ₅₀ 9k $\frac{g}{mol}$	32	32	164
(AA) ₅₀ (AMPS) ₅₀ 12k $\frac{g}{mol}$	43	43	221
(AA) ₂₀ (AMPS) ₈₀ 5k $\frac{g}{mol}$	5	20	65
(AA) ₂₀ (AMPS) ₈₀ 9k $\frac{g}{mol}$	10	40	129
(AA) ₂₀ (AMPS) ₈₀ 12k $\frac{g}{mol}$	13	53	171

Tabelle 7.3.: Charakterisierung der bei der Calciumcarbonatkristallisation eingesetzten (AA)(AMPS)-Copolymere. M_n und M_w wurden mittels GPC in wässriger 0,1M Ammoniumformiatlösung bestimmt.

Bezeichnung	Theoret. AA:AMPS Verhältnis	Gemessenes AA:AMPS Verhältnis	Theoret. M_n	Gemessenes M_n	Gemessenes M_w	PDI
A1	100:0	100:0	5000	4788	5793	1.21
A2	100:0	100:0	10000	8601	10755	1.25
B1	90:10	89:11	5000	4638	5650	1.21
B2	90:10	90:10	10000	7472	8936	1.20
C1	80:20	82:18	6000	5031	6173	1.22
C2	80:20	79:21	9000	7703	8400	1.09
C3	80:20	81:19	12000	12820	15598	1.22
D1	50:50	48:52	6000	6051	7498	1.23
D2	50:50	51:49	12000	12570	16979	1.35
E1	20:80	21:79	6000	6203	8336	1.34
E2	20:80	19:81	9000	8098	11570	1.43

7.2. Ergebnisse

Die untersuchten Polymere weisen sowohl unterschiedliche Zusammensetzungen bezüglich des relativen (AA)- und (AMPS)-Gehaltes, als auch unterschiedliche Molmassen auf. Es gibt also die Möglichkeit, die Auswirkung beider Größen auf die Kristallisation von Calciumcarbonat zu untersuchen.

Die Zusammensetzung reicht von einem reinen (AA)-Polymer, $(AA)_{100}(AMPS)_0$, bis zu einem Polymer mit einem Stoffmengengehalt von 80% (AMPS), $(AA)_{20}(AMPS)_{80}$. Ein reines (AMPS)-Polymer lies sich nicht nach der hier verwandten Syntheseroute darstellen. Die Molmassen der untersuchten Polymere liegen im Breich von 5.000 bis $12.000 \frac{g}{mol}$. Die mittels GPC ermittelte Molmasse variierte leicht von der theoretisch zu erwartenden. Die Polydispersitäten liegen zwischen 1,1 und 1,4. Eine Übersicht über die untersuchten Polymere findet sich in Tabelle 7.3.

Die genaue Zusammensetzung der Polymere konnte von den NMR-Spektren abgeleitet werden. Hierfür wurden die relativen Integrale bei 3,3-3,4ppm (Signal der AMPS-Seiten-Gruppe) mit dem der Rückgrad C-H-Gruppen bei 2,1-2,4ppm betrachtet. Aus deren Verhältnis ergibt sich der (AMPS)- und damit natürlich auch der (AA)-Gehalt des Polymers. Calciumcarbonat wurde nach der Standard-Ammoniumcarbonat-Methode (siehe Kapitel 13.1.3 auf Seite 141) mit allen in Tabelle 7.3 aufgeführten Polymeren mit Konzentrationen von $10 \mu g/ml$ und $1,0 mg/ml$ durchgeführt.

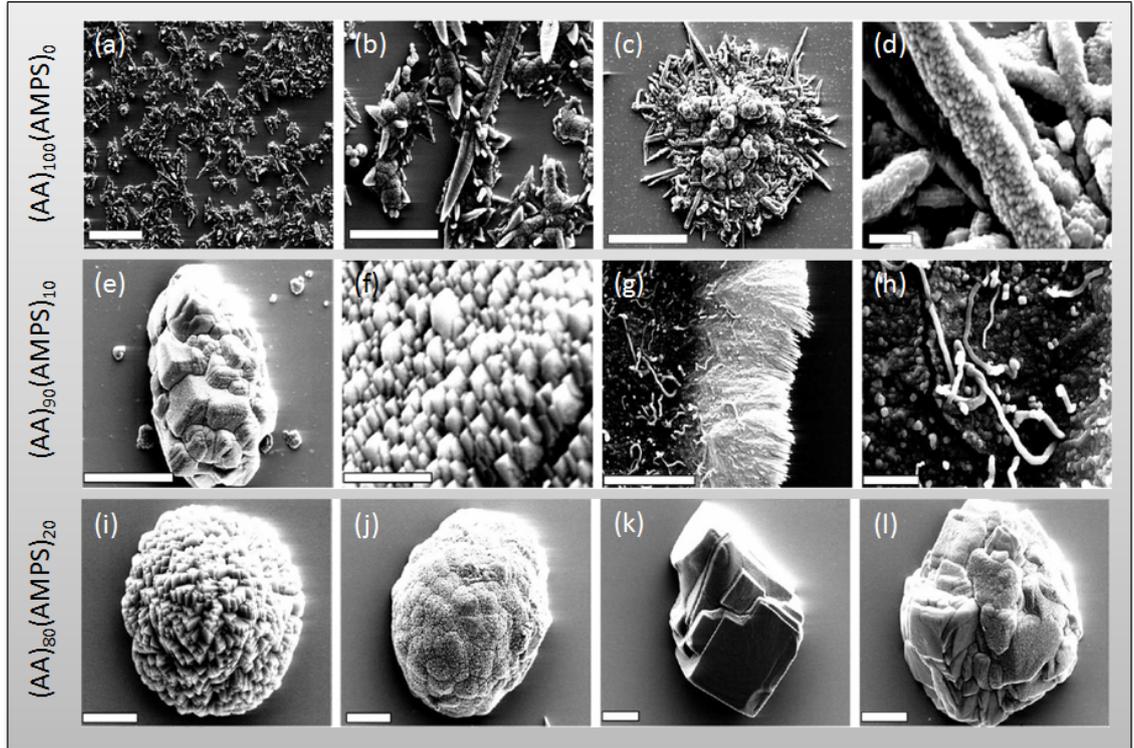


Abbildung 7.4.: Produkte der Kristallisationen mit den Polymeren A, B und C. (a) & (b) $1 \frac{mg}{ml}$ A1, (c) & (d) $1 \frac{mg}{ml}$ A2, (e)-(h) $10 \frac{\mu g}{ml}$ B2, (i) $1 \frac{mg}{ml}$ C1, (j) $10 \frac{\mu g}{ml}$ C1, (k) $10 \frac{\mu g}{ml}$ C2 und (l) $10 \frac{\mu g}{ml}$ C3. Maßstäbe: (a) $50 \mu m$, (b) $20 \mu m$, (c) $50 \mu m$, (d) $2 \mu m$, (e) $50 \mu m$, (f) $20 \mu m$, (g) $50 \mu m$, (h) $2 \mu m$, (i) $5 \mu m$ und (j)-(l) $20 \mu m$.

7.2.1. (AA)₁₀₀(AMPS)₀ (A)

Das Hauptprodukt der Kristallisationen in Gegenwart der Polymere A1 und A2 ist Calcit in nadelförmiger Morphologie, sowohl für eine Polymerkonzentration von $10 \frac{\mu g}{ml}$ als auch $1,0 \frac{mg}{ml}$ (Abbildung 7.4 (a) bis (d)). Vergleichbare Ergebnisse wurden von Balz et al.^[127] für reine Polyacrylsäure-Polymere mit deutlich höherer Polydispersität und Molmassen um $30.000 \frac{g}{mol}$ bereits berichtet. Das Hauptprodukt bei Balz war Vaterit mit gleicher Morphologie. Möglicherweise tritt auch bei den präsentierten Kristallisationen Vaterit als intermediärer Zustand auf, der dann via Ostwaldreifung oder Sekundärnukleation in Calcit mit den beobachteten Morphologien übergeht.

7.2.2. (AA)₉₀(AMPS)₁₀ (B)

Wird Calciumcarbonat in Gegenwart des Polymers B2 kristallisiert, ist Calcit das Hauptprodukt. Die sehr großen Aggregate mit calcitischer Morphologie (bis zu 100 μm Kantenlänge) sind aus sehr vielen, sehr kleinen Calcitkristalliten zusammengesetzt. Diese Beobachtung kann mit dem Konzept der nicht-klassischen Kristallisation von Cölfen et al.^[128] erklärt werden. Die Produkte der Kristallisationen sind in Abbildung 7.4(e) bis (h) gezeigt.

Nur bei einer Polymerkonzentration von 1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ und ausschließlich auf OH-SAM-Oberflächen ist kein Calcit zu beobachten, sondern die bereits oben beschriebenen Balz'schen Vaterit-Schlangen (Abbildungen 7.4(g) und (h)).

7.2.3. (AA)₈₀(AMPS)₂₀ (C)

Die Kristallisationen mit den Polymeren C1, C2 und C3 geben einen ersten Hinweis auf den Einfluss der Polymerkettenlänge mit einer solch kleinen Schrittweite, die durch die geringe Polydispersität der Polymere ermöglicht wird: 6.000, 9.000 und 12.000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Die Ergebnisse der Kristallisationen mit den C-Polymeren sind in Abbildung 7.4(i) bis (l) zusammengefasst. Während das Hauptprodukt aller Kristallisationen mit den Polymeren C1, C2 und C3 mit einer Konzentration von 1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ sphärische Aggregate (zusammengesetzt aus sehr vielen, sehr kleinen Calcit-Kristallen) sind, ändert sich die Morphologie im Falle einer Polymerkonzentration von 1 $\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ drastisch: In Gegenwart des Polymers C1 beobachtet man große sphärische Aggregate mit einem Durchmesser von bis zu 50 μm , die wie die oben beschriebenen Aggregate wieder aus kleinen Calcit-Kristallen aufgebaut sind. Das Polymer C2 verhält sich deutlich anders: Das Produkt sind reguläre Calcit-Kristalle mit einer Kantenlänge bis zu 50 μm , es sind keine sphärischen Aggregate vorhanden. C3 verhält sich wie C2, allerdings sind die Calcit-Kristalle stärker defekt und verzwilligt.

7.2.4. (AA)₅₀(AMPS)₅₀ (D)

Das Verhalten der Polymere D1 und D2 ist nahezu identisch (Abbildung 7.5(a) bis (d)). Während das Hauptprodukt der Kristallisationen bei einer Konzentration von 10 $\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ Calcit in Form großer Kristalle ist, bilden sich bei einer Konzentration von 1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ D1 bzw. D2 sphärische Aggregate aus sehr kleinen Calcit-Kristallen.

Die meisten Calcit-Kristalle im Fall von 10 $\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ D1 bzw. D2 als Additiv zeigen Kanten- und Flächendefekte. Dies führt zu der Vermutung, dass die Polymermoleküle während des Kristallwachstums an die Wachstumsstufen des Calcits adsorbiert werden und das weitere Wachstum stören bzw. vollkommen inhibieren. Im Fall der höheren Polymerkon-

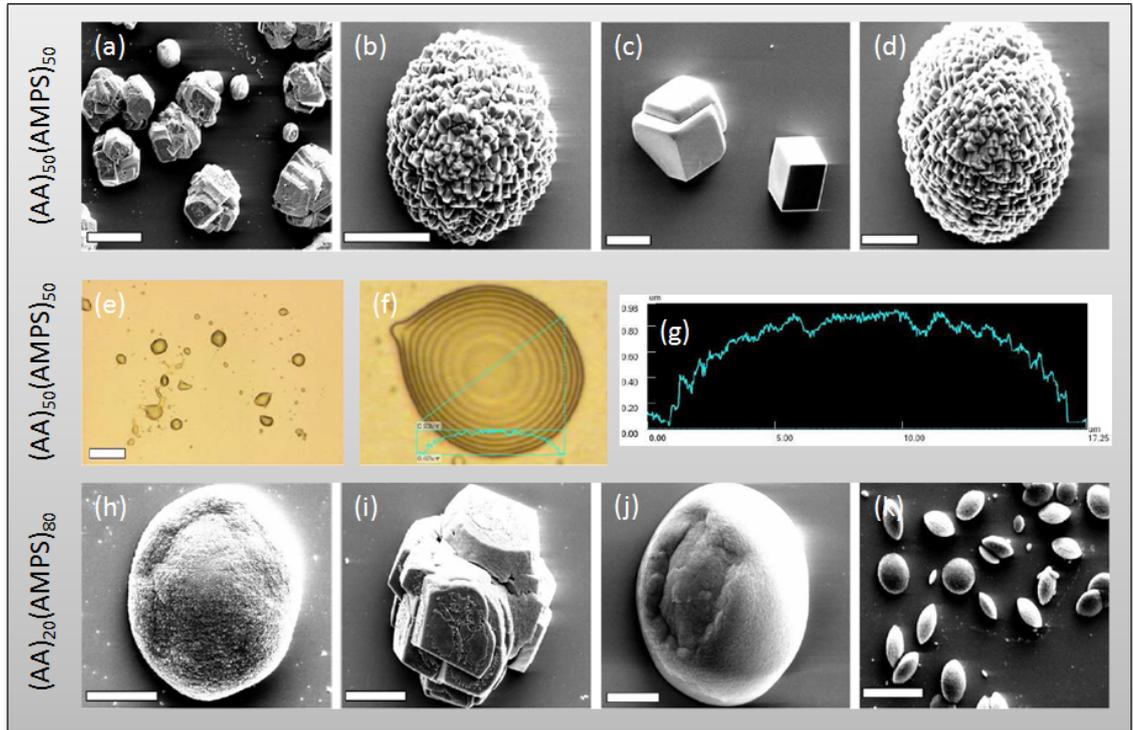


Abbildung 7.5.: Produkte der Kristallisationen mit den Polymeren D und E. (a) $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ D1, (b) $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ D1, (c) & (d) $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ D2, (e) bis (g) $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ D2, (h) $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ E1, (i) $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ E1, (j) $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ E2 und (k) $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ E2. Maßstäbe: (a) $50 \mu\text{m}$, (b) $20 \mu\text{m}$, (c) $20 \mu\text{m}$, (d) $10 \mu\text{m}$, (e) $20 \mu\text{m}$, (h) $10 \mu\text{m}$, (i) $20 \mu\text{m}$, (j) $10 \mu\text{m}$ und (k) $10 \mu\text{m}$.

zentration führt dieser Mechanismus zu sehr kleinen Calcit-Kristallen, die sich ihrerseits zu größeren Aggregaten zusammenlagern können. Ob hierbei die Polymerdekoratation der kleinen Kristallite eine Rolle spielt, kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden, es ist aber sehr wahrscheinlich (siehe Mann^[78] *Mineral Tectonics*).

Neben dem bis jetzt beschriebenen Einfluss der D1- und D2-Polymeren auf die Morphologie ist im Fall einer Polymerkonzentration von $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ auf CH₃-SAMs ein interessantes Verhalten zu beobachten. Hier bildet sich neben sphärischen Aggregaten aus kleinen Calcit-Kristallen amorphes Calciumcarbonat in Form eines PILPs (Abbildung 7.5(e) bis (g), vgl. auch Kapitel 3.1).

7.2.5. (AA)₂₀(AMPS)₈₀ (E)

Vaterit ist das Hauptprodukt der Calciumcarbonat-Kristallisation in Gegenwart der Polymere E1 und E2 (Abbildung 7.5(h) bis (k)). Nur im Fall von $1 \frac{mg}{ml}$ E2 als Additiv wird Calcit gebildet, wobei die Calcit-Kristalle allerdings sehr starke Kanten- und Flächendefekte zeigen.

7.2.6. Mischungen von (AA)₈₀(AMPS)₂₀ (C) und (AA)₂₀(AMPS)₈₀ (E)

Der Einfluss der Polymerzusammensetzung im Sinne der relativen (AA)- zur (AMPS)-Kettenlänge wurde zusätzlich untersucht, indem ein (AA)₅₀(AMPS)₅₀-Polymer durch eine 1:1-Mischung der Polymere (AA)₂₀(AMPS)₈₀ und (AA)₈₀(AMPS)₂₀ simuliert wurde und diese Ergebnisse mit denen des reinen (AA)₅₀(AMPS)₅₀-Polymers verglichen wurden. Der Unterschied ist außerordentlich. Während die Ergebnisse des reinen Polymers in Kapitel 7.2.4 beschrieben sind, ist das Ergebnis der Kristallisation mit der 1:1-Mischung bei gleichen Gesamtkonzentrationen die vollständige Inhibierung der Kristallisation für außerordentlich lange Zeiten.

Während bei Standard-Kristallisationen die ersten Kristalle bereits nach 3-4 Stunden Kristallisationszeit beobachtbar sind und die Kristallisation meist nach 5-10 Stunden vollständig abgeschlossen ist, sind die ersten Kristalle beim Einsatz dieser Mischung als Additiv erst nach 96 Stunden zu beobachten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.6 gezeigt.

Nach unserem Wissen ist dieser Effekt herausragend und wurde in dieser Form in der Literatur noch nicht beschrieben.

7.2.7. Ergebnisse der Molecular Modelling-Studien zu den (AA)(AMPS)-Polymeren

Die Molecular Modelling-Studien zu diesen Systemen wurden wie in Kapitel 14 beschrieben durchgeführt. Aufgrund der eingeschränkten Rechenkapazitäten wurden Polymere der Zusammensetzung (AA)₁(AMPS)₄ und (AA)₂(AMPS)₈ als annäherndes Modell für (AA)₂₀(AMPS)₈₀, (AA)₂(AMPS)₂ und (AA)₅(AMPS)₅ als Modell für (AA)₅₀(AMPS)₅₀ bzw. (AA)₄(AMPS)₁ und (AA)₈(AMPS)₂ als Modell für (AA)₈₀(AMPS)₂₀ verwendet. Diese Polymermodelle wurden wie beschrieben in einer amorphen Zelle über dem Mineral platziert und per Geometrie-Optimierung an das Mineral adsorbiert.

Für die Simulationen wurde angenommen, dass die Wachstumskanten Calcium-terminiert sind, da aus einem Überschuss von Calcium in Lösung kristallisiert wurde. Diese Annah-

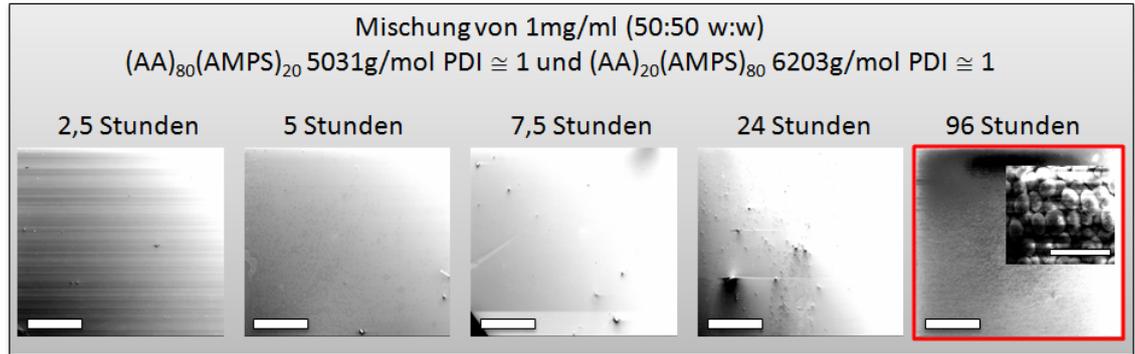


Abbildung 7.6.: Effiziente Inhibition der Calciumcarbonat-Kristallisation durch $1 \frac{mg}{ml}$ einer 1:1-Mischung der Polymere C1 und E1. (a) 2,5 Stunden, (b) 5 Stunden, (c) 7,5 Stunden, (d) 24 Stunden und (e) 96 Stunden. Maßstäbe in allen Fällen: 1mm.

Tabelle 7.4.: Mitterle Adsorptionenergien in kcal/mol einiger (AA)(AMPS)-Polymere. Die Werte sind auf die Zahl der adsorbierten Monomereinheiten normiert.

Polymer	(1 0 4)-Fläche	Stumpfe Kante	Spitze Kante
$(AA)_{50}(AMPS)_{50}$	23,2	504,1	621,1
$(AA)_{80}(AMPS)_{20}$	19,2	545,9	627,3
$(AA)_{20}(AMPS)_{80}$	17,7	454,1	652,0

me ist konsistent mit den experimentellen Daten zur Oberflächenladung von Calciumcarbonat in Lösungen in Arbeiten von Eriksson et al.^[129,130] und Huang et al.^[131].

Wie auch in den unten diskutierten AFM-Untersuchungen experimentell gezeigt werden konnte, werden die Polymere in den Simulationen an die Wachstumskanten des Calcits adsorbiert. Die Bindungsenergien sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst und in Abbildung 7.7 gezeigt.

An den Werten erkennt man, dass das Polymer an die glatte (104)-Fläche nur relativ schwach, an die Calcium-terminierten Wachstumskanten allerdings sehr stark adsorbiert werden.

Interessant ist die Tatsache, dass die höchste Adsorptionsenergie an der stumpfen Kante mit dem $(AA)_{80}(AMPS)_{20}$ -Polymer erreicht wird, an der spitzen Kante allerdings mit dem $(AA)_{20}(AMPS)_{80}$ -Polymer. Auf diese Tatsache wird in der Diskussion noch näher eingegangen.

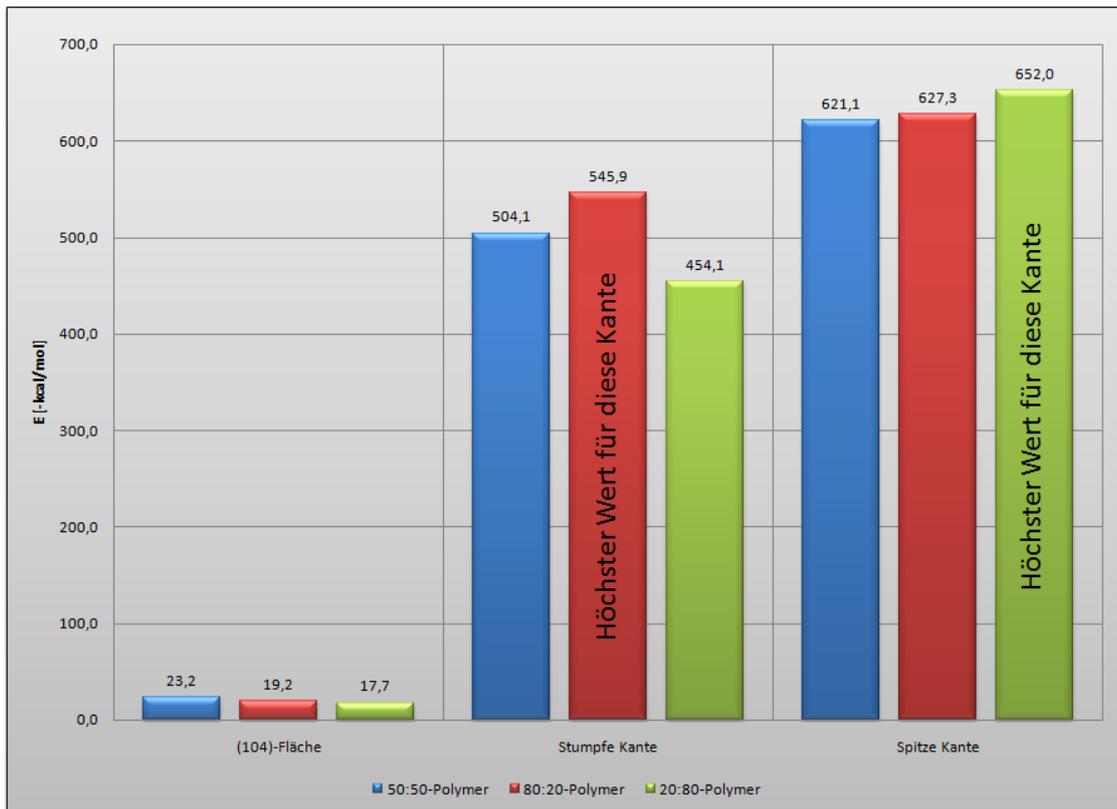


Abbildung 7.7.: Ergebnisse der Molecular Modelling-Untersuchungen: Adsorptionsenergien der Polymere $(AA)_{50}(AMPS)_{50}$ (blau), $(AA)_{80}(AMPS)_{20}$ (rot) und $(AA)_{20}(AMPS)_{80}$ (grün) and die Wachstumskanten des Calcits. Die Adsorptionsenergien sind auf die Zahl der Monomere pro Polymer normiert.

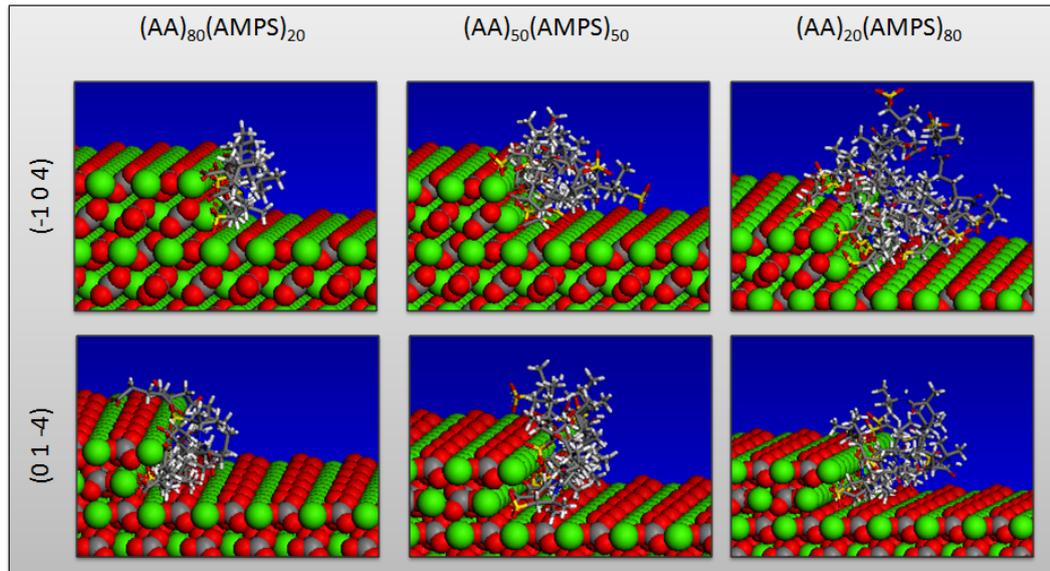


Abbildung 7.8.: Ergebnisse von Molecular Modelling-Studien der Adsorption von (AA)₈₀(AMPS)₂₀, (AA)₅₀(AMPS)₅₀ und (AA)₂₀(AMPS)₈₀ an die Wachstumskanten $(\bar{1} 0 4)$ und $(0 1 \bar{4})$.

7.3. AFM-Untersuchungen an Calciumcarbonat-(AA)(AMPS)-Polymersystemen

Das Verhalten einiger ausgewählter (AA)(AMPS)-Polymere auf das Wachstum von Calcit aus übersättigten Lösungen wurde in Kooperation mit Monika Fritz (Universität Bremen) per AFM untersucht.² Dazu wurde die $(1 0 4)$ -Fläche eines Calcit-Kristalls per AFM abgebildet. Zunächst wurde eine 1,3-fach übersättigte Calciumcarbonatlösung über diese Fläche gespült und der Wachstumsprozess beobachtet. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde das interessierende Polymer zu der übersättigten Lösung zugegeben.

Polymermischung. Das Verhalten des Systems nach Zugabe von $1 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ einer 1:1-Mischung der Polymere C1 und E1 (siehe Kapitel 7.2.7) ist in Abbildung 7.9 gezeigt.

Direkt nach Zugabe des Polymers stoppt das Kristallwachstum. Nach gewisser Zeit kann sogar eine langsame Auflösung des Kristalls beobachtet werden. Dass das Polymer tatsächlich an die Wachstumskanten adsorbiert wird, kann man auch an den Höhenprofilen in Abbildung 7.10 erkennen. An zwei verschiedenen Stellen wurde dort die Höhe der

²Monika Fritz danke ich ganz herzlich für die AFM-Messungen. Ohne diese Daten wäre es nicht möglich gewesen, Hypothesen zum Verhalten der (AA)(AMPS)-Polymere während der Calciumcarbonat-Kristallisation zu entwickeln.

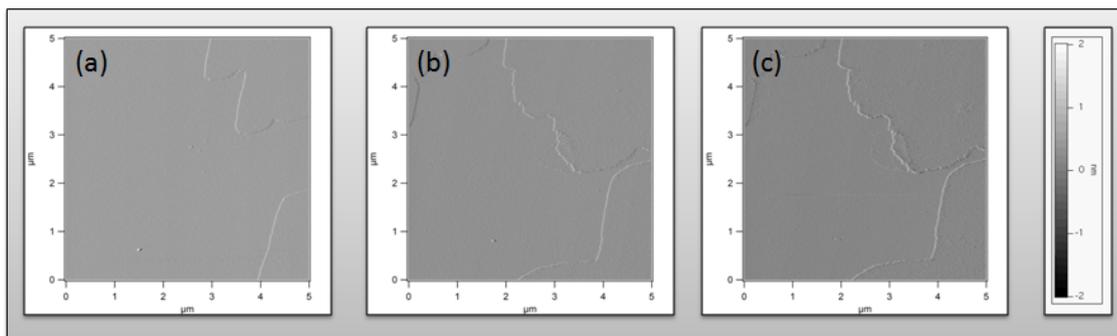


Abbildung 7.9.: Entwicklung der (1 0 4)-Fläche eines Calcit-Kristalls in Gegenwart einer 1,3fach übersättigten Calciumcarbonat-Lösung und $1 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ einer 1:1-Mischung der Polymere C1 und E1.

Kanten und das über die Kante überstehende Polymer gemessen. Es hat sich gezeigt, dass das Polymer an verschiedenen Stellen immer um ca. 3 \AA über die Kante hinaussteht. Diese Ergebnisse sind der erste experimentelle Beweis für die Annahme, dass Polyelektrolyte je nach ihrer Ladung an die Wachstumskanten des Calcits adsorbiert werden können. Dies stützt die den Molecular Modelling-Studien zugrundeliegenden Annahmen und macht die Ergebnisse dieser Simulationen plausibel.

Das reine (AA)₈₀(AMPS)₂₀. Das Polymer wird an die Wachstumskanten adsorbiert, das Wachstum des Kristalls wird inhibiert, allerdings kann keine Auflösung des Kristalls wie im Fall der Mischung beobachtet werden. (Abbildung 7.10(a)-(c)).

Das reine (AA)₂₀(AMPS)₈₀. Das Verhalten des reinen (AA)₂₀(AMPS)₈₀ unterscheidet sich vollkommen von demjenigen der Mischung. Das Polymer beschleunigt das Wachstum des Calcit-Kristall um ein Vielfaches gegenüber der Wachstumsgeschwindigkeit in der reinen 1,3fach übersättigten Lösung ohne Polymer. (Abbildung 7.11(d)-(e)).

Das Polymer wird analog zur Mischung an die Kanten und etwas schwächer auch an die Oberfläche des Calcits adsorbiert (zu erkennen in Abbildung 7.11(e)) und während des Wachstumsprozesses wahrscheinlich in den Kristall eingebaut, was durch die runden Wachstumsformen zu vermuten ist.

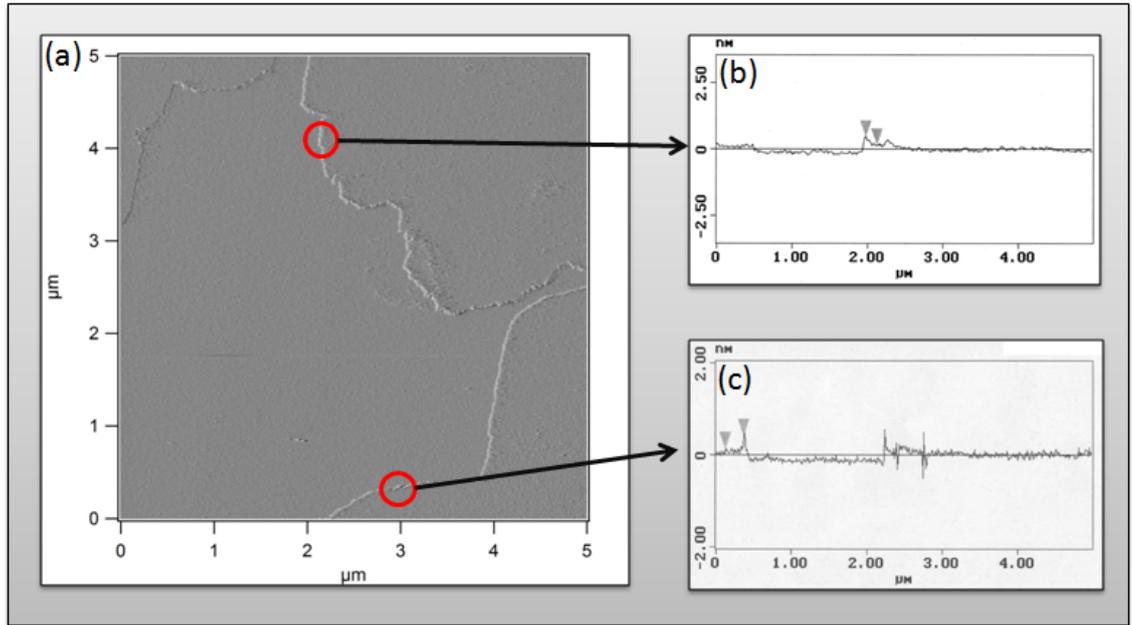


Abbildung 7.10.: Vermessung der Höhe des Polymer an zwei verschiedenen Stellen einer Wachstumskante des Calcit-Kristalls. In beiden Fällen steht das Polymer um ca. 3Å über die Kante hinaus.

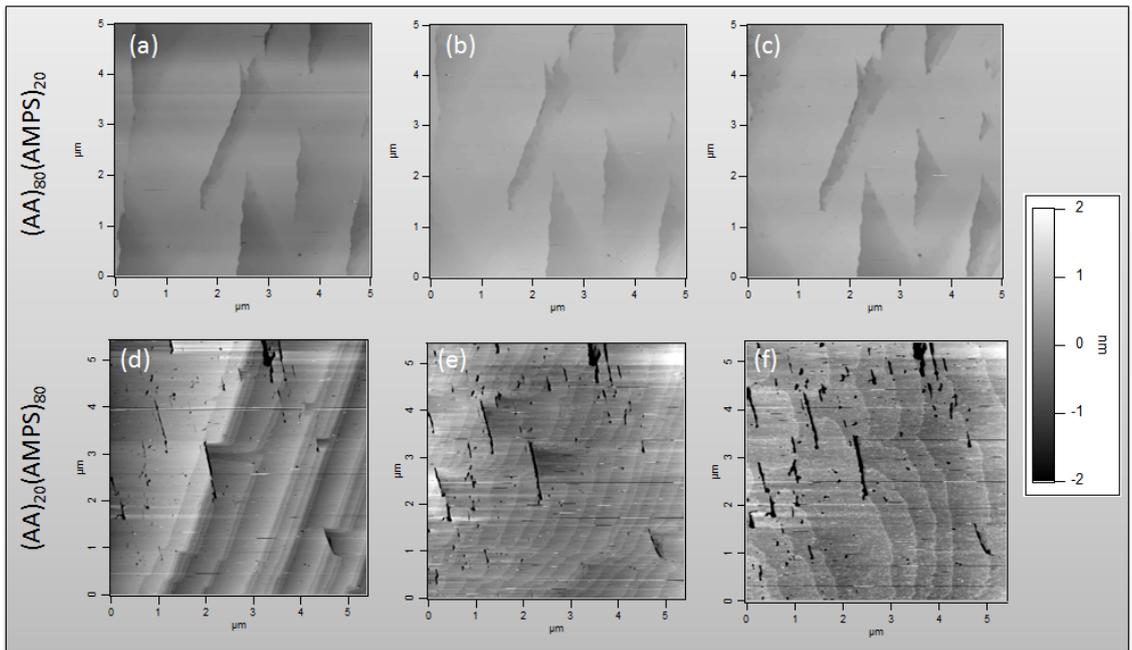


Abbildung 7.11.: Entwicklung einer (1 0 4)-Fläche des Calcits in Gegenwart von (a)-(c) $(AA)_{80}(AMPS)_{20}$ und (d)-(f) $(AA)_{20}(AMPS)_{80}$.

7.4. Diskussion

7.4.1. Allgemeine Diskussion

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die RAFT-Polymerisation von Acrylsäure und 2-Acrylamide-2-propansulfonat zu verschiedenen wohl definierten Polymeren führt. Diese Polymere haben einen starken Einfluss auf die Kristallisation von Calciumcarbonat und erlauben durch ihre herausragenden Eigenschaften – wie die sehr gut definierte Zusammensetzung und die sehr enge Molmassenverteilung – das Studium des Einflusses dieser Größen auf die Kristallisation.

Der Einfluss der SAMs spielen im Fall dieser Polymere eine untergeordnete Rolle, was darauf schließen lässt, dass die Hauptwechselwirkungen nicht zwischen SAM-Oberfläche und Polymer sondern zwischen Ionen und Polymer, Kristallkeimen und Polymer bzw. wachsendem Kristall und Polymer stattfinden. Einzig im Falle der Polymere D1 und D2 scheint die Oberfläche eine Rolle zu spielen, da hier selektiv auf CH₃-SAMs amorphes Calciumcarbonat gebildet wird.

Der generelle Trend der Bildung sehr kleiner Calcit-Kristalle (die sich ihrerseits wieder zu sphärischen Aggregaten zusammelagern) bei Polymerkonzentrationen von $1 \frac{mg}{ml}$ kann durch zwei Mechanismen erklärt werden:

1. Der Polyelektrolyt wird während des Kristallwachstums an die Wachstumskanten des Calcits adsorbiert und verlangsamt bzw. verhindert damit das weitere Wachstum. Dieses Verhalten konnte durch AFM-Untersuchungen (Kapitel 7.3 auf Seite 82) bestätigt werden. Auch das Molecular Modelling (Kapitel 7.8 auf Seite 82) dieses Systems zeigt genau diesen Mechanismus.

Zu Beginn bildet sich in Lösung ein Calcium-Polymer-Komplex (für Aminosäuren ist diese Komplexbildung im Detail in Kapitel 6.1.1 beschrieben). Das Komplexbildungsverhalten von Polyacrylsäure mit Calcium-Ionen ist detailliert von Travers et al.^[132] beschrieben.

Im Fall einer geringen Polymerkonzentration von $10 \frac{\mu g}{ml}$ kann der Mechanismus der Adsorption der Polymere an die Wachstumskanten erst zu einem recht späten Zeitpunkt der Kristallisation stattfinden, da das Polymer zunächst durch Calcium-Ionen in Lösung koordinativ und elektrostatisch abgesättigt ist. Erst, wenn die Konzentration an freien Calcium-Ionen durch fortschreitende Kristallisation sehr klein wird und daher Ionen vom Polymer wieder freigegeben werden, können die Polymere an die Wachstumskanten adsorbiert werden. Das Produkt dieser Kristallisationen sind Calcit-Kristalle mit Kantendefekten, wie sie zum Beispiel in Abbil-

dung 7.5(a) und (c) für $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ der Polymere D1 und D2 gezeigt sind.

Sind hingegen $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ Polymer in Lösung vorhanden, befinden sich schon zu sehr viel früheren Kristallisationszeiten koordinativ ungesättigte Polymere in Lösung, die das Kristallwachstum schon zu einem sehr viel früheren Stadium inhibieren bzw. verlangsamen können.

2. Polymere sind generell in der Lage polymerinduzierte flüssige Vorstufen, (PILP - *polymer-induced liquid precursor*, Kapitel 3.1) zu bilden. Dieser Mechanismus kann die sphärische Form der Aggregate erklären, da die flüssige Vorstufe aufgrund der Oberflächenspannung die Tendenz zeigt, auf den Oberflächen in Tropfenform vorzuliegen. Während der Ostwaldreifung des ACC zu Calcit bleibt die sphärische Form erhalten.

Dass die Polymere grundsätzlich in der Lage sind, die PILP-Phase des Calciumcarbonats zu bilden und zu stabilisieren konnte zumindest für die D1- und D2-Polymere gezeigt werden (Kapitel 7.2.4).

7.4.2. Einfluss der Polymerzusammensetzung

Die Bildung fadenförmiger Kristallaggregate in Gegenwart der Polymere A und B mit hohem (AA)-Gehalt war zu erwarten, da Balz et al.^[127] ähnliche Ergebnisse für reine Polyacrylsäure mit $30.000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ bereits beschrieben hat. Die Tatsache, dass Balz Vaterit-Aggregate erhielt, in der vorliegenden Arbeit allerdings Calcit-Aggregate beobachtet wurden, lässt sich auf die längere Kristallisationsdauer zurückführen, die in dem hier beschriebenen Fall Ostwald-Reifung ermöglicht. Der grundlegende Mechanismus der Bildung der fadenförmigen Aggregate wird der Gleiche sein.

Die Polymere mit mittlerem (AA)-Gehalt C und D verhalten sich sehr ähnlich. Das Hauptprodukt ist Calcit in Form regulärer recht großer Calcit-Kristalle oder auch sphärische Aggregate sehr kleiner Calcit-Kristalle. Die hier wirkenden Mechanismen wurden im vorangehenden Kapitel ausführlich beschrieben. Ein bemerkenswerter Punkt ist die Fähigkeit der Polymere D1 und D2 amorphes Calciumcarbonat auf $\text{CH}_3\text{-SAM}$ -Oberflächen zu stabilisieren.

Die Polymere der Gruppe E mit geringem (AA)-Gehalt zeigen ein deutlich anderes Verhalten in der Phasenselektion des Calciumcarbonats: Hauptprodukt ist in diesem Fall Vaterit. Es muss also ein anderer Mechanismus zugrunde liegen als in den vorangegangenen beschriebenen Fällen. Ein wichtiges und herausstechendes Ergebnis ist die Bildung von großen Calcit-Kristallen in Gegenwart von $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ E1-Polymer, da das sonst nur im Fall geringer Konzentrationen der anderen Polymere beobachtet werden konnte.

Inhibierung der Kristallisation durch eine 1:1-Mischung von C1 mit E1

Ein erstaunliches Ergebnis ist die vollständige Inhibierung des Kristallwachstums beim Einsatz von $1 \frac{mg}{ml}$ einer 1:1-Mischung (w:w) der Polymere C1 und E1. Zunächst erwartet man ein Verhalten das vergleichbar wäre mit dem Einsatz von $1 \frac{mg}{ml}$ D1, da faktisch die gleiche mittlere Zusammensetzung vorliegt, allerdings ist das Ergebnis ein vollkommen anderes: Erste sehr kleine Kristalle sind erst nach 48 Stunden beobachtbar, Kristallisation im normalen Ausmaß wird erst nach 96 Stunden beobachtet. Diese herausragende Eigenschaft konnte weder durch andere Mischungen, noch durch höhere Konzentrationen der anderen Polymere annähernd erreicht werden.

Die AFM-Untersuchungen geben einen guten Hinweis auf das Verhalten der Polymere während des Kristallisationsprozesses:

Reines (AA)₂₀(AMPS)₈₀. Das reine (AA)₂₀(AMPS)₈₀ beschleunigt das Kristallwachstum sogar. Dieses Verhalten in Verbindung mit der Tatsache, dass dieses Polymer in reiner Lösung an die Kanten adsorbiert wird, lässt vermuten, dass ein Teil einer Polymerkette gut an die Wachstumskanten gebunden wird, während ein anderer Teil der Kette in die Lösung hineinragt. Durch die negative Ladung des Polymers dient es als Ionenschwamm für Calcium-Ionen. Dadurch werden Calcium-Ionen in nächster Nähe zur Wachstumskante konzentriert, die lokale Übersättigung steigt stark an und das Wachstum wird stark beschleunigt. Eine Illustration ist in Abbildung 7.12 gezeigt.

Diese Hypothese wird auch durch das Molecular Modelling gestützt. In Abbildung 7.8 ist sehr gut zu erkennen, dass das (AA)₂₀(AMPS)₈₀-Polymer weit über die Kante des Calcits hinausragt.

Reines (AA)₈₀(AMPS)₂₀. Das Polymer kann das Wachstum des Kristalls zwar stoppen, allerdings findet keine Auflösung des Kristalls statt. Auch dieses Polymer wird an die Wachstumskanten des Calcits adsorbiert.

Die Mischung beider Polymere. Wie oben beschrieben stoppt bei Zugabe der Polymermischung sofort das Kristallwachstum. Außerdem ist ein langsamer Auflösungsprozess zu beobachten. Beide Effekte können auf die einzelnen Polymere zurückgeführt werden: Das (AA)₈₀(AMPS)₂₀-Polymer wird anscheinend stärker an die Wachstumskanten des Calcits adsorbiert als das (AA)₂₀(AMPS)₈₀ und inhibiert somit das weitere Wachstum.

Das (AA)₂₀(AMPS)₈₀-Polymer verbleibt in Lösung und komplexiert dort die Calcium-Ionen, was zu einer Untersättigung der Lösung bezüglich Calciumcarbonat führt.

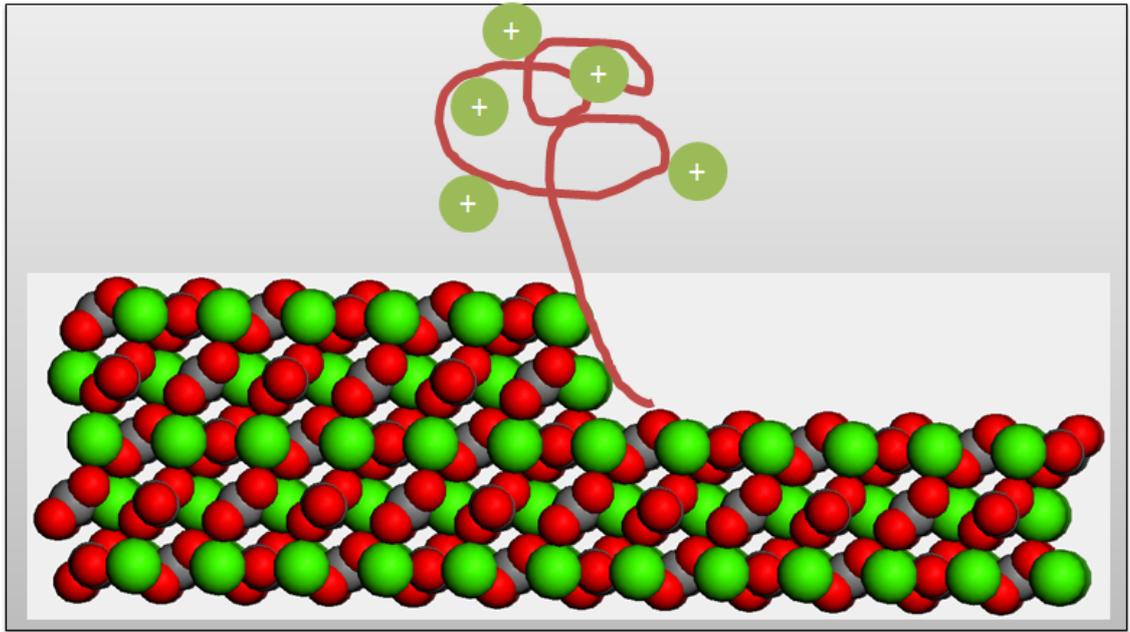


Abbildung 7.12.: Schematische Darstellung der Adsorption von $(AA)_{20}(AMPS)_{80}$ an eine Calcit-Wachstumskante. Der überstehende Teil der Polymerkette wirkt als Ionenschwamm und erzeugt somit eine starke lokale Übersättigung.

Der Calcit-Kristall beginnt, sich langsam aufzulösen.

Einen Erklärungsansatz liefern die Ergebnisse des Molecular Modelling. Schaut man sich die Werte in Abbildung 7.7 an, erkennt man, dass die eine Sorte der Wachstumskanten durch das $(AA)_{80}(AMPS)_{20}$ -Polymer, die andere aber durch das $(AA)_{20}(AMPS)_{80}$ -Polymer besonders gut blockiert werden. Die Werte des $(AA)_{50}(AMPS)_{50}$ -Polymers liegen immer unter dem entsprechenden Maximalwert.

Berücksichtigt man diese Ergebnisse, kann gut erklärt werden, warum die Mischung eine solch herausragende Fähigkeit zur Inhibierung der Kristallisation besitzt. Jeweils eine Sorte von Wachstumskanten wird entweder vom einen Polymer der Mischung oder vom anderen ganz besonders gut blockiert, während das $(AA)_{50}(AMPS)_{50}$ -Polymer eher durchschnittliche Werte erreicht.

7.4.3. Einfluss des Molekulargewichtes

Der Einfluss der Molmasse der Polymere kann z.B. für den Fall der Polymere C1 bis C3 in Abbildung 7.4(i)-(l) beobachtet werden. Während im Fall des Polymers mit der geringsten Molmasse (C1) große Aggregate aus sehr kleinen Calcit-Kristallen gebildet

werden, sind bei Einsatz von Polymer (C2) annähernd reguläre Calcit-Kristalle mit einer Kantenlänge von bis zu $20\mu\text{m}$ beobachtbar. Polymer C3 mit der höchsten Molmasse in dieser Reihe scheint die Mesokristall-Bildung zu forcieren.

Die exakte Unterscheidung dieser drei Polymere ist nur dank der außerordentlich engen Molmassenverteilung möglich, andernfalls wären solch kleine Massenunterschiede in einer breiten Verteilung verschmiert.

7.5. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Copolymere aus Acrylsäure und 2-Acrylamido-2-propan-sulfonsäure einen starken Einfluss auf die Kristallisation von Calciumcarbonat haben. Dabei spielt sowohl die prozentuale Zusammensetzung des Polymers als auch dessen Molekulargewicht eine entscheidende Rolle. Ein herausragendes Ergebnis dieser Untersuchungen ist die vollständige Inhibierung der Calciumcarbonat-Kristallisation über lange Zeiten durch eine 50:50-Mischung von $(\text{AA})_{80}(\text{AMPS})_{20}$ und $(\text{AA})_{20}(\text{AMPS})_{80}$.

Erklärungen für das beobachtete Verhalten der Polymere konnten sowohl experimentell per AFM-Untersuchungen als auch theoretisch in Form von Molecular Modelling gefunden werden.

Die spezielle Eigenschaft der hier vorgestellten Polymere ist deren sehr schmale Molmassenverteilung also der sehr kleine PDI. Auf die Rolle dieser Eigenschaft bei der Steuerung der Calciumcarbonat-Kristallisation wird im nächsten Kapitel ausführlich eingegangen.

8. Die Rolle der Polydispersität von polymeren Additiven bei der Kristallisation von Calciumcarbonat am Beispiel der (AA)(AMPS)-Polymere

O Gott, ich könnte in eine Nußschale eingesperrt sein und mich für einen König von unermesslichem Gebiete halten, wenn nur meine bösen Träume nicht wären.

William Shakespeare *Hamlet*

8.1. Die Polydispersität von natürlichen und synthetischen Polymeren

Die Rolle der Polydispersität (PDI) von Polymeren ist bis heute in keinem Kontext ausführlich untersucht worden oder auch nur in das Blickfeld näherer Betrachtungen gerückt. Man ging davon aus, dass die Eigenschaften von Polymeren im Wesentlichen von ihrer mittleren Molmasse und der Zusammensetzung bestimmt werden, nicht aber von der Breite der Molmassenverteilung. Eine Ausnahme bildet die Arbeit von Meuler et al.^[124], die den Einfluss der Polydispersität auf Selbstordnungseffekte in Polymerschmelzen von Triblockcopolymeren untersucht haben.

Die Polydispersität ist über das Verhältnis des Gewichtsmittels (M_w) und des Zahlen-

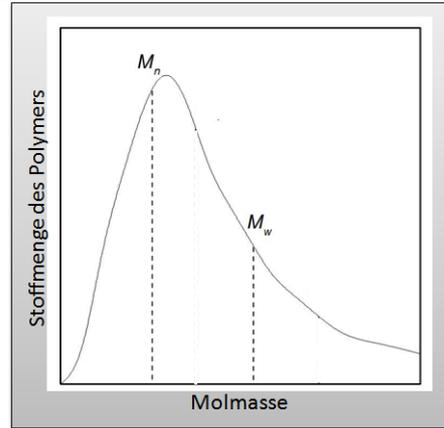


Abbildung 8.1.: Darstellung der Molmassenverteilung eines typischen Polymers.

mittels (M_n) der Molmasse der Polymere definiert:

$$M_w = \frac{\sum x_i \cdot M_i^2}{\sum x_i \cdot M_i} \quad (8.1)$$

$$M_i = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (8.2)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (8.3)$$

Je enger die Molmassenverteilung ist, desto näher rücken das Gewichts- und das Zahlenmittel zusammen und desto näher liegt der Wert der Polydispersität bei 1. Für ideal monodisperse Polymere, wie z.B. Peptide und Proteine liegt der PDI bei exakt 1.

Ein schönes Beispiel für solche natürlichen Proteinen mit einem PDI von exakt 1, ähnlichen Molmassen wie den hier untersuchten Polymeren und einem ähnlichen Verhalten – nämlich der Inhibierung von Kristallisationsprozessen – sind die sogenannten *Antifreeze* Proteine, die die Kristallisation von Eis in z.B. Fischen inhibieren.^[133,134] Einen guten Überblick gibt der Review von Jia und Davies^[135] sowie Tabelle 8.1.

Die Synthese monodisperser Polymere stellt eine synthetische Herausforderung dar, da die Polymerisation in der Regel ein statistischer Prozess ist und damit die Kettenlänge eine relativ breite Guss-Verteilung ist. Die in Kapitel 7 vorgestellte RAFT-Polymerisation eröffnet die Möglichkeit, bestimmte Polymere mit einer engen Molmassenverteilung zu synthetisieren.

Tabelle 8.1.: Übersicht zu den verschiedenen Arten von Antifreeze Proteinen und deren Molmasse. Verändert übernommen aus Jia und Davies.^[135]

Typ	Größe des Proteine in kDa
Fisch, Typ I	3-5
Fisch, Typ II	14-24
Fisch, Typ III	7
Fisch, Typ IV	12
Fisch, Typ AFGP	3-24
Insekten, TM & Dc	8-9
Insekten Cf	9-12

8.2. Ergebnisse

Der Einfluss der bereits vorgestellten nahezu monodispersen (AA)(AMPS)-Polymere, m -(AA)(AMPS), wurde im vorangegangenen Kapitel ausführlich diskutiert. Vergleicht man diese Ergebnisse mit einem stark polydispersen (AA)(AMPS)-Polymer, p -(AA)(AMPS), der gleichen Zusammensetzung und der gleichen mittleren Molmasse, so kann man direkt die Rolle der Polydispersität beobachten. Zu diesem Zweck wurden zwei kommerzielle Polymere der Zusammensetzung (AA)₈₀(AMPS)₂₀ mit einem PDI > 3 und Molmassen von $5295 \frac{g}{mol}$ bzw. $11148 \frac{g}{mol}$ mit den Polymeren C1 und C2 aus Kapitel 7 verglichen. Eine direkte Gegenüberstellung ist in Abbildung 8.2 zu sehen.

Während sich in Gegenwart der m -(AA)₈₀(AMPS)₂₀-Polymere C1 und C3 die bereits beschriebenen sphärischen Aggregate aus sehr kleinen Calcit-Kristallen mit Kantenlängen um 500nm bilden, ist der Einfluss der p -(AA)₈₀(AMPS)₂₀-Polymere deutlich geringer. Zwar kristallisieren in diesem Fall keine perfekten Calcit-Kristalle, allerdings ist die Grundform der Calcit-Rhomboeder deutlich zu erkennen, man beobachtet verzwilligte und verwachsene Calcit-Kristalle mit Kantenlängen um $20 \mu m$, sie sind also um den Faktor 40 größer.

Auch der erstaunlichste Effekt der (AA)(AMPS)-Polymere – die vollständige Inhibierung des Calciumcarbonat-Wachstums über außerordentlich lange Zeiträume hinweg durch eine Mischung von m -(AA)₈₀(AMPS)₂₀ mit m -(AA)₂₀(AMPS)₈₀ (Kapitel 7.6) – wurde mit polydisperssem Polymer wiederholt. Allerdings konnte nur der m -(AA)₈₀(AMPS)₂₀-Part durch ein polydisperses p -(AA)₈₀(AMPS)₂₀ ersetzt werden, da p -(AA)₂₀(AMPS)₈₀ nicht zur Verfügung stand. Aber trotz dieser Einschränkung ist das Ergebnis erstaunlich. Während $1 \frac{mg}{ml}$ der rein monodisperse Mischung die Kristallisation über 96 Stunden inhibieren konnte, findet Kristallisation in der Mischung mit der 10fachen Konzentration, nämlich $10 \frac{mg}{ml}$ p -(AA)₈₀(AMPS)₂₀ bereits nach 24 Stunden und damit bereits nach

8. Die Rolle der Polydispersität von polymeren Additiven bei der Kristallisation von Calciumcarbonat am Beispiel der (AA)(AMPS)-Polymere

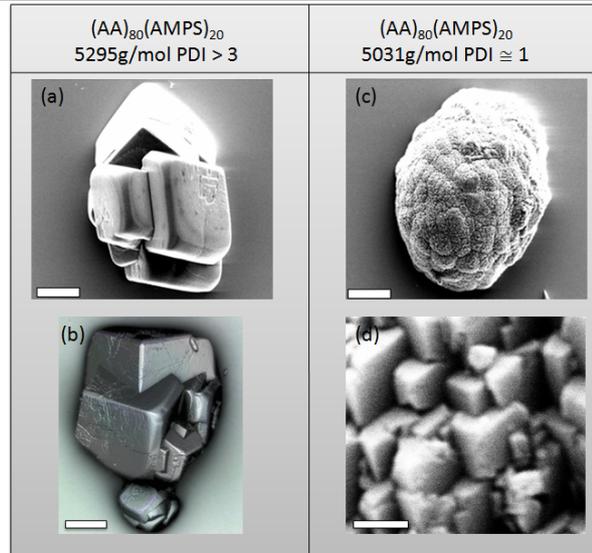


Abbildung 8.2.: Produkte der Kristallisation von Calciumcarbonat mit $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ polydispersem bzw. $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ annähernd monodispersem (AA)₈₀(AMPS)₂₀-Copolymer. (a) & (b) (AA)₈₀(AMPS)₂₀, $5295 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, PDI > 3 und (c) & (d) (AA)₈₀(AMPS)₂₀, $5031 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, PDI ≈ 1. Maßstäbe: (a)-(c) 20 μm, (d) 500nm.

einem Viertel der Zeit statt (Abbildung 8.3).

Es wäre denkbar, dass nur ein bestimmter Molmassenanteil bei der Inhibierung wirksam ist. Aus diesem Grund wurde im Fall der Mischung mit polydispersem p-(AA)₈₀(AMPS)₂₀ die 10fache Konzentration an Polymer eingesetzt (immer noch im Verhältnis 1:1). Obwohl hier mindestens die gleiche Stoffmenge an (AA)₈₀(AMPS)₂₀ im interessierenden Molmassenbereich vorhanden ist, ist die Inhibierungsfähigkeit deutlich geringer (Abbildung 8.3, unten).

8.2.1. AFM-Untersuchungen

Der Einfluss einer Mischung von m-(AA)₈₀(AMPS)₂₀ mit m-(AA)₂₀(AMPS)₈₀ wurde bereits im voran gegangenen Kapitel (7.3 auf Seite 82) detailliert diskutiert. Jetzt wird hier eine Mischung mit polydispersem p-(AA)₈₀(AMPS)₂₀ vorgestellt (Abbildung 8.4). Nach Zugabe der Polymermischung 8.4(b) stoppt das Kristallwachstum schlagartig. Im Gegensatz zur rein monodispersen Mischung erkennt man allerdings sehr deutlich, dass das Polymer nicht so stark an die Kanten adsorbiert wird. 8.4(c) zeigt das Verhalten des Systems beim Eintrocknen der Fluidzelle im AFM: Beim Einengen der Lösung wird die Übersättigung ab einem bestimmten Punkt so hoch, dass das Kristallwachstum nicht

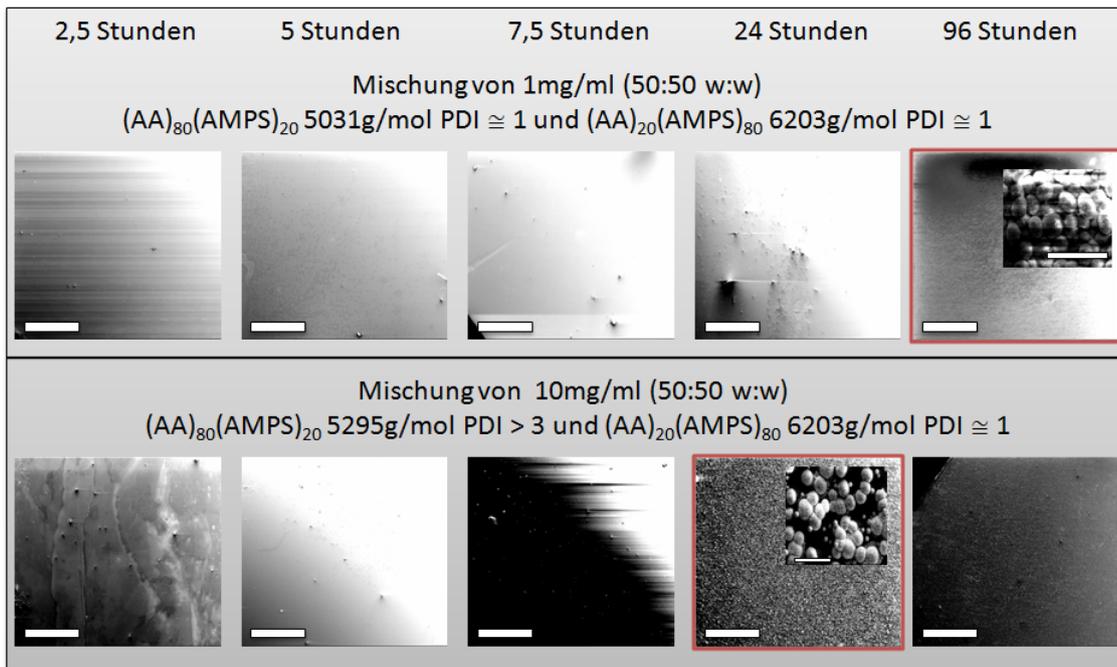


Abbildung 8.3.: Vollständige Inhibierung der Kristallisation von Calciumcarbonat durch Mischungen von m -(AA)₈₀(AMPS)₂₀ mit m -(AA)₂₀(AMPS)₈₀ (oben, Gesamtpolymerkonzentration: $1 \frac{mg}{ml}$) und p -(AA)₈₀(AMPS)₂₀ mit m -(AA)₂₀(AMPS)₈₀ (unten, Gesamtpolymerkonzentration: $10 \frac{mg}{ml}$). Maßstäbe in allen Fällen: 1mm.

8. Die Rolle der Polydispersität von polymeren Additiven bei der Kristallisation von Calciumcarbonat am Beispiel der (AA)(AMPS)-Polymere

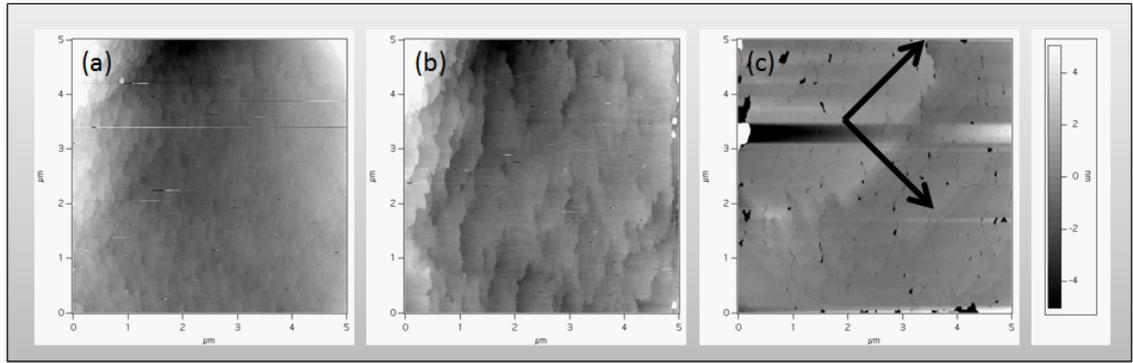


Abbildung 8.4.: Verfolgung des Verhaltens $10 \frac{ng}{ml}$ einer Mischung von p-(AA)₈₀(AMPS)₂₀ mit m-(AA)₂₀(AMPS)₈₀. (a) Wachsende (1 0 4)-Fläche eines Calcit-Kristalls in 1,3fach übersättigter Calciumcarbonat-Lösung, (b) nach Zugabe der Polymermischung, (c) wachsender Kristall während Eintrocknen der AFM-Fluidzelle, die Pfeile geben die [1 0 4]-Richtung an.

weiter inhibiert werden kann.

Auch bei AFM-Untersuchungen konnte ein Unterschied im Verhalten der poly- zu den monodispersen Polymeren festgestellt werden:

m-(AA)₈₀(AMPS)₂₀-m-(AA)₂₀(AMPS)₈₀-Mischung. Wird die Oberfläche eines Calcit-Kristalls im AFM untersucht, während er von einer 1,3fach übersättigten CaCO₃-Lösung und $10 \frac{ng}{ml}$ einer 50:50-Mischung der monodispersen Polymere umgeben ist, kann man drei Effekte beobachten:

1. Bei Zugabe des Polymers zur übersättigten Lösung stoppt das Stufenwachstum augenblicklich
2. Das Polymer wird an die Wachstumsstufen des Calcits adsorbiert (Abbildung 7.10)
3. Der Calcitkristall beginnt sich langsam wieder aufzulösen

Der beobachtete Auflösungsprozess lässt darauf schließen, dass die in Lösung vorhandenen Calcium-Ionen durch das Polymer komplexiert werden und damit aus der nominal übersättigten Lösung eine faktisch untersättigte Lösung wird, der Kristall beginnt sich aufzulösen.

Die Adsorption des Polymers an die Wachstumskanten verhindert über darüber hinaus das weitere Wachstum des Kristalls, selbst im Falle, dass eine faktisch übersättigte Lösung vorhanden wäre, denn zum weiteren Wachstum müsste auf eine F-Fläche (eine atomar

glatte Fläche) des Kristalls ein Calcium- oder Carbonat-Ion adsorbiert und fest gebunden werden, die hierfür aufzubringende Oberflächenarbeit ist vergleichsweise so hoch, dass dieser statistische Prozess eher selten abläuft. Falls es doch dazu kommen sollte und weiteres Wachstum auftreten sollte, würde die so neu entstehende Wachstumskante allerdings bald wieder vom Polymer blockiert werden.

p-(AA)₈₀(AMPS)₂₀-m-(AA)₂₀(AMPS)₈₀-Mischung. Wird die gleiche AFM-Untersuchung mit einer polydispersen Komponente wiederholt, so unterscheidet sich das Verhalten des Polymers grundlegend:

1. Bei Zugabe des Polymers zur übersättigten Lösung stoppt das Stufenwachstum augenblicklich
2. Das Polymer wird *nicht* an die Wachstumsstufen des Calcits adsorbiert
3. Eine Auflösung des Kristalls kann nicht beobachtet werden

Auch hier scheint das Polymer in der Lage zu sein, Calcium-Ionen in Lösung zu komplexieren, anders lässt sich das Stoppen des Kristallwachstums nicht erklären. Allerdings scheint die Komplexbildungstendenz nicht so ausgeprägt zu sein wie im vorherigen Fall: Der Kristall wird nicht wieder aufgelöst, was bedeutet, dass die faktische Konzentration an freien Calcium-Ionen nicht so drastisch verringert wird.

Der zweite Unterschied zur rein monodispersen Mischung ist die Tatsache, dass die Adsorption des Polymers an die Wachstumskanten nicht beobachtet werden kann. Würde die Übersättigung also wieder steigen, käme es erneut zu Kristallwachstum.

8.3. Diskussion

Die Inhibierung des Wachstums von Calciumcarbonat wurde bereits mehrfach beobachtet.^[136,137] Allerdings niemals in dem hier beschriebenen drastischen Ausmaß. Etwas Ähnliches ist in Form der Fetuine für Calciumphosphat bekannt.^[138-140] Die Fetuine, Serumproteine im Blut, verhindern das Ausfallen von Calciumphosphat aus dem Blut, obwohl die Löslichkeit aufgrund der recht hohen Konzentrationen von Calcium- und Phosphat-Ionen sowie des pH-Wertes stark überschritten ist.

Weiterhin existiert eine Arbeit über den Einfluss der Molmasse von Polyacrylsäure auf die Kristallisation von Calciumcarbonat von Huang et al.^[141] Hier wird beschrieben, dass die Länge eines Polymers nicht außer Acht gelassen werden darf und dies weist indirekt auch auf die Rolle des PDI von Polymeren hin.

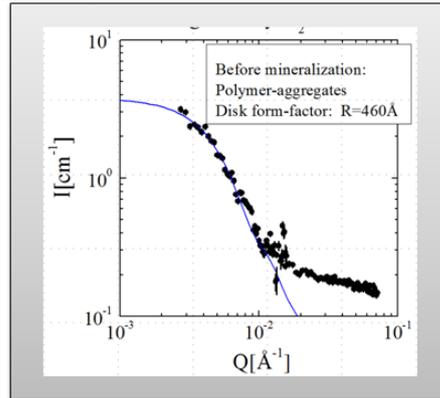


Abbildung 8.5.: Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS) an wässrigen Lösungen von m-(AA)₈₀(AMPS)₂₀ in Gegenwart von Calcium-Ionen.

Die gezeigten Ergebnisse lassen sich auf verschiedene Arten und Weisen diskutieren und erklären. Sicher ist, dass der geringere Stoffmengenanteil einer bestimmten Molmasse in einer Probe des polydispersen Polymers im Vergleich zum nahezu monodispersen Polymer nicht der Grund für das unterschiedliche Verhalten ist, wie am Beispiel der Kristallisationsinhibierung deutlich gezeigt werden konnte.

1. Eine Möglichkeit wäre, dass Selbstordnungseffekte in Lösung und/oder im adsorbierten Zustand auf dem Keim und/oder Mineral eine Rolle spielen. Es ist sicher, dass ein in der Länge enger verteiltes Polymer bessere Packungsdichten erreichen kann als ein polydisperses. Dies gilt sowohl für Ordnungseffekte in Lösung, die wahrscheinlich durch Calcium-Ionen vermittelt sind, als auch für diejenigen Ordnungseffekte die auf den Kristalloberflächen zu erwarten sind (siehe Kapitel 2: Kubota-Mullin- und Cabrera-Vermilyea-Modell).

Dass gewisse Ordnungseffekte auftreten, konnte mittels Neutronenkleinwinkelstreuung an Lösungen des m-(AA)₈₀(AMPS)₂₀-Polymers gezeigt werden (Abbildung 8.5). Das m-(AA)₈₀(AMPS)₂₀-Polymer bildet in Gegenwart von Calcium-Ionen 460 Å große scheibenförmige Aggregate. Das Aggregationsverhalten der anderen Polymere mit Calcium-Ionen konnte bisher leider noch nicht untersucht werden (siehe Ausblick).

2. Die Inhibierung der Kristallisation kann auch auf der Adsorption von Polymer auf in Lösung vorhandenen Pränucleationskeimen, wie sie von Cölfen et al.^[5,6] beschrieben wurden, beruhen (Abbildung 8.6) In diesem Fall ist auch eine enge Längensverteilung von Vorteil, da es sonst entweder zu einer unzureichenden Abdeckung

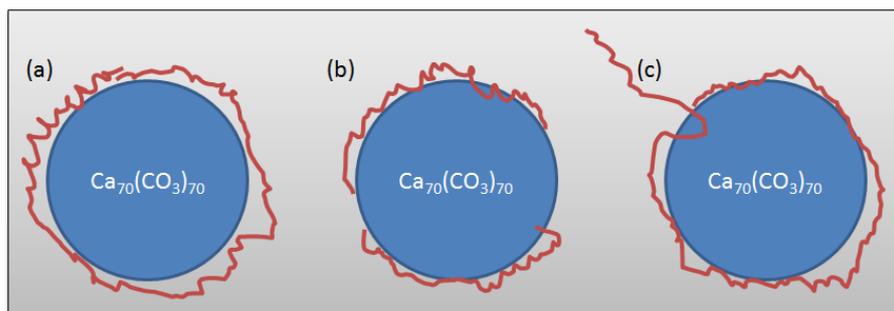


Abbildung 8.6.: Abdeckung eines 2nm großen $\text{Ca}_{70}(\text{CO}_3)_{70}$ Pränuclationskeims durch Polymere verschiedener Kettenlänge (2-dimensionale Projektion). (a) Das Polymer kann den Keim genau umschließen und damit das weitere Wachstum verhindern; (b) Die Polymerketten sind zu kurz, es entstehen Lücken, durch die der Ionenantransport und somit Kristallwachstum stattfinden kann; (c) Die Polymerkette ist zu lang, der in die Lösung hineinragende Rest des Polyelektrolyten wirkt als Ionenschwamm für Calcium-Ionen und beschleunigt dadurch eher das Wachstum der Pränuclationskeime.

der Pränuclationskeime kommt – Fall (b) – oder zu lange Polymere in die Lösung hineinragen – Fall (c) –, dort als Ionenschwamm wirken und das weitere Wachstum eher beschleunigen als inhibieren.

8.4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Polydispersität von polymeren Additiven bei der Kristallisation von Calciumcarbonat nicht unwesentlich ist und deshalb nicht vernachlässigt werden kann. Generell wurde die Rolle der Polydispersität bis jetzt fast vollständig übersehen, die hier präsentierten Ergebnisse können – zumindest für die Kristallisation – aufzeigen, dass es eine Größe ist, die nicht vernachlässigt werden darf.

8.5. Ausblick

Es stehen weitere Untersuchungen aus, um das unterschiedliche Verhalten der nahezu mono- bzw. polydispersen Polymere bei der Kristallisation von Calciumcarbonat zu klären. Denkbar wären die folgenden Studien:

- Untersuchung der Verhaltens des polydispersen $p\text{-(AA)}_{80}(\text{AMPS})_{20}$ -Polymers per SANS in Gegenwart von Calcium-Ionen

8. Die Rolle der Polydispersität von polymeren Additiven bei der Kristallisation von Calciumcarbonat am Beispiel der (AA)(AMPS)-Polymere

- Es ist gelungen, die oben beschriebenen Pränucleationskeime in Calciumcarbonat-Lösungen ohne Additiv per TEM nachzuweisen. Die Größe der Keime liegt zwischen 4 und 10nm. Eine Studie entsprechender Lösungen mit Polymer nach verschiedenen Kristallisationszeiten könnte Aufschluss über den Einfluss der Polymere auf die Bildung und Stabilität dieser Keime geben.
- In situ Lichtstreuung während des Kristallisationsprozesses kann Aufschluss über das Verhalten der Polymere geben. Unter Umständen sind Konformationsänderungen im Polymer zu erkennen, sicherlich sind aber die Pränucleationskeime detektierbar und deren Größe im Verlauf der Kristallisation zu verfolgen.

9. Kohlenhydrat-funktionalisierte Polymere bei der Kristallisation von Calciumcarbonat

Zuckerrohr ist nie zugleich an beiden Enden süß.

Chinesisches Sprichwort

9.1. Einleitung

Bis heute ist eine große Zahl von Proteinen beschrieben, die in der Kontrolle der Biomineralisation eine Rolle spielen.^[79–81,142] Diese Proteine sind üblicherweise stark negativ geladen und tragen eine Reihe Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonat-Gruppen, die Calcium-Ionen in Lösung und auf Kristalloberflächen binden können und so Keimbildung und Kristallwachstum beeinflussen können (Kapitel 1 und 2).^[45,49,78]

Auf der anderen Seite rücken in letzter Zeit immer mehr Polysaccharide in das Interesse bei der Untersuchung von Biomineralisationsprozessen.^[82,83] Abolins-Krogis^[143] konnte die Rolle der Polysaccharide bei der Biomineralisation schon vor geraumer Zeit aufzeigen. Benzerara et al.^[144] zeigten, dass Polysaccharide in einem sehr frühen Stadium der Evolution der Biomineralisation aufgetreten sind.

Es gibt keinen Prototypen von Polysacchariden, die mit der Biomineralisation verbunden wären, allerdings zeigen sie alle gewisse Ähnlichkeiten: Sie tragen hauptsächlich Hydroxygruppen, sind carboxyliert, sulfoniert oder tragen eine Mischung dieser funktionellen Gruppen. Ein Beispiel für eine aktuelle Arbeit zum Thema des Einflusses von Polysacchariden auf die Kristallisation von Calciumcarbonat ist diejenige von Zhong et al.^[145] Er konnte Filme von amorphem Calciumcarbonat in Gegenwart saurer Polysaccharide erhalten.

Jäger et al. konnte mittels Festkörper-NMR-Techniken sehr schön zeigen, dass die organische Matrix, die direkt an den Knochen gebunden ist, hauptsächlich aus Polysac-

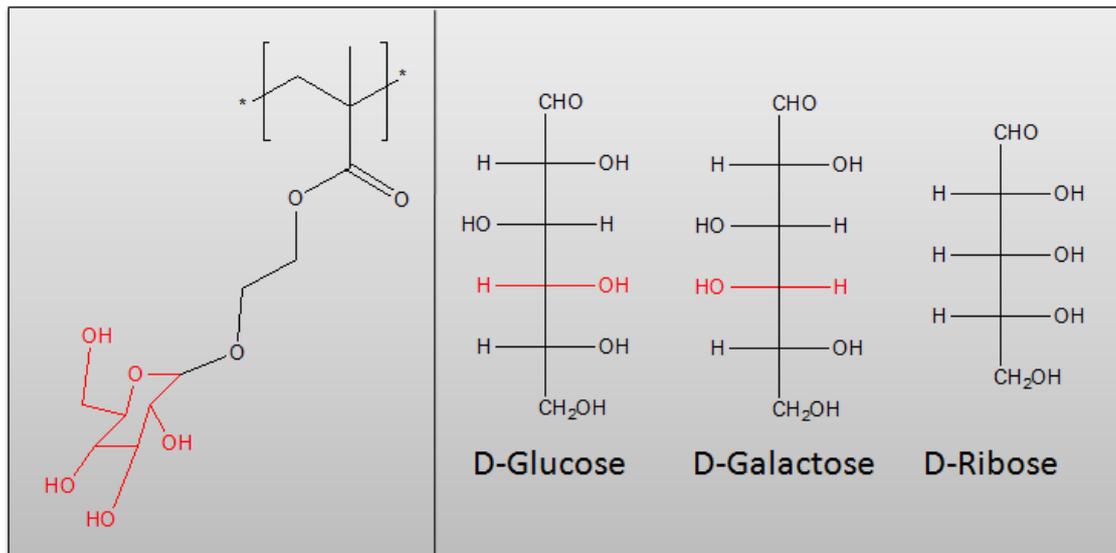


Abbildung 9.1.: Links: Struktur der untersuchten Glycopolymeren, in diesem Fall mit Glycosyl-Funktionalisierung (in rot). Rechts: Die drei zur Funktionalisierung des Polymers verwendeten Kohlenhydrate; die beiden Hexosen D-Glucose und D-Galactose, sowie die Pentose D-Ribose.

chariden besteht.^[146] Die molekulare Wechselwirkung zwischen dem Calciumphosphat der Knochensubstanz und den Polysacchariden ist die Grundlage der Stabilität, Anpassungsfähigkeit und Wachstumsfähigkeit von Knochen. Ein detailliertes Verständnis dieser Wechselwirkungen ist ein Schlüssel für die Heilung von Knochenkrankheiten, wie z.B. der Osteoporose.

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Glycopolymeren, deren Zusammensetzung in Bezug auf das Kohlenhydrat und der Stereochemie auf die Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht. Für diese Zwecke wurden Polymere von Galactosyl- (MAA)(Gala), Glucosyl- (MAA)(Gluc) und Ribosyloxythylmethacrylat (MAA)(Rib) bei der Kristallisation von Calciumcarbonat als Additive eingesetzt. Die Polymere wurden mittels RAFT-Polymerisation^[120] hergestellt.

Die Struktur der Polymere weist zum einen die Kohlenhydrate mit dem spezifischen 3-dimensionalen Erkennungsmuster ihrer Hydroxyl-Gruppen auf und gleichen damit den natürlichen Polysacchariden, zum anderen sind die Kohlenhydrat-Einheiten am Polymer vergleichsweise besser erreichbar, da sie flexibel und mit einem recht großen Abstand an das Polymer gebunden sind.

9.2. Ergebnisse

Die Synthese der Polymere ist beschrieben bei Barz et al.^[147] Die Calciumcarbonat-Kristallisationen wurden nach der Ammoniumcarbonatmethode durchgeführt (Kapitel 13.1.3), die untersuchten Polymerkonzentrationen betragen $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ und $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$. Da sich der Effekt am besten bei einer Polymerkonzentration von $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ zeigte, wird im Folgenden nur auf diese Konzentration eingegangen. In Kapitel 15.3.1 auf Seite 167 ist eine vollständige Übersicht zu den Ergebnissen gezeigt.

Da sich keinerlei Einfluss der Oberfläche auf die Kristallisation zeigte und die Ergebnisse auf den SAM-Oberflächen sowie der homogenen Probe im Wesentlichen gleich waren, wird im Folgenden keine Unterscheidung bezüglich der Oberfläche gemacht.

9.2.1. Genereller Einfluss

Zunächst sollte überprüft werden, ob es einen spezifischen Einfluss der Hydroxygruppen der Kohlenhydrate im Polymer gibt. Hierzu wurden Kristallisationen mit $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ eines (MAA)(Gluc)-Polymer durchgeführt, in dem alle OH-Funktionen der Glucose acetyliert und somit maskiert waren. Die Ergebnisse wurden verglichen mit einem ungeschützten (MAA)(Gluc)-Polymer gleicher Molmasse und gleicher Konzentration. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.2(a)-(f) gezeigt.

Wie man aus dem SEM-Bildern und den XRD-Daten erkennen kann, hat das geschützte Polymer (Abbildung 9.2(a)-(c)) keinerlei Einfluss auf die Kristallisation des Calciumcarbonats, das Hauptprodukt mit einem überragenden Anteil von knapp 94% ist Calcit. Werden nun die OH-Gruppen für die Wechselwirkung mit Ionen in Lösung und im Kristall durch Entschützen freigegeben, ändert sich das Bild drastisch: Vaterit ist mit einem Anteil von ca. 55% das Hauptprodukt der Kristallisationen.

Diese Beobachtung ist nicht weiter verwunderlich, da das geschützte Polymer keinerlei funktionelle Gruppen besitzt, die in der Lage wären, stark an Calcium-Ionen in Lösung oder auf der Kristallfläche zu binden. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen des Molecular Modellings (siehe unten).

9.2.2. Vergleich einer Hexose mit einer Pentose

Nachdem nachgewiesen ist, dass die Polymere einen generellen, für die OH-Funktionen der Kohlenhydrate spezifischen Einfluss auf die Kristallisation haben, wurde untersucht, wie sich ein mit einer Hexose von einem mit einer Pentose funktionalisiertem Polymer unterscheidet. Zu diesem Zweck wurde das bereits eben erwähnte (MAA)(Gluc)-Polymer

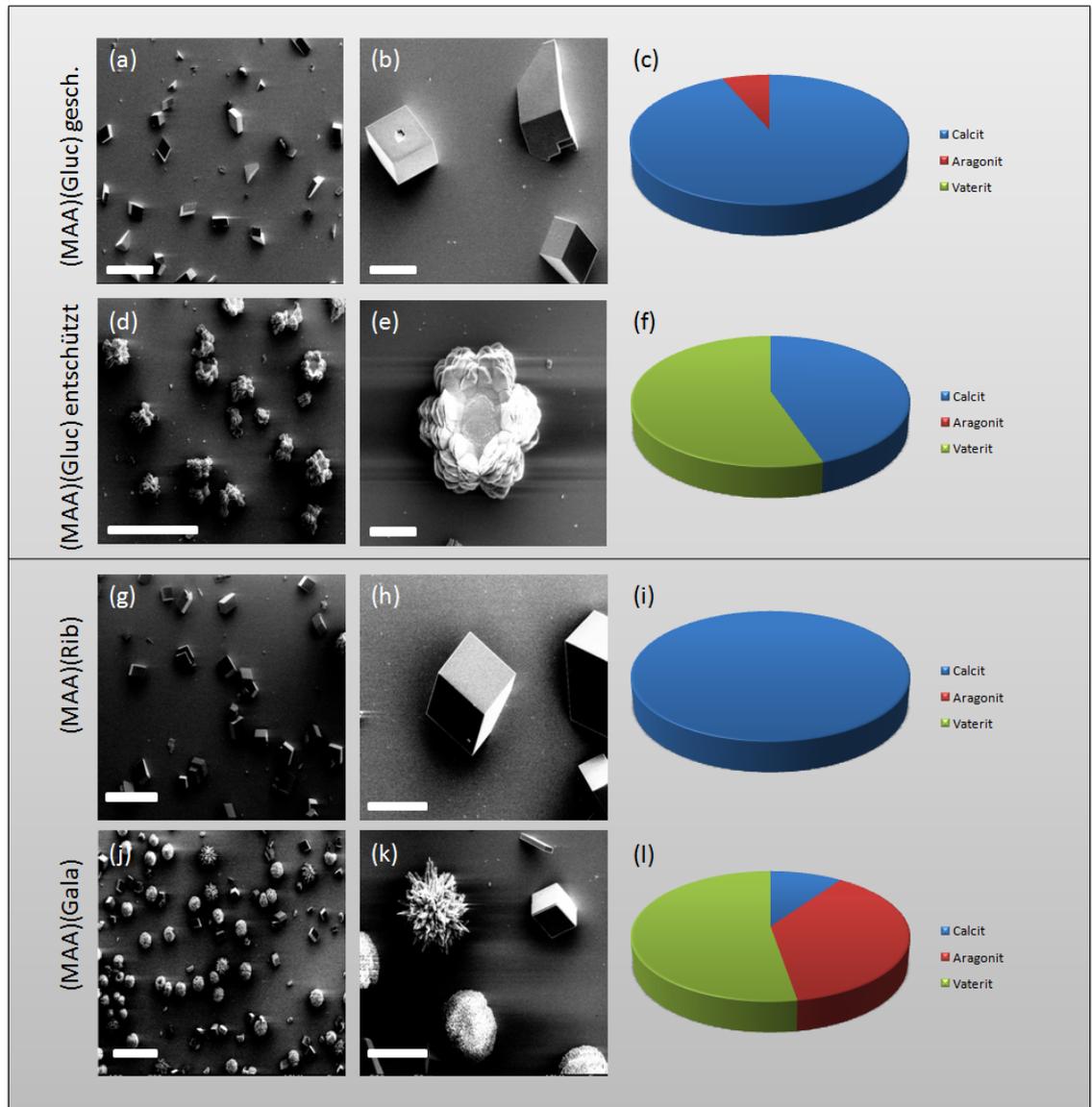


Abbildung 9.2.: Produkte der Kristallisation mit $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ (a)-(c) geschütztem (MAA)(Gluc) und (d)-(f) entschütztem (MAA)(Gluc). (c) und (f) zeigen die jeweiligen Phasenzusammensetzungen laut XRD-Messungen. (g)-(i) zeigen das Ergebnis von Kristallisationen in Gegenwart von $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ (MAA)(Rib) und (j)-(l) $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gala). Maßstäbe: (a) $200 \mu\text{m}$, (b) $50 \mu\text{m}$, (d) $200 \mu\text{m}$ (e) $20 \mu\text{m}$, (g) $200 \mu\text{m}$, (h) $50 \mu\text{m}$, (j) $200 \mu\text{m}$ und (k) $50 \mu\text{m}$.

mit einem Polymer mit Ribose-Resten (MAA)(Rib) verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.2(d)-(f) für (MAA)(Gluc) und (g)-(i) (MAA)(Rib) für gezeigt.

Auch hier unterscheiden sich beide Proben drastisch. Im Vergleich zum Hauptprodukt Vaterit im Fall des (MAA)(Gluc) (Abbildung 9.2(d)-(f)) ist das einzige Produkt in Gegenwart von (MAA)(Rib) der Calcit (Abbildung 9.2(g)-(i)).

9.2.3. Vergleich der Stereochemie zweier Hexosen

Zum Vergleich zweier Hexosen wurde das (MAA)(Gluc)-Polymer mit einem (MAA)(Gala)-Polymer verglichen. Wie in Abbildung 9.1 gezeigt, unterscheiden sich beide Polymere nur an der Stereochemie der OH-Gruppe am 4. Kohlenstoffatom. Die Ergebnisse der Kristallisationen sind in Abbildung 9.2(j)-(l) gezeigt.

Das (MAA)(Gala)-Polymer hat einen starken Einfluss auf die Kristallisation von Calciumcarbonat. Calcit ist nur noch in geringen Mengen von knapp 10% vorhanden. Dabei unterscheidet sich die Phasenverteilung des Calciumcarbonats signifikant zwischen den beiden Additiven (MAA)(Gluc) und (MAA)(Gala). Der Anteil an Vaterit ist zwar vergleichbar hoch, allerdings bildet sich in Gegenwart von (MAA)(Gala) zusätzlich noch eine recht hohe Menge von Aragonit, die bei (MAA)(Gluc) nicht zu beobachten war.

9.2.4. (MAA)(Gala) und der Einfluss der Konzentration

Während bei allen Polymeren der Einfluss bei einer Konzentration von $1 \frac{mg}{ml}$ deutlich stärker ausfiel als bei $10 \frac{\mu g}{ml}$, verhält es sich bei (MAA)(Gala)-Polymeren genau anders herum. Während man, wie oben diskutiert, einen starken Einfluss des Polymers bei einer Konzentration von $10 \frac{\mu g}{ml}$ auf die Phasenselektion des Calciumcarbonats beobachten kann, erhält man bei der 100fachen Konzentration ausschließlich nahezu perfekt kristallisierten Calcit. Es scheint also, dass der Effekt mit steigender Konzentration verschwindet. (Abbildung 9.3).

9.2.5. Ein natürliches Polysaccharid: Stärke

Die in diesem Kapitel vorgestellten Polymere sollen ein Modell für die bei der Biomineralisation auftretenden Polysaccharide darstellen, daher lag es nahe, Kristallisationen in Gegenwart eines natürlichen Polysaccharids, nämlich der Stärke, durchzuführen. Der Einfluss anderer, zum Teil stark funktionalisierter Polysaccharide wird in Kapitel 11 näher beschrieben.

Die Ergebnisse der Kristallisationen mit Stärke als Additiv in Konzentrationen von $10 \frac{\mu g}{ml}$ und $1 \frac{mg}{ml}$ sind in Abbildung 9.3 gezeigt. Das Hauptprodukt ist Calcit, daneben sehr wenig

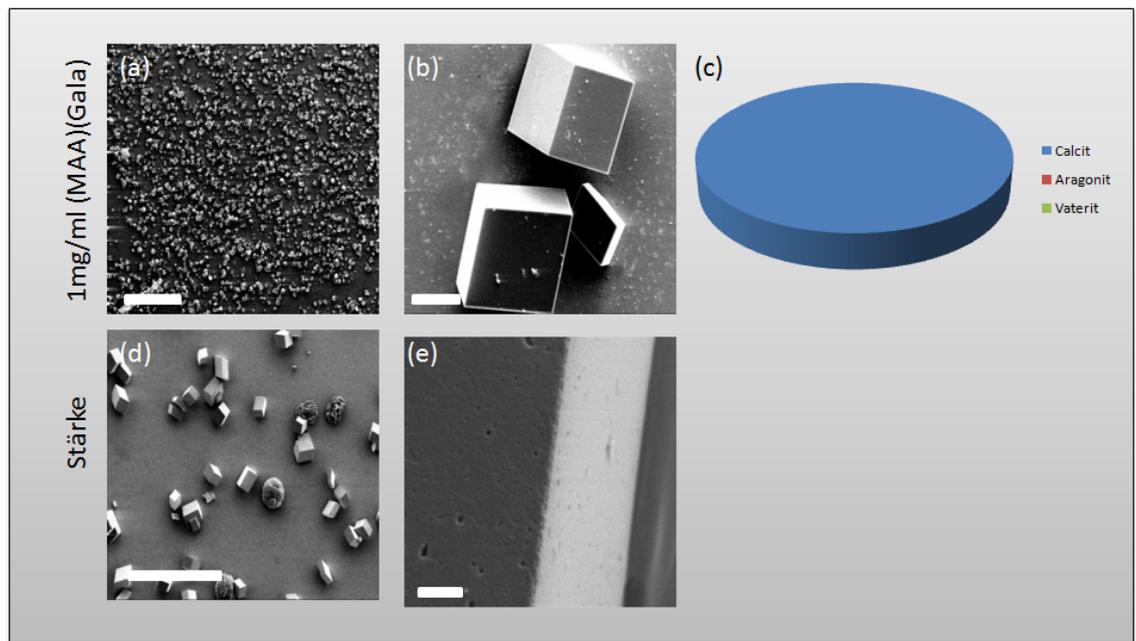


Abbildung 9.3.: (a)-(c) Produkte der Kristallisation mit $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gala), nur Calcit wird gebildet. (d) und (e) Ergebnisse der Kristallisationen in Gegenwart von Stärke. Maßstäbe: (a) $200 \mu\text{m}$, (b) $20 \mu\text{m}$, (d) $200 \mu\text{m}$ und (e) $2 \mu\text{m}$.

Vaterit, kein Aragonit. Die vergrößerte Aufnahme in 9.3(e) zeigt ein Teil eines Calcit-Kristalls, der nahezu perfekt kristallisiert ist.

9.2.6. Molecular Modelling

Die in diesem Kapitel vorgestellten Systeme wurden mittels Molecular Modelling simuliert. Die Parameter und das genaue Vorgehen sind in Kapitel 14 beschrieben. Die Ergebnisse der Bindungsenergieauswertung sowie die Maximalwerte des mittleren Verschiebungsquadrats während der Moleküldynamik-Simulationen sind in Abbildung 9.4 zusammengefasst. Die vollständigen Daten finden sich in Kapitel 15.3.2 auf Seite 168.

Wie aus den Daten ersichtlich ist, wechselwirken alle Polymere relativ stark mit der (1 0 4)-Fläche und sehr stark mit den Kanten des Calcits. Das mittlere Verschiebungsquadrat (MSD, *Mean Square Displacement*) der Polymere auf dem Mineral während der Moleküldynamik-Simulation ist neben der Bindungsenergie ein weiteres Kriterium für die Beurteilung der Bindungsstärke und -stabilität des Additivs auf der Mineraloberfläche. Das MSD der Polymere liegt insgesamt sehr tief, d.h. die Polymere sind recht ortsfest gebunden und bewegen sich während der Simulation nicht stark von ihrem Adsorptionsort weg. Auffällig ist allerdings die Tatsache, dass das MSD des (MAA)(Gala)-Polymers in allen Fällen deutlich über denjenigen der anderen Polymere liegt.

Die Daten für das geschützte (MAA)(Gluc) Polymer sind nicht gezeigt, da dieses Polymer weder an die (1 0 4)-Fläche, noch an die Kanten des Calcits adsorbiert wird und die Adsorptionsenergien somit $0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ betragen.

9.3. Diskussion

Wie der Vergleich zwischen geschütztem und entschütztem (MAA)(Gluc)-Polymer zeigt, sind die OH-Gruppen der Kohlenhydrat-Funktionen des Polymers essentiell für den Einfluss auf die Kristallisation des Calciumcarbonats. Das ist auch insofern verständlich, da nur diese Gruppen eine ausreichende Polarität besitzen, um mit Ionen in Lösung bzw. im Kristall wechselzuwirken.

Interessant an dieser Stelle ist der scheinbare Widerspruch zu den Ergebnissen aus Kapitel 5. Dort wurde beobachtet, dass einfache Alkohole keinerlei Einfluss auf die Kristallisation haben. Der Unterschied scheint in der Dichte der OH-Gruppen und damit der Möglichkeit zur Chelat-Wirkung zu liegen.

Es bietet sich an, die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse mit Kristallisationen in Gegenwart von Stärke zu vergleichen. Erstaunlich ist die Tatsache, dass Stärke, wie oben beschrieben, keinerlei oder nur sehr schwachen Einfluss auf die Kristallisation nimmt.

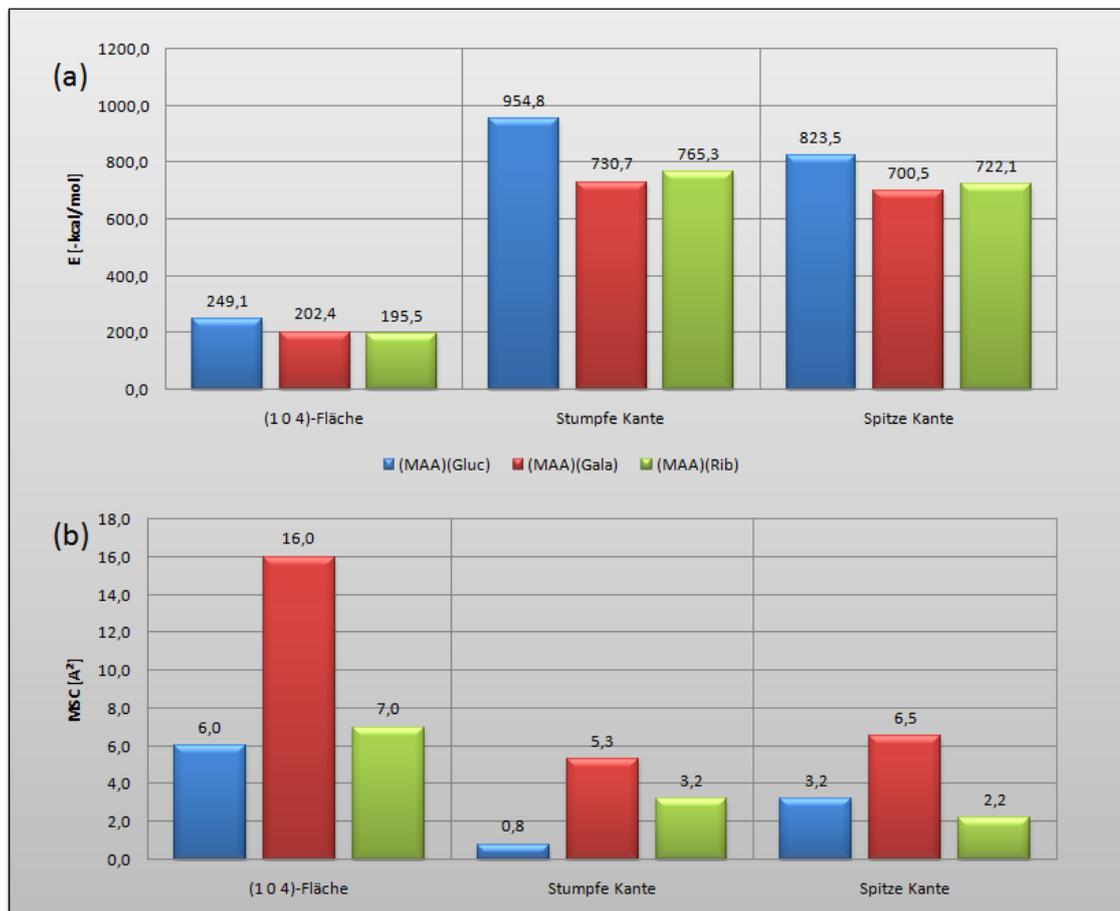


Abbildung 9.4.: Daten des Molecular Modelling zu den in diesem Kapitel besprochenen Systemen. (a) mittlere Bindungsenergie der Polymere auf die (1 0 4)-Fläche bzw. die verschiedenen Kanten, normiert auf die Monomerzahl und (b) Maximalwert des mittleren Verschiebungsquadrats der Additive auf dem Mineral während der Moleküldynamik-Simulation.

Es liegt die Frage auf der Hand, warum das (MAA)(Gluc)-Polymer, das, wie die Stärke, auch Glucose-Einheiten trägt, den oben beschriebenen starken Einfluss auf die Kristallisation hat. Wahrscheinlich liegt dies in der Tatsache begründet, dass die einzelnen Kohlenhydrat-Moleküle des Polymers durch ihre flexible Anbindung an das Polymer besser und einfacher mit Calcium-Ionen in Lösung und an Kristalloberflächen wechselwirken kann als die in der Stärke sehr starr eingebundenen Glucose-Einheiten.

Pentose – Hexose. Der in Gegenwart von $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ (MAA)(Rib) ausschließlich gebildete Calcit zeigt keinerlei morphologische Besonderheiten, es scheint also, dass dieses Polymer – zumindest bei den untersuchten Konzentrationen – keinerlei Einfluss auf die Kristallisation von Calciumcarbonat hat und verhält sich somit vollständig anders als das (MAA)(Gluc)-Polymer in gleicher Konzentration.

Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Ergebnissen des Molecular Modelling: Das (MAA)(Rib)-Polymer zeigt deutlich geringere Adsorptionsenergien an die Kanten des Calcits als das (MAA)(Gluc)-Polymer, am deutlichsten zeigt sich das an der stumpfen Kante des Calcits, dort ist die Adsorptionsenergie von (MAA)(Rib) um knapp 20% geringer als die des (MAA)(Gluc).

Hexose – Hexose. Anders als das (MAA)(Rib)-Polymer greift das (MAA)(Gala)-Polymer stark in die Kristallisation von Calciumcarbonat ein. Auch der Vergleich zwischen (MAA)(Gluc) und (MAA)(Gala) zeigt deutliche Unterschiede auf, was darauf schließen lässt, dass die Stereochemie, die sich in diesem Fall nur an einem einzigen Kohlenstoffatom unterscheidet, einen deutlichen Einfluss auf die Kristallisation des Calciumcarbonats hat. Diese Beobachtungen stützen auch die in Kapitel 6 vorgestellten Effekte bei Verwendung von Aminosäuren als Additive.

Diese Beobachtungen lassen sich leider nicht mit Hilfe der Ergebnisse des Molecular Modelling erklären. Die Adsorptionsenergien des (MAA)(Gala) liegen an allen Kanten tiefer als die des (MAA)(Rib), was darauf schließen lassen sollte, dass kein Einfluss zu beobachten ist, was ganz offensichtlich nicht der Fall ist. Auch die MSD-Daten sind keine Hilfe, sind sie doch für das (MAA)(Gala)-Polymer viel höher als für das (MAA)(Rib)-Polymer, was für eine schwächere bzw. instabilere Wechselwirkung des (MAA)(Gala) im Vergleich zum (MAA)(Rib) schließen ließe.

Was aber – abgesehen von dieser Unzulänglichkeit der Simulationen in diesem Fall – interessant ist, ist die Tatsache, dass die Adsorptionsenergien von (MAA)(Gluc) und (MAA)(Gala) stark unterschiedlich sind, obwohl sich die Polymere nur an der Stereochemie einer einzigen OH-Gruppe pro Kohlenhydrat unterscheiden. Dieser Unterschied

beträgt im Maximum für die stumpfe Kante über 20%. Es ist verblüffend, wie diese einfachen Rechnungen diesen Unterschied so ausgeprägt zeigen.

9.4. Zusammenfassung

Die Stereochemie von Additiven hat, wie auch bereits in Kapitel 6 beschrieben, einen sehr deutlichen Einfluss auf die Kristallisation von Calciumcarbonat, wie nun zum wiederholten Male gezeigt werden konnte. In dem hier beschriebenen Fall wird dies durch das stark unterschiedliche Verhalten der Polymere (MAA)(Gluc) und (MAA)(Gala) verdeutlicht, die sich nur an der Stellung der OH-Gruppe am 4. Kohlenstoffatom ihrer Kohlenhydrat-Reste unterscheiden. Sie bewirken eine vollkommen unterschiedliche Phasenzusammensetzung des Calciumcarbonats, das in ihrer Gegenwart kristallisiert wurde.

Der Vergleich einer Hexose mit einer Pentose, in diesem Fall dem (MAA)Gluc mit (MAA)(Rib) zeigt auch einen deutlichen Unterschied im Verhalten. Dieser Einfluss ist leicht zu verstehen, da sich das Erkennungsmuster, also die Ladungsdichteverteilung der Kohlenhydrat-Reste in diesem Fall natürlich stark unterscheidet.

10. Oberflächengesteuerte Phasenselektion von Calciumcarbonat durch hoch flexible hyperverzweigte Polyglycerole

Unsere eigene Anpassungsfähigkeit
nennen wir Flexibilität, die
Anpassungsfähigkeit der andern heißt
Opportunismus.

Thilo von Trotha

10.1. Einleitung

Wie in der Einleitung (Kapitel 4) bereits beschrieben, spielen sowohl die lösliche als auch die unlösliche organische Matrix sowie deren Wechselwirkungen und kooperative Eigenschaften bei der Biomineralisation eine zentrale Rolle. Um ein solches System im Modell nachzubilden, wurden SAM-Oberflächen (self assembled-monolayers) auf Gold als Modell für die unlösliche Matrix und HPG-NIPAM-Polymere als Modell für die lösliche Matrix bei der Kristallisation von Calciumcarbonat eingesetzt. Die Struktur der Polymere ist in Abbildung 10.1 gezeigt.

Die SAMs wiesen dabei die folgenden funktionellen Kopfgruppen auf: $-CH_3$ (1-Mercaptoundecan), $-OH$ (1-Mercaptoundecan-11-ol) und $-COOH$ (11-Mercaptoundecansäure). Zu Vergleichszwecken diente ein SAM aus Pentafluorthiophenol, das zwar keine so gute Selbstordnung aufweist, allerdings noch stärker hydrophob als das 1-Mercaptoundecan ist. Der Einfluss der SAMs auf die Kristallisation von Calciumcarbonat ohne lösliches Additiv wurde extensiv von Küther et al. untersucht.^[66-69]

HPG-NIPAM-Polymere wurden eingesetzt, da sie durch die Hyperverzweigung des Moleküls eine außerordentliche Flexibilität besitzen. Die NIPAM-Funktionalisierung (N-

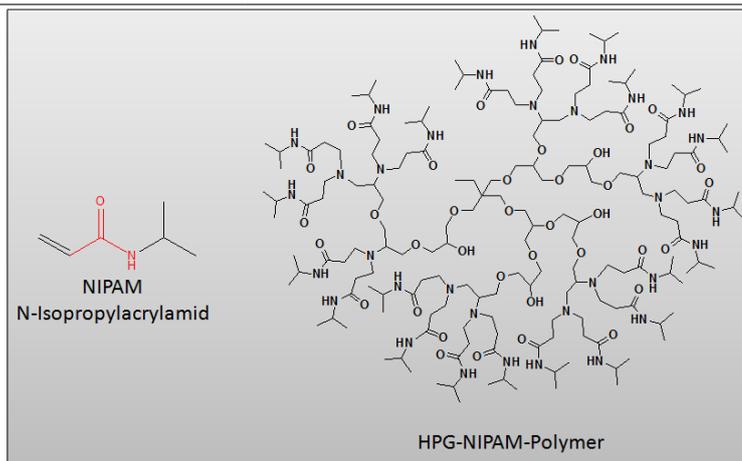


Abbildung 10.1.: Struktur der N-Isopropylacrylamid-Gruppe (NIPAM) und der HPG-NIPAM-Polymere. Am Monomer ist die der Peptid-Bindung analoge Gruppierung in rot gezeigt.

Isopropylacrylamid) stellt ein Modell für die Peptidbindung dar. Man kann diese Polymere also als Modell für ein Peptid-Rückgrat mit hoher Flexibilität ansehen.

Es standen zwei verschiedene HPG-NIPAM-Polymere zur Verfügung:

1. HPG₃₈-NIPAM hat eine Molmasse von ca. $10.000 \frac{g}{mol}$ und besitzt 38 Amin-Endgruppen, von denen 90% mit jeweils zwei NIPAM-Gruppen funktionalisiert sind, d.h. das Polymer trägt im Mittel 85 NIPAM-Gruppen.
2. HPG₇₆-NIPAM hat eine Molmasse von ca. $23.000 \frac{g}{mol}$, trägt 76 Amin-Endgruppen, die zu ca. 70% funktionalisiert sind und trägt somit im Mittel 105 NIPAM-Gruppen.

Kristallisiert wurde nach der Ammoniumcarbonatmethode (Kapitel 13.1.3, Seite 141) über 48 Stunden. Die Polymerkonzentration betrug $10 \frac{\mu g}{ml}$ bzw. $1 \frac{mg}{ml}$.

Zu Vergleichszwecken wurde auch ein lineares Poly(NIPAM) eingesetzt, um die Rolle der Flexibilität der HPG-NIPAM-Polymere zu untersuchen. Weiterhin wurde auch der Effekt einer NIPAM-SAM-Oberfläche (experimentelle Durchführung im Kapitel 13.1.5 auf Seite 142) auf die Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht.

10.2. Ergebnisse

In früheren Studien konnte gezeigt werden, dass die Selektivität bezüglich der gebildeten Calciumcarbonat-Phasen eine Funktion der Kettenlänge der ω -funktionalisierten

Tabelle 10.1.: Gebildete Calciumcarbonat-Phase auf den verschiedenen SAM-Oberflächen (PFTP = Pentafluorthiophenol) und in Gegenwart der HPG-NIPAM-Polymere. C: Calcit und V: Vaterit.

Polymer	CH ₃ -SAM	OH-SAM	COOH-SAM	Homogen	PFTP-SAM
10 $\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ HPG ₃₈ -NIPAM	C	C	C	C	C
1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ HPG ₃₈ -NIPAM	V	C	C	C	V
10 $\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ HPG ₇₆ -NIPAM	C	C	C	C	C
1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ HPG ₇₆ -NIPAM	C	C	C	C	C

Thiole ist.^[66,68] Weiterhin spielt die Oberflächenrauigkeit eine bedeutende Rolle.^[66,68] Allerdings wird niemals 100%ige Phasenselektivität erreicht, sondern nur die prozentuale Zusammensetzung des Phasengemischs Calcit/Aragonit/Vaterit variiert.

10.2.1. Kristallisationen mit HPG-NIPAM-Polymeren als Additiv

Wird Calciumcarbonat in Gegenwart von HPG-NIPAM-Polymeren kristallisiert, ändert sich das Bild der Phasenzusammensetzung drastisch: Je nach Konzentration, Polymergröße und SAM-Funktionalität bildet sich entweder 100% Calcit oder 100% Vaterit.

Das Produkt der Kristallisationen in Gegenwart von 10 $\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ und 1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ HPG₇₆-NIPAM auf allen Oberflächen ist ausnahmslos Calcit. Dieses Bild ändert sich im Falle des HPG₃₈-NIPAM-Polymers: Während bei der geringen Konzentration von 10 $\frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ auf allen Oberflächen auch Calcit gebildet wird, wird bei der hohen Konzentration von 1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ selektiv auf hydrophoben Oberflächen (also auf dem CH₃- und dem Pentafluorthiophenol-SAM) Vaterit gebildet. Eine Übersicht ist in Abbildung 10.2 gezeigt.

Die Phasenverteilung in Abhängigkeit von Polymer und SAM ist auch noch einmal in Tabelle 10.1 zusammengefasst. Auf den ersten Blick erkennt man die Rolle der Hydrophobizität des zugrundeliegenden SAMs, der Polymermasse und der Polymerkonzentration. Die Phasenanalyse der Proben mit Hilfe der Pulver-Röntgendiffraktometrie unterstützt diese Ergebnisse.

Da der Effekt des Phasenwechsels von Calcit zu Vaterit nur auf bestimmten Oberflächen und nur mit einem bestimmten Polymer stattfindet, ist es offensichtlich, dass eine Wechselwirkung zwischen SAM und Polymer eine zentrale Rolle bei der Phasenselektion des Calciumcarbonats spielt. Um diese Wechselwirkungen zu untersuchen und quantifizieren zu können, wurden QCM-Messungen (Quarz Crystal Microbalance, Quarzmikrowaage) zur Adsorption der HPG₃₈-NIPAM- bzw. HPG₇₆-NIPAM-Polymere an CH₃- bzw. COOH-SAMs untersucht.

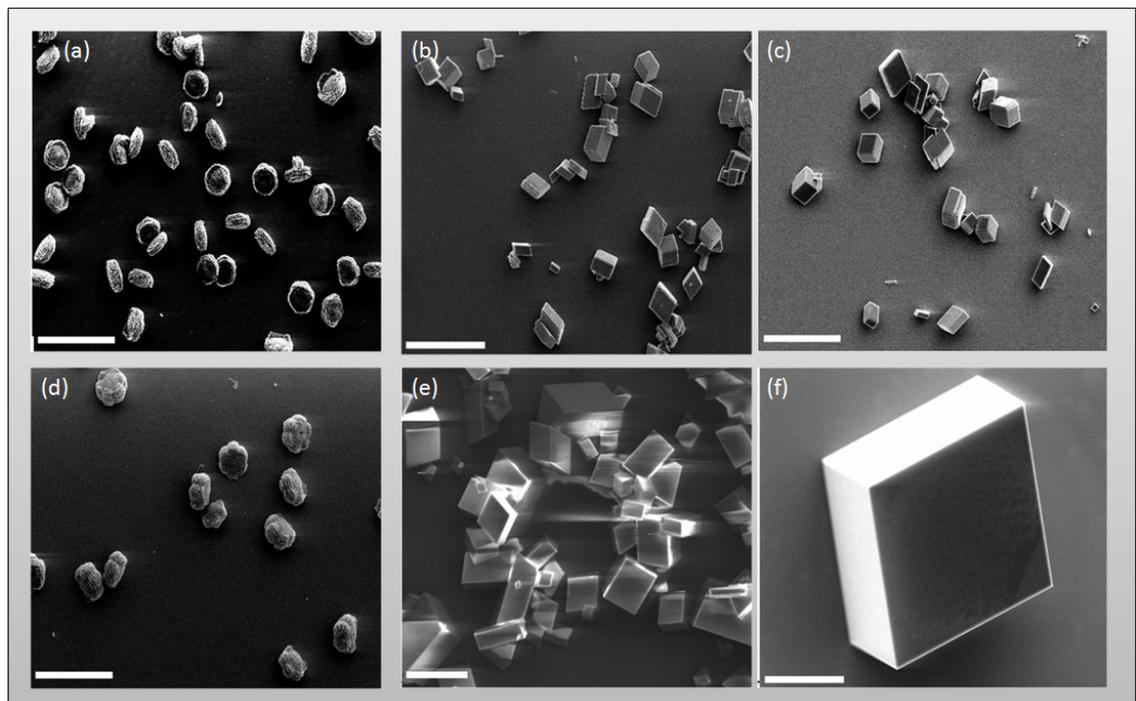


Abbildung 10.2.: Produkte der Kristallisationen von Calciumcarbonat in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ des HPG₃₈-NIPAM-Polymers auf verschiedenen SAM-Oberflächen: (a) Hydrophober CH₃-SAM, (b) hydrophiler OH-SAM, (c) hydrophiler COOH-SAM, (d) superhydrophober Pentafluorothiophenol-SAM, (e) homogen Probe und (f) Typisches Ergebnis der Kristallisation auf allen Oberflächen mit $10 \frac{\mu g}{ml}$ HPG₃₈-NIPAM. Maßstäbe: (a) 50 μm , (b)-(e) 20 μm und (f) 5 μm .

10.2.2. Wechselwirkungen zwischen SAM-Oberfläche und HPG-NIPAM-Polymeren: QCM-Studien

Die Kristallisationslösungen nehmen während der Kristallisation einen basischen pH-Wert von 9-10 an. Bei diesen pH-Werten kann davon ausgegangen werden, dass die Amid-Gruppierung des Polymers nicht protoniert ist und die Kopfgruppen des COOH-SAMs – zumindest zum Teil – deprotoniert sind. Eine Ca^{2+} -vermittelte Anbindung des Polymers an die COOH-SAM-Oberfläche wäre also denkbar. Darüber hinaus ist eine durch hydrophobe Wechselwirkungen vermittelte Anbindung der HPG-NIPAM-Polymere auch an die CH_3 -SAM-Oberfläche denkbar.

QCM-Messungen wurden sowohl mit den beiden Polyglycerol-Derivaten HPG₃₈-NIPAM und HPG₇₆-NIPAM, sowie mit einem linearen Poly(NIPAM) durchgeführt. Zunächst wurde hierfür die stabile Resonanzfrequenz der Quarz-Kristalle mit der entsprechenden SAM-Beschichtung gegenüber einer 10mM Calciumchloridlösung gesucht. War die Resonanzfrequenz über eine ausreichend lange Zeit stabil, wurde die Lösung gegen eine Polymer-Calciumchlorid-Lösung ausgetauscht. Dabei war die Calciumchloridlösung weiterhin 10mM, die Polymerkonzentration betrug $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$. Aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Werten kann nach der Sauerbrey-Gleichung die auf dem QCM-Kristall abgeschiedene (adsorbierte) Masse des Polymers bestimmt werden. Details hierzu finden sich im experimentellen Teil (Kapitel 13.2.9, Seite 145).

Die Ergebnisse der QCM-Messungen sind in den Abbildungen in Kapitel 15.4 auf Seite 168 gezeigt. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abbildung 10.3 zu finden.

Auf den ersten Blick erkennt man, dass die Polymere generell wesentlich schlechter auf die COOH-SAM-Oberfläche adsorbiert werden als auf die CH_3 -SAM-Oberfläche. Der Beitrag der hydrophoben Wechselwirkungen des Polymerzentrums darf also nicht unterschätzt werden. Diese Beobachtung erklärt den Umstand, dass die Phasenselektion einzig und allein auf hydrophoben Oberflächen stattfindet.

Überraschenderweise werden aber sowohl das HPG₃₈-NIPAM als auch das HPG₇₆-NIPAM nahezu gleich gut auf die CH_3 -Oberfläche adsorbiert. Die Frage ist nun, worin der Unterschied besteht und warum das leichtere Polymer die Kristallisation von Vaterit induzieren kann, das schwerere Polymer hingegen nicht. Eine Schlüsseleigenschaft der hyperververzweigten Polyglycerole ist deren strukturelle Flexibilität. Die Moleküle sind nicht starr, sondern können sich ohne großen Energieaufwand umfalten. Diese Eigenschaft geht allerdings mit steigender Molmasse aufgrund des sterischen Anspruchs verloren. Um zu untersuchen, ob die höhere Flexibilität des HPG₃₈-NIPAM gegenüber HPG₇₆-NIPAM eine Rolle spielen kann, wurden zwei weitere Systeme untersucht:

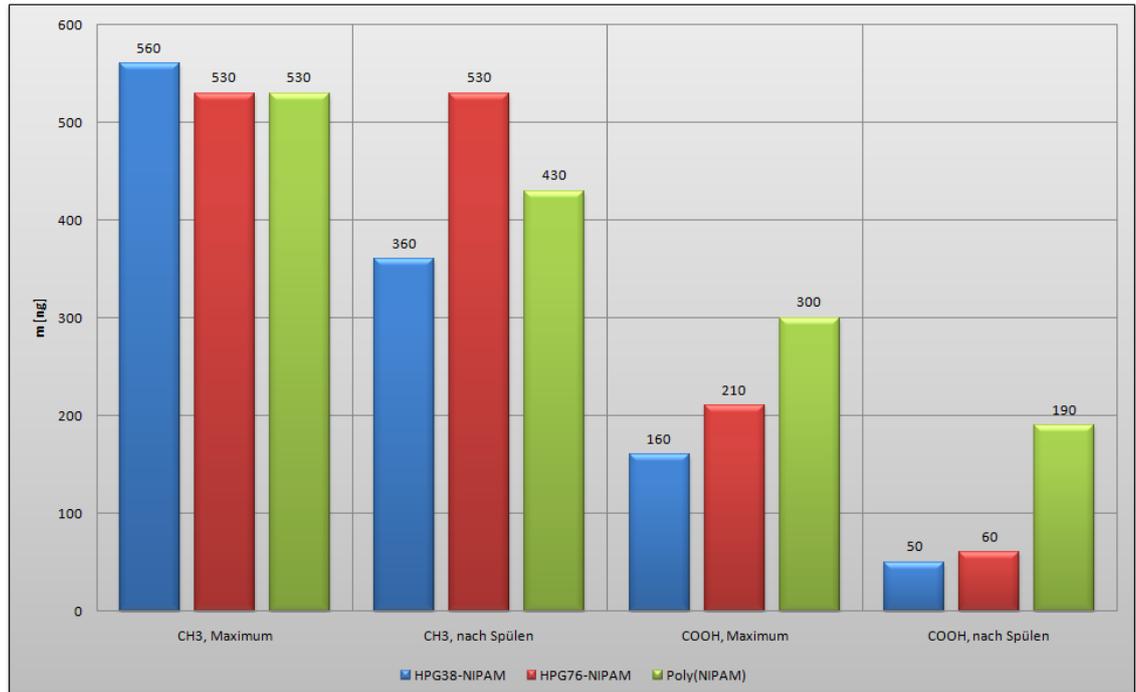


Abbildung 10.3.: Ergebnisse der QCM-Messungen. Adsorbierte Massen der Polymere HPG₃₈-NIPAM, HPG₇₆-NIPAM und Poly(NIPAM) auf CH₃- und COOH-SAM-Oberflächen.

- Der Einfluss eines linearen Poly(NIPAM)-Polymers mit einer zum HPG₃₈-NIPAM vergleichbaren Molmasse auf die Kristallisation des Calciumcarbonats (die Struktur des Polymers ist in Abbildung 10.4 gezeigt)
- Synthese und Einfluss einer starren NIPAM-SAM-Oberfläche auf die Kristallisation von Calciumcarbonat

Das Poly(NIPAM) ist ein recht starres Polymer und zeigt bei weitem nicht die Flexibilität des HPG₃₈-NIPAM. Die NIPAM-SAM-Oberfläche ist vollständig starr und bietet keinerlei strukturelle Flexibilität. Sollte die Flexibilität eine Rolle spielen, sollte in beiden Fällen keine Vaterit-Bildung oder zumindest nicht in 100% Ausbeute beobachtet werden.

10.2.3. Kristallisationen mit linearem Poly(NIPAM) als Additiv

Um die Rolle der Flexibilität bei der Phasenselektivität der HPG-NIPAM-Polymere auf CH₃-Oberflächen zu untersuchen, wurden Kristallisationen in Gegenwart von $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ und $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ Poly(NIPAM) mit einer Molmasse von ca. $10.000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ durchgeführt. Im Gegensatz zu HPG₃₈-NIPAM findet man hier auch auf den hydrophoben Oberflächen CH₃ und Pentafluorthiophenol nur Calcit und keinen Vaterit (Abbildung 10.4).

10.2.4. Einfluss einer NIPAM-SAM-Oberfläche

Die Synthese der NIPAM-SAM-Oberfläche ist in Kapitel 13.1.5 beschrieben. Die erfolgreiche Anbindung der NIPAM-Funktionalität wurde mit Hilfe von SPR und IRRAS untersucht und bestätigt.

Wird Calciumcarbonat auf diesen Oberflächen kristallisiert, sollte Vaterit entstehen, wenn die Flexibilität der NIPAM-Gruppe keine Rolle spielt. Es wird allerdings Calcit gebildet.

Die beiden Ergebnisse mit linearem Poly(NIPAM) und der NIPAM-SAM-Oberfläche zeigt eindeutig, dass nicht nur die Belegung der Oberfläche durch NIPAM-Gruppen notwendig ist, um die Phasenselektivität zu 100% zum Vaterit zu verschieben, sondern auch die strukturelle Flexibilität notwendig ist, wie sie nur von den HPG-NIPAM-Polymeren geboten werden kann.

10.2.5. Molecular Modelling

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln wurde auch hier versucht, die Ergebnisse der experimentellen Studien mit Hilfe von Molecular Modelling zu untermauern. Hierzu wurde die Adsorption eines HPG-NIPAM-Polymers auf eine CH₃-Fläche untersucht. Das

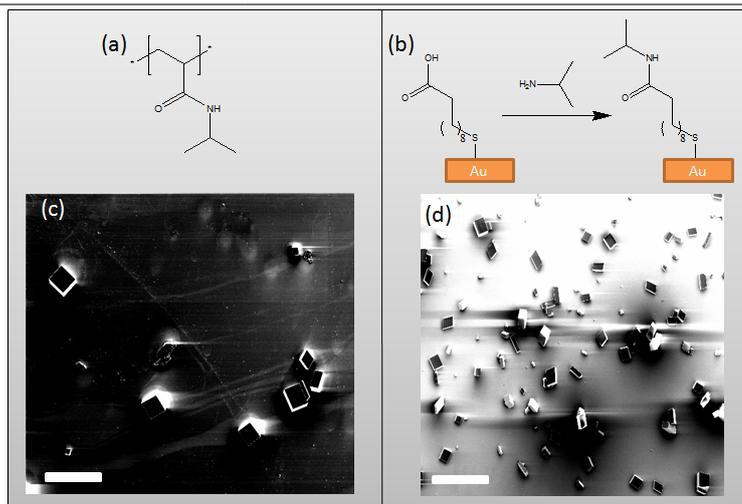


Abbildung 10.4.: Zwei nicht flexible NIPAM-Systeme. (a) Struktur eines linearen Poly(NIPAM)-Polymers, (b) Schema zur Synthese einer NIPAM-SAM-Oberfläche, (c) Produkt der Kristallisation in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ Poly(NIPAM) und (d) Produkt auf einem NIPAM-SAM. Maßstäbe: (c) und (d) $200 \mu m$.

Vorgehen ist den Studien zur Adsorption von Additivmolekülen auf Calciumcarbonatflächen ähnlich, wie sie in Kapitel 14 auf Seite 149 beschrieben sind.

Um den Rechenaufwand zu verringern, wurde keine SAM-Fläche mit einer C_{11} -Kette als Oberfläche verwendet, sondern eine periodische Fläche von Methan-Molekülen, deren Positionen fixiert wurden. Diese Einschränkung hat nahezu keinen Einfluss auf die Adsorption, da die unter den Kopfgruppen liegenden CH_2 -Einheiten keinerlei Einfluss auf die Adsorption haben, sondern nur auf die Ordnung und Ausrichtung der Kopfgruppen. Da deren Koordinaten während der Simulationen konstant gehalten wurden, ergibt sich kein Problem aus dieser Vereinfachung.

Das HPG-NIPAM-Polymer wurde in einer amorphen Zelle über die SAM-Oberfläche gesetzt und anschließend wurde die Geometrie des Systems optimiert. Das Polymer wurde dabei sehr gut an die Oberfläche gebunden, was die Messungen zur Adsorption mit Hilfe der Quarz Mikrowaage bestätigt.

Eine anschließende Moleküldynamik-Simulation zeigt die außerordentliche Flexibilität des Polymers auf der Oberfläche, das Polymer wird jedoch zu keinem Zeitpunkt von der Oberfläche desorbiert. Hierzu ist ein Diagramm des mittleren Verschiebungsquadrats in Abbildung 10.5(b) gezeigt.

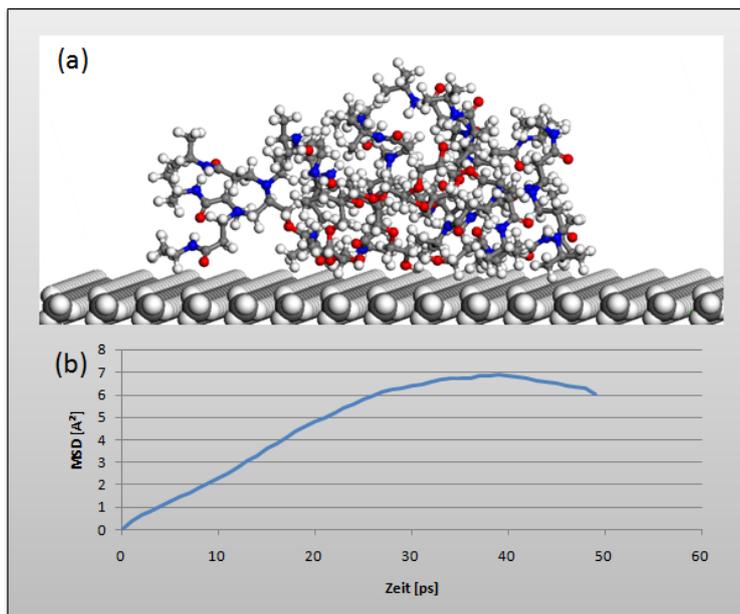


Abbildung 10.5.: Ergebnisse des Molecular Modellings.

10.3. Diskussion

Die meisten hyperverzweigten Polyglycerole, wie sie auch den Kern der hier besprochenen HPG-NIPAM-Polymere bilden, zeigen eine zufällig verzweigte Struktur mit einer relativ kleinen Polydispersität von ca. 1,3. In Studien zu unmodifizierten HPG-Polymeren konnte deren amphiphiler Charakter durch die Messung der kritischen Mizellkonzentration (cmc, *critical micelle concentration*) nachgewiesen werden.^[148] Dieser amphiphile Charakter ist direkt auf die strukturelle Flexibilität dieser Moleküle zurückzuführen.^[149,150]

Auf der Basis dieser Erkenntnisse lässt sich das folgende Modell zur Erklärung der hier präsentierten Ergebnisse formulieren: Zunächst wird der hydrophobe Kern des HPG₃₈-NIPAM an die hydrophobe Oberfläche der CH₃- bzw. Pentafluorthiophenol-SAMs adsorbiert. Der hydrophile Teil des Polymers, also die NIPAM-Gruppen, sind in Richtung der umgebenden Lösung gerichtet. Wichtig ist hierbei, dass die zufällige Verzweigung der Polymere nun im adsorbierten Zustand eine unregelmäßige Anordnung von NIPAM-Gruppen auf der Oberfläche zur Folge hat und somit einen sehr ungeordneten oder rauen SAM nachbildet. Werden nun Calcium-Ionen von den NIPAM-Gruppen komplexiert, kann es zur Ausbildung lokaler Ordnung kommen, wobei sich anscheinend ein Muster von Calcium-Ionen auf der Oberfläche bildet, das das epitaktische Aufwachsen von Vaterit ermöglicht. Die Rolle der Epitaxie bei der Biomineralisation wird bis heute heftig

diskutiert, ein grundlegenden Einfluss wird aber allgemein akzeptiert und nicht in Frage gestellt und ist sowohl experimentell^[151–153] als auch theoretisch^[154] gut untersucht.

Genau diese Eigenschaften der Polymere machen eine Adsorption an hydrophobe Oberflächen möglich. Diese Tatsache, kombiniert mit der Flexibilität der Polymere scheint der Schlüssel zur phasenselektiven Kristallisation von Calciumcarbonat auf hydrophoben Oberflächen in Gegenwart des HPG₃₈-NIPAM-Polymers zu sein.

Die Rolle des gelösten Polymers kann vernachlässigt werden, da die homogene Probe, wie auch die hydrophilen Oberflächen, ausschließlich Calcit aufweist, was ein starker Hinweis darauf ist, dass Effekte in Lösung, wie z.B. Komplexbildung von Calcium-Ionen mit dem Polymer nicht oder nur sehr schwach auftreten bzw. keine Auswirkungen auf die Kristallisation haben.

10.4. Zusammenfassung

Das System aus hydrophoben und hydrophilen Oberflächen als Modell für die unlösliche organische Matrix und den HPG-NIPAM-Polymeren als Modell für die lösliche organische Matrix führte zu interessanten Erkenntnissen über das Adsorptionsverhalten dieser Polymere an hydrophobe Oberflächen, wie in Gegenwart von Calcium-Ionen mittels QCM-Messungen nachgewiesen werden konnte. In diesem Zusammenhang ist die Eigenschaft der adsorbierten Polymere, die Nukleation und das Kristallwachstum von Vaterit in erstaunlicher Weise zu fördern, besonders bemerkenswert.

Die Eigenschaft, gezielt 100% Vaterit zu bilden, besitzt nur das leichtere der beiden Polymere. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nur dieses Polymer die für die Phasenselektion notwendige strukturelle Flexibilität besitzt. Die Bedeutung der Flexibilität konnte durch Untersuchungen mit linearen Poly(NIPAM)-Polymeren und an SAM-Oberflächen direkt angebundene NIPAM-Gruppen nachgewiesen werden.

Molecular Modelling unterstützt die experimentellen Befunde der Adsorption der Polymere an hydrophobe Oberflächen verbunden mit einer großen Bewegungsfreiheit der nicht adsorbierten Teile des Polymers.

11. Hohlkugeln

Die meisten Denkmäler sind hohl.

Stanislaw Jerzy Lec

11.1. Einleitung

Bereits 2006 berichteten wir über die Synthese von Calciumcarbonat-Hohlkugeln.^[73] Sie wurden in Gegenwart von Polyasparaginsäure hergestellt und auch ein Mechanismus zu ihrer Entstehung konnte vorgeschlagen werden. In der Zwischenzeit ist eine Vielzahl von Hohlkugeln verschiedener Größe und verschiedener Materialien publiziert worden. Hier seien einige Beispiele genannt: Kupfer(I)- und Kupfer(II)-oxid-Mikrosphären^[155], hohle Zinkoxid-Mikroprismen^[156], Zinkoxid-Hohlkugeln^[157], Magnetit-Nanohohlkugeln^[158], Hohlkugeln Zink-basierter II-VI-Halbleiter^[159], Siliciumoxycarbid- und Siliciumdioxid-Hohlkugeln^[160,161], Lindgrenit-Hohlkugeln $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2]$ ^[162] und Magnesiumoxid-Hohlkugeln.^[163]

Einen generellen Überblick über das Thema der Hohlkugeln geben Bertling, Blömer und Kümmel in ihrem Review.^[164]

Es war möglich, den 2006 publizierten Mechanismus^[73] zu bestätigen und andere Additive zu finden, die in der Lage sind, Calciumcarbonat als Hohlkugeln wachsen zu lassen. Diese Ergebnisse sollen hier präsentiert werden.

Neben rein synthetischen, auf klassischen Monomeren basierenden Polymeren wurde auch eine Reihe von zum teil stark funktionalisierten Polysacchariden untersucht. An dieser Stelle sei schon einmal darauf hingewiesen, dass Zhong et al.^[145] in Gegenwart saurer Polysaccharide Filme von amorphem Calciumcarbonat erhalten konnte.

Polysaccharide und synthetische Modelle dafür werden auch in Kapitel 9 eingehend behandelt.

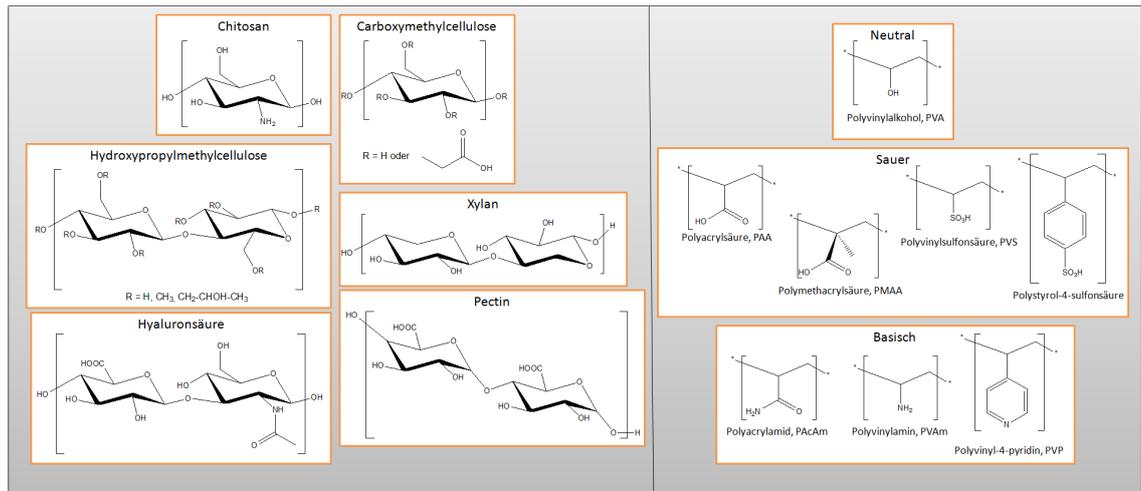


Abbildung 11.1.: Übersicht zu den in diesem Kapitel verwendeten Additiven.

11.2. Ergebnisse

Alle Calciumcarbonat-Kristallisationen wurden nach der Ammoniumcarbonat-Methode, wie in Kapitel 13.1.3 beschrieben, durchgeführt. Da es im Gegensatz zu den Beobachtungen mit Polyasparaginsäure^[73] keinen spezifischen Einfluss der Oberfläche gab, wird hier auf eine Unterscheidung zwischen den eingesetzten Oberflächen (SAMs aus Thiolen auf Goldoberflächen mit CH_3 -, OH - und COOH -Kopfgruppe) verzichtet.

Bei den Untersuchungen zu diesem Thema wurden die folgenden Additive eingesetzt: Chitosan, Carboxymethylcellulose, Hyaluronsäure, Hydroxypropylmethylcellulose, Pectin, Polyacrylamid, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyvinylstyrol-4-sulfonsäure, Polyvinylalkohol, Polyvinylamin, Polyvinylsulfonsäure und Xylan. Eine Übersicht ist in Abbildung 11.1 gezeigt.

Es handelt sich bei den verwendeten Additiven mit Ausnahme von Xylan, Hydroxypropylmethylcellulose und Polyvinylalkohol um Polyelektrolyte. Es kann noch eine weitere Unterscheidung gemacht werden zwischen sauren und basischen Polyelektrolyten:

Sauer sind Carboxymethylcellulose, Hyaluronsäure, Pectin, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyvinylsulfonsäure und Polystyrol-4-sulfonsäure.

Basisch sind Chitosan, Polyacrylamid, Polyvinylamin und Polyvinyl-4-pyridin.

Alle Additive wurden sowohl mit Konzentrationen von $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ und, wenn es die Löslichkeit zuließ, $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ eingesetzt. Hohlkugeln bildeten sich ausschließlich bei Additivkonzentrationen von $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ und nur mit den folgenden Additiven:

- Polyasparaginsäure
- Polyacrylsäure
- Polymethacrylsäure
- Polystyrol-4-sulfonsäure
- Hyaluronsäure
- Pectin

Es sind also – zumindest in der hier untersuchten Reihe – nur die sauren Polyelektrolyten, die in der Lage sind, Calciumcarbonat-Hohlkugeln zu bilden. Beispiele für diese Hohlkugeln sind in den Abbildungen 11.2 und 11.3 gezeigt.

Auch die Größe der Hohlkugeln sind relativ ähnlich und liegt bei 2 bis $5\mu\text{m}$. Diese Größe ist konsistent mit der von DiMasi^[75] beschriebenen Größe der PILP-Aggregate, die per Lichtstreuung bestimmt wurde.

In vielen Fällen ist nur ein Teil der Kugeln geöffnet, sodass nicht festgestellt werden konnte, ob alle Kugeln hohl sind oder nur diejenigen, die geöffnet sind. Um diese Frage zu klären, wurden Proben zunächst mit Hilfe eines Mikromanipulators im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Das Ziel war es, die Kugel mit dem Manipulator, der aus einem AFM-Kantilever bestand, zu zerdrücken. Dies war allerdings nicht möglich, die Kugeln sind zu stabil, als dass ein Aufbrechen der Kugeln auf diese Weise zu ermöglichen. Eine andere Methode war erfolgreicher: Einige geschlossenen Kugeln auf verschiedenen Kristallisationen wurden mittels *Focused Ion Beam* (FIB) im Rasterelektronenmikroskop aufgeschnitten. Das Ergebnis ist in Abbildung 11.4 gezeigt.

Man erkennt, dass auch die geschlossenen Kugeln hohl sind, dies hat sich bei allen oben erwähnten Additiven bestätigt. Es konnten keine gefüllten Kugeln gefunden werden, was den Schluss zulässt, dass alle Kugeln in Gegenwart der entsprechenden Additive auf die gleiche Art und Weise gebildet werden.

11.2.1. Andere Carbonate und Hydroxide

Es wurde versucht, auch andere Verbindungen in Gegenwart der oben beschriebenen Additive als Hohlkugeln zu kristallisieren. Hierbei wurden Strontium-, Barium-, und Mangan(II)-carbonat, sowie Nickel(II)-, Cobalt(II)- und Eisen(III)-hydroxid untersucht. Die Carbonate wurden nach der Ammoniumcarbonat-Methode kristallisiert, die Hydroxide wurden durch Eindiffusion von Ammoniak in die Lösungen kristallisiert.

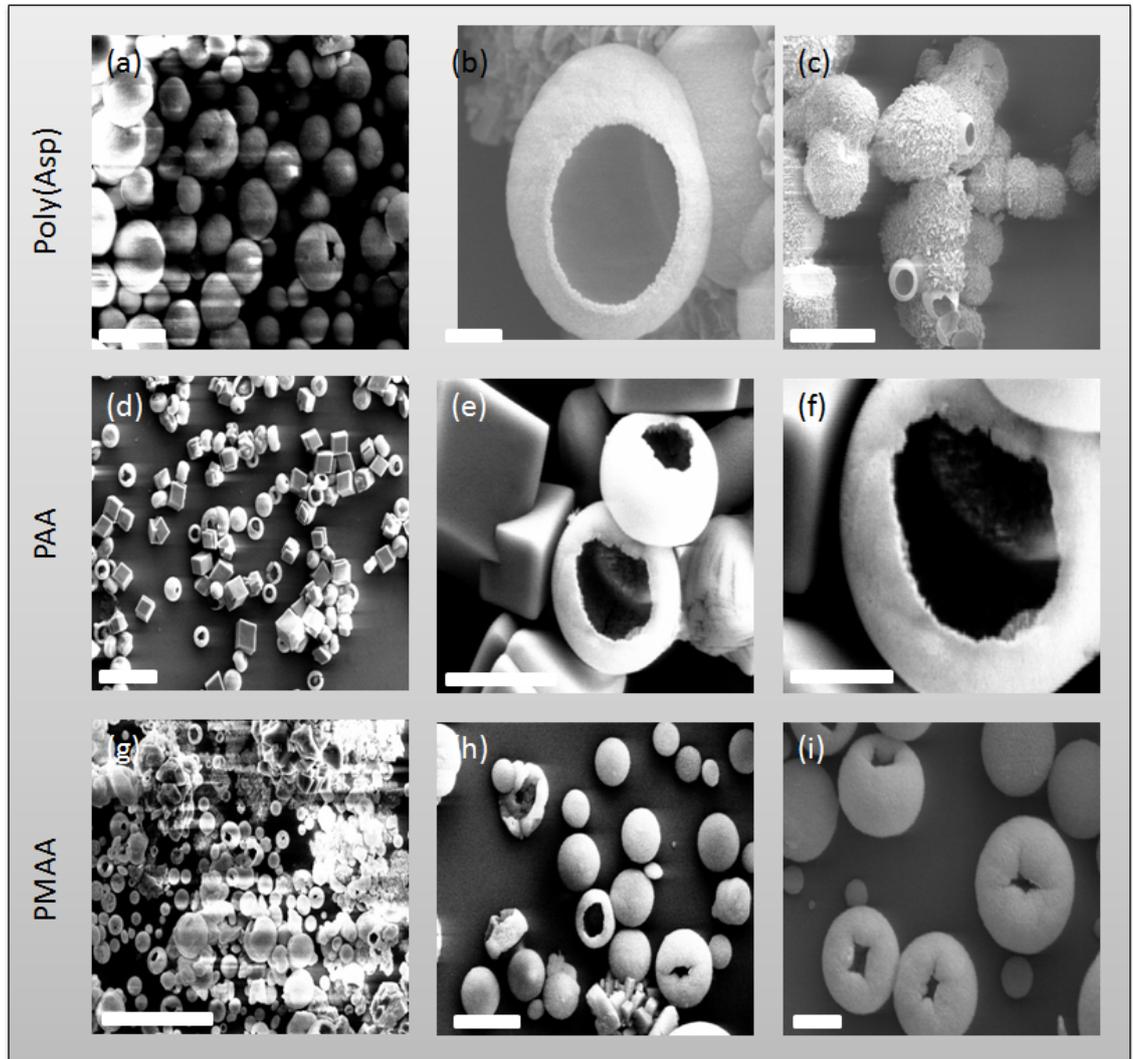


Abbildung 11.2.: (a)-(c) $1 \frac{mg}{ml}$ Polyasparaginsäure, Poly(Asp), (d)-(f) $1 \frac{mg}{ml}$ Polyacrylsäure, PAA und (g)-(i) Polymethacrylsäure, PMAA.
 Maßstäbe (a) $5 \mu m$, (b) $2 \mu m$, (c) & (d) $20 \mu m$, (e) $5 \mu m$, (f) $2 \mu m$, (g) $20 \mu m$, (h) $5 \mu m$ und (i) $2 \mu m$.

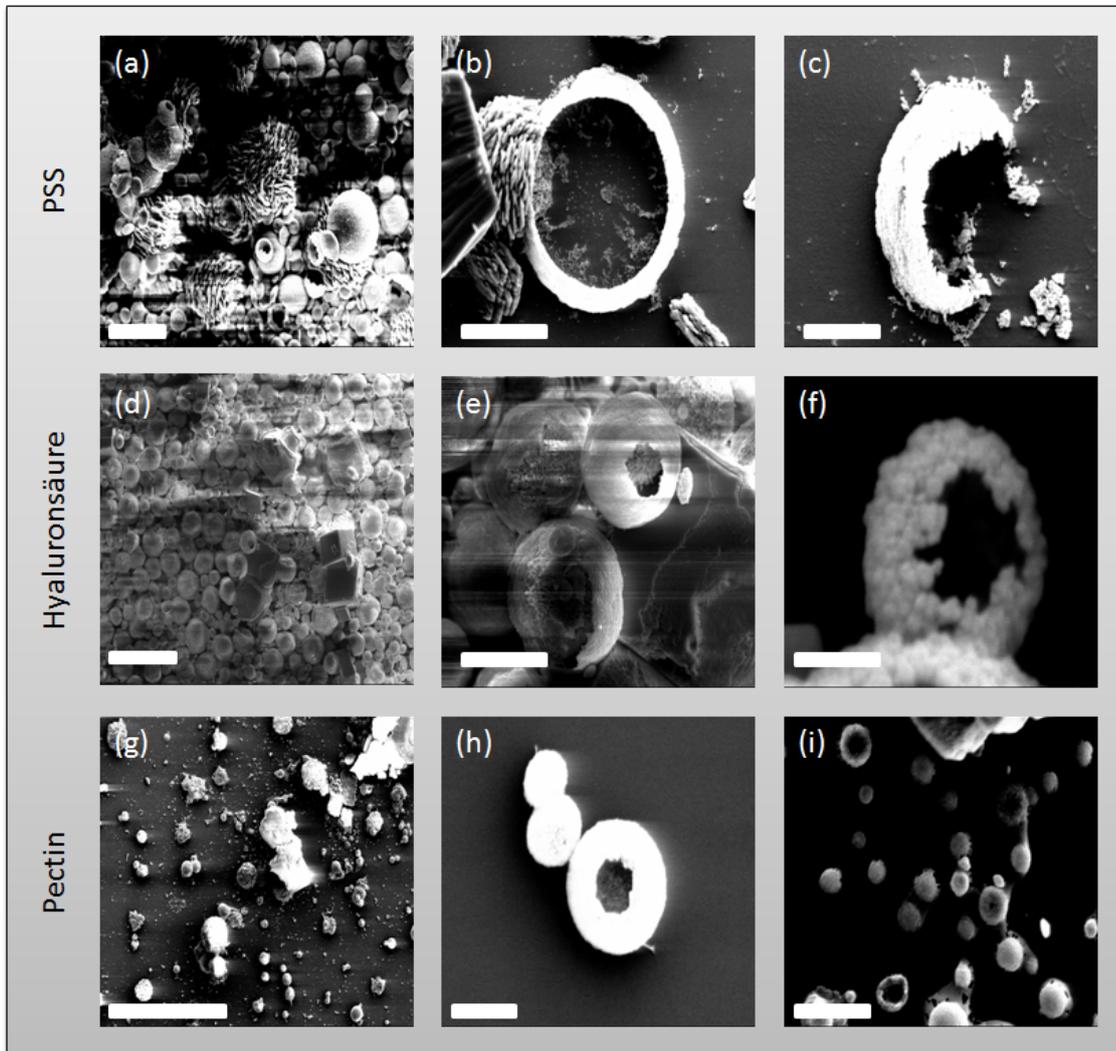


Abbildung 11.3.: (a)-(c) $1 \frac{mg}{ml}$ Polyvinylstyrol-4-sulfonsäure, PSS, (d)-(f) $1 \frac{mg}{ml}$ Hyaluronsäure und (g)-(i) Pectin.
 Maßstäbe (a) $20 \mu m$, (b) $10 \mu m$, (c) $5 \mu m$, (d) $50 \mu m$, (e) $10 \mu m$, (f) $1 \mu m$, (g) $200 \mu m$, (h) $2 \mu m$ und (i) $5 \mu m$.

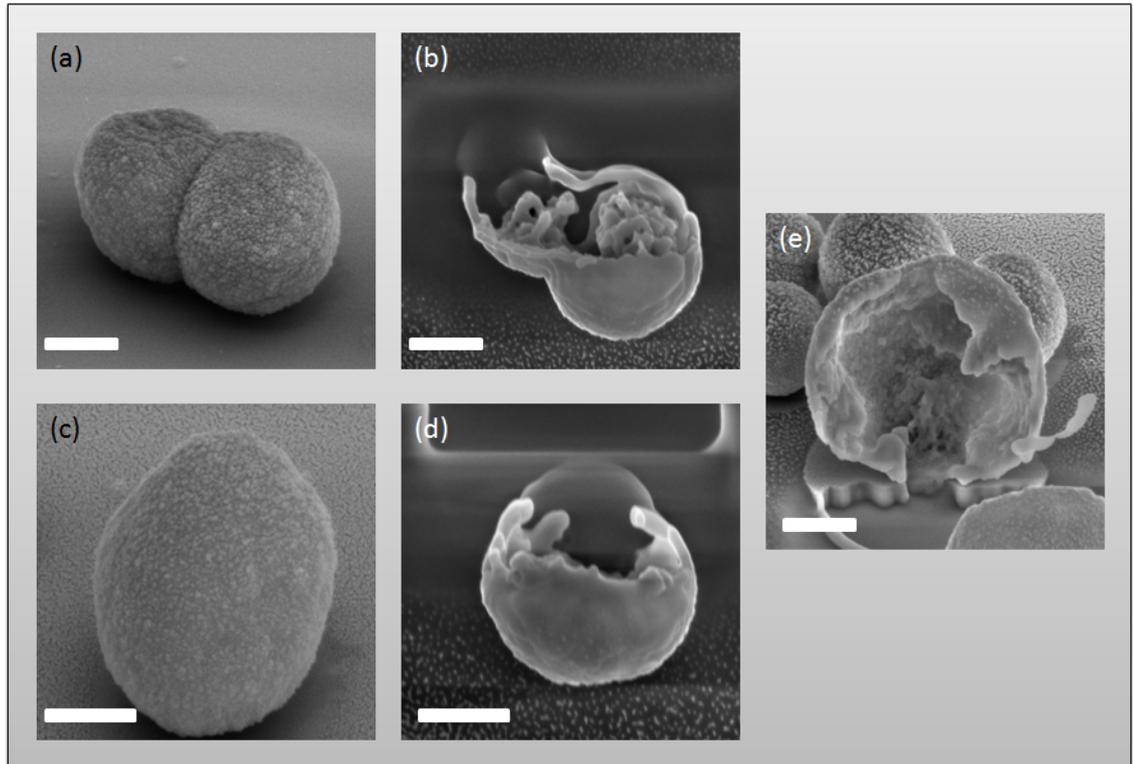


Abbildung 11.4.: (a)-(e) Aufschneiden von geschlossenen Calciumcarbonat-Kugeln, die in Gegenwart von $1 \frac{mg}{ml}$ Polymethacrylsäure erhalten wurden. Maßstäbe (a)-(e) $1 \mu m$.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es in keinem der untersuchten Fälle möglich war, Hohlkugeln zu erhalten.

11.3. Diskussion

Neben der bereits beschriebenen Polyasparaginsäure sind auch die Polyelektrolyten (PEL) Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polystyrol-4-sulfonsäure, Hyaluronsäure und Pectin in der Lage, Calciumcarbonat-Hohlkugeln zu bilden. Hierbei handelt es sich ausschließlich um saure PEL. Allerdings kann keine direkte Korrelation zwischen der Stärke oder der Struktur des PEL und seiner Fähigkeit, Hohlkugeln zu bilden, erkannt werden.

Bereits der unserer Arbeit von 2006^[73] haben wir folgenden Mechanismus in Anlehnung an ein dreidimensionales Analogon zum Kaffeeflecken-Effekt bzw. Kirkeldall-Effekt^[165,166] zur Bildung der Hohlkugeln vorgeschlagen:

1. Der Polyelektrolyt verhindert die Kristallisation von Calciumcarbonat auf dem klassischen Wege und es kommt zu einer flüssig-flüssig Phasenseparation nach dem PILP-Modell.^[38] Dieser PILP konnte mittels TEM-Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden. Die runde Form der Partikel rührt vom Bestreben des PILPs her, seine Grenzfläche gegenüber der Lösung zu minimieren.
2. Wird der PILP instabil, beginnt die Mineralisation am Ort der größten Grenzflächenspannung, also an der Grenzfläche zwischen PILP und Lösung.
3. Amorphes Calciumcarbonat und auch der PILP sind hochgradig hydratisierte Phasen mit einem vergleichsweise geringen Anteil an Calciumcarbonat. Während der Mineralisation der Hülle des Partikels verarmt das Innere zusehends an Calcium- und Carbonat-Ionen bis schließlich die Konzentration so gering wird, dass keine Übersättigung mehr vorhanden ist. Die geschlossene Hülle verhindert die Nachlieferung von Ionen aus der umgebenden Lösung. Die Partikel sind aus diesem Grund nicht gefüllt, sondern hohl.

Die Untersuchungen mittels FIB legen nahe, dass dieser Mechanismus für alle hier beschriebenen Kristallisationen, die Calciumcarbonat-Hohlkugeln liefern, gültig ist, da auch die zunächst geschlossenen Kugeln hohl sind. Wäre ein anderer Mechanismus, wie z.B. ein nach der Kristallisation eintretender Auflösungsprozess Grund für die gefundenen Morphologien, müssten die geschlossenen Kugeln gefüllt sein.

Dass andere Carbonate und Hydroxide – zumindest in den untersuchten Fällen – nicht als Hohlkugeln kristallisiert werden konnten, liegt anscheinend an der einzigartigen Fähigkeit des Calciumcarbonats, als PILP so lange stabilisiert zu werden, dass es zu dem oben beschriebenen Prozess kommen kann. Zumindest bei den anderen Carbonaten hätte man ein ähnliches Verhalten erwarten können.

Bei allen gefundenen Calciumcarbonat-Hohlkugeln handelte es sich immer um Vaterit, wie per Mikro-Ramanstreuung nachgewiesen werden konnte. Ein Grund, warum die anderen Carbonate nicht als Hohlkugeln zu kristallisieren sind, könnte die Tatsache sein, dass alle diese Carbonate nicht in der Vaterit-Struktur kristallisieren können.

11.4. Zusammenfassung

Es war möglich, mit einer Reihe saurer Polyelektrolyten, Calciumcarbonat-Hohlkugeln zu erhalten. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass bei diesen Kristallisationen immer anfallende geschlossene Kugeln in ihrem Inneren auch hohl sind, was den vorgeschlagenen Mechanismus weiter stützt.

Der Versuch, andere anorganische Verbindungen, wie z.B. Strontium- und Bariumcarbonat mit Hilfe der beschriebenen Additive als Hohlkugeln zu kristallisieren, war nicht erfolgreich, was darauf schließen lässt, dass sich ein PILP mit diesen Materialien entweder nicht bildet oder nicht stabil genug ist, um die Bildungsprozess für Hohlkugeln zu durchlaufen.

12. Polyvinylamine

Auf Menschen ist nicht leicht zu
wirken, doch auf das willige Papier.

Johann Wolfgang von Goethe

12.1. Einleitung

Wie in Kapitel 4 ausführlich beschrieben, spielen in der Biomineralisation hauptsächlich saure Verbindungen eine Rolle. Die meisten an Biomineralisationsprozessen beteiligten Proteine sind stark sauer und tragen einen sehr hohen Anteil an Asparagin- und Glutaminsäure sowie Phosphatierte Serin-Einheiten. Ein Beispiel sind die Proteine der Asprich-Familie.^[54,87] Dass diese Verbindungen in der Lage sind mit Calcium-Ionen in Lösung und/oder auf Kristalloberflächen wechselzuwirken, konnte bereits in sehr vielen Studien gezeigt werden. Unter anderem beschäftigen sich die Kapitel 5-8 und 11 dieser Arbeit auch mit sauren Verbindungen in Form von Monomeren und Polymeren.

Es stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, auch mit basischen Verbindungen ähnliche Wirkungen bei der Kristallisation von Calciumcarbonat zu erzielen. Die tendenziell positiv geladenen Verbindungen sollten in der Lage sein, mit den Carbonat-Ionen in Lösung und/oder auf Kristalloberflächen wechselzuwirken.

In Kapitel 5 wurde bereits die Wirkung monomerer Amine auf die Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht. Es zeigte sich, dass keinerlei Einfluss des Amins auf die Kristallisation zu beobachten war. Um die Wirkung im Sinne des Chelat-Effekts zu vergrößern wurden nun polymere Amine in Form von Polyvinylaminen (PVAm) als Additive eingesetzt.

12.2. Ergebnisse

12.2.1. Eigenschaften der Polymere

Es ist wichtig, einen Blick auf den Protonierungsgrad der Polymeren bei den verschiedenen bei den Kristallisationen auftretenden pH-Werten zu werfen. Leider sind bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Daten zur Säurekonstante der Polyvinylamine publiziert, daher wird als Modell das Monomer herangezogen. Sakai et al.^[161] geben den Wert für Vinylamin mit $pK_a=9,7$ an. Für den Protonierungsgrad ergibt sich hieraus für $pH=9$:

$$\frac{[HVAm^+]}{[VAm]} \cong \frac{K_b}{[OH^-]} \quad (12.1)$$

$$= 5,01 \quad (12.2)$$

Ein Großteil der Amingruppen ist im Polymer also bei dem höchsten während der Kristallisation auftretenden pH-Wert durchaus noch protoniert.

12.2.2. Kristallisation von Calciumcarbonat in Gegenwart von PVAm

Die hier beschriebenen Kristallisationen wurden nach der Ammoniumcarbonat-Methode durchgeführt (Kapitel 13.1.3 auf Seite 141). Die untersuchten Additiv-Konzentrationen betragen $10 \frac{\mu g}{ml}$, $1 \frac{mg}{ml}$ und $10 \frac{mg}{ml}$.

Die Kristallisationen wurden wie üblich auf verschiedenen Oberflächen durchgeführt: SAMs mit CH_3 -, OH - und $COOH$ -Kopfgruppe sowie eine homogene Probe. Ein Einfluss der Oberfläche, auf der die Kristallisation stattfand, war nicht zu beobachten. Es wird im Folgenden also keine Unterscheidung zwischen den Oberflächen gemacht.

Zur Verfügung standen drei verschiedene Polyvinylamine mit unterschiedlichen Molmassen: 10.000, 45.000 und $340.000 \frac{g}{mol}$. Sie lagen als 12%ige wässrige Lösungen vor.¹

Geringe Konzentration – $10 \frac{\mu g}{ml}$ PVAm

Werden die PVAm-Polymere mit einer Konzentration von $10 \frac{\mu g}{ml}$ bei der Kristallisation von Calciumcarbonat eingesetzt, so bilden sich im Fall der beiden leichteren Polymere Kantendefekte, wie sie schon in Kapitel 5 für die Monocarbonsäuren beschrieben wurden. Typische Beispiele sind in Abbildung 12.1 gezeigt.

¹An dieser Stelle danke ich der BASF, die mir diese Polymere in Form von *Lupamin* 1595, 5095 und 9095 für meine Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat.

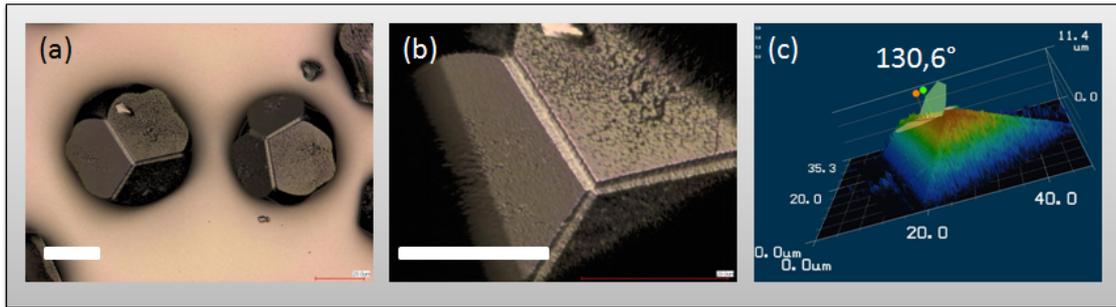


Abbildung 12.1.: Ergebnisse der Kristallisation mit $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ PVAm. (a) $45.000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, (b) $340.000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und (c) Ausmessung des Kantenwinkels. Maßstäbe (a) und (b) $20 \mu\text{m}$.

Der Winkel zwischen den Kristallflächen und den parallel verlaufenden Flächen in den Kanten beträgt nahe 0° , es ist also davon auszugehen, dass es sich bei den Kantenflächen auch um Flächen der $\{1\ 0\ 4\}$ -Flächenschaar handelt. Der Winkel zwischen den Kantenflächen liegt zwischen $125,8^\circ$ und $131,5^\circ$, was im Rahmen der Messungeneuigkeiten den $128,1^\circ$ des stumpfen Winkels zwischen Flächen des Calcits entspricht. (Siehe auch Kapitel 5.2.1.)

Hohe Konzentrationen – $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ und $10 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ PVAm

Der Effekt höherer Konzentrationen von Polyvinylamin auf die Kristallisation von Calciumcarbonat ist deutlich ausgeprägter, wobei der Unterschied zwischen den Konzentrationen von $1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ und $10 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ nur sehr gering ist. Aus diesem Grund werden beide Konzentrationen nun zusammen besprochen.

Typische Ergebnisse der Kristallisationen mit PVAm als Additiv sind in Abbildung 12.2 gezeigt.

Sieht man sich die Ergebnisse der Kristallisationen an, so erkennt man in den gebildeten Kristallen immer noch die Grundform des Calcits, allerdings weisen die Kristalle sehr starke Defekte auf.

Die geringsten Defekte zeigen die Kristalle, die in Gegenwart des schweren PVAm 340.000 kristallisiert wurden. Hier erkennt man sehr starke Kantendefekte, wie z.B. in Abbildung 12.2(h). Auch 12.2(i) kann als Calcit-Kristall mit sehr starken Kantendefekten aufgefasst werden. Allerdings sind die Kanten per se nicht mehr glatt, sondern weisen eine runde Form auf. Es handelt sich also nicht ausschließlich um Flächen der $\{1\ 0\ 4\}$ -Flächenschaar, sondern generell um Flächen der Schaar $\{1\ 0\ l\}$.

Im Fall der beiden leichten Polymere sind die Effekte des Additivs auf die Kristallisation

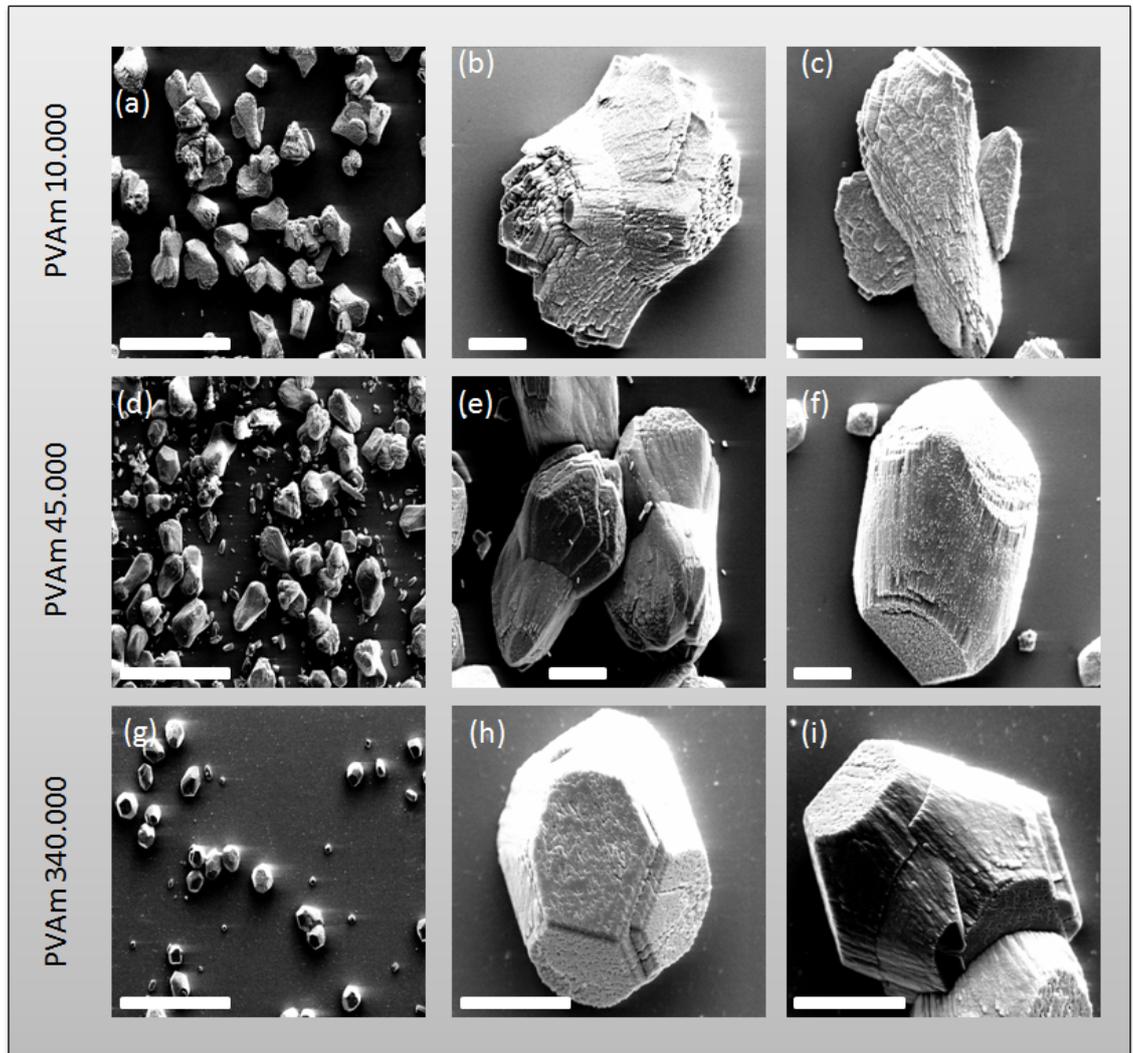


Abbildung 12.2.: (a)-(c) $1 \frac{mg}{ml}$ Polyvinylamin $10.000 \frac{g}{mol}$, (d)-(f) $1 \frac{mg}{ml}$ Polyvinylamin $45.000 \frac{g}{mol}$, (g)-(i) $1 \frac{mg}{ml}$ Polyvinylamin $340.000 \frac{g}{mol}$.
 Maßstäbe (a) $200 \mu m$, (b)-(c) $20 \mu m$, (d) $200 \mu m$, (e) $20 \mu m$, (f) $10 \mu m$, (g) $200 \mu m$, (h) $20 \mu m$ und (i) $10 \mu m$.

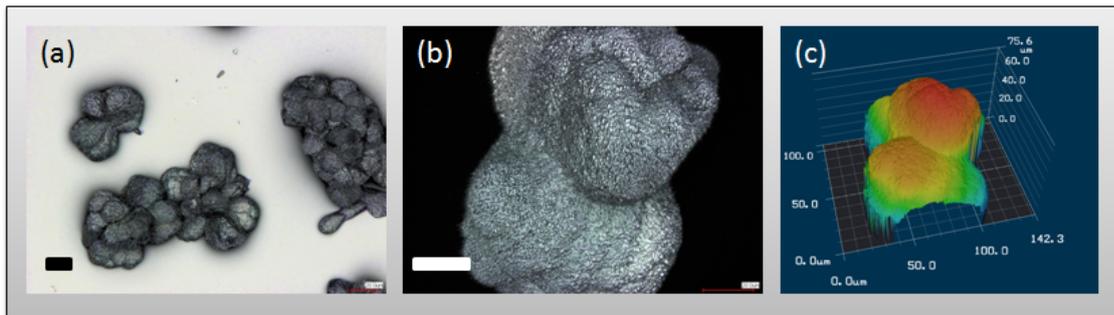


Abbildung 12.3.: Ergebnisse der Kristallisation mit $1 \frac{mg}{ml}$ PVAm 10.000 bei $4^\circ C$. Maßstäbe (a) und (b) $20 \mu m$.

stärker. Man erkennt zwar immer noch die Grundform des Calcits (besonders in 12.2(b) und (f)), allerdings sind die Defekte wesentlich stärker.

Die Kristalle, die in Gegenwart von PVAm 10.000 kristallisiert wurden, können noch als Calcit-Kristalle mit sehr starken Kantendefekten aufgefasst werden, wobei die $\{1\ 0\ 4\}$ -Flächen auch deutliche Defekte haben. Die Flächen und die Kanten selbst sind aber gerade und können als solche erkannt werden.

Anders präsentieren sich die Kristalle aus den Kristallisationen mit PVAm 45.000. Die $\{1\ 0\ 4\}$ -Flächen sind auch hier noch zu erkennen, allerdings nur recht schwer. Die *Kanten*, wenn man in diesem Fall noch davon sprechen kann, sind nun in sich nicht mehr grade und repräsentieren somit nicht mehr nur eine einzelne Fläche, vielmehr eine ganze Schaar von Flächen.

Kristallisationen bei tiefen Temperaturen

Werden die Kristallisationen nicht bei Raumtemperatur, sondern bei $4^\circ C$ bei ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt, ergeben sich interessante Ergebnisse. Die Wirkung der Additive ist noch stärker, was verständlich ist, da die Kristallisation langsamer verläuft und die Additive somit mehr Möglichkeiten haben, in die Kristallisation einzugreifen.

Ein Beispiel für diese Kristallisationen ist in Abbildung 12.3 gezeigt. Es ist das Ergebnis einer Kristallisation mit $1 \frac{mg}{ml}$ PVAm 10.000. Die Grundformen, die bereits im vorangehenden Abschnitt besprochen wurden, sind weiterhin erkennbar, auch die Grundform des Calcits ist noch zu erkennen. Allerdings sind alle Flächen stark abgerundet, was wieder den Flächen der $\{1\ 0\ l\}$ -Schaar entspricht.

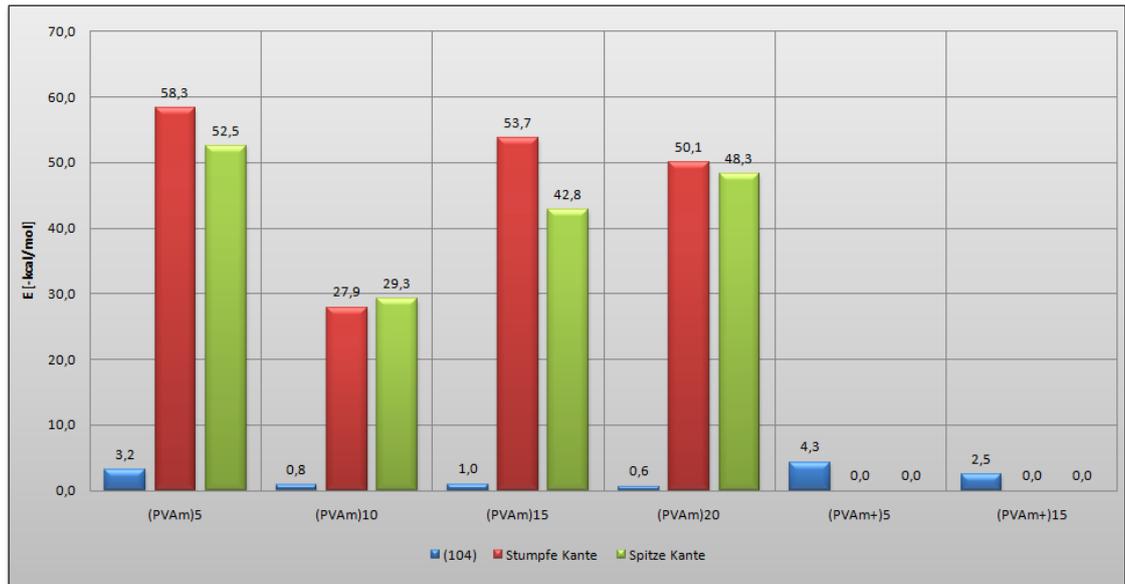


Abbildung 12.4.: Ergebnisse des Adsorptions-Simulationen von PVAm an Calcit.

12.2.3. Molecular Modelling

Die besprochenen Systeme wurden mittels Molecular Modelling untersucht. Das Vorgehen ist im Detail in Kapitel 14 beschrieben. Das Polyvinylamin wurde als neutrales Pentamer, Decamer, Pentadecamer und Dodecamer modelliert, sowie in Form eines Pentamers mit zwei protonierten und Pentadecamers mit 7 protonierten Amingruppen. Der Grund hierfür ist die nicht zu vernachlässigende Protonierung des Polymers auch bei den höheren pH-Werten während der Kristallisation (siehe oben).

Die Ergebnisse der Adsorptionsenergieberechnungen sind in Abbildung 12.4 zusammengefasst.

Die neutralen PVAm-Polymere. Es ist zu erkennen, dass die Polymere nur sehr schwach an die (1 0 4)-Fläche adsorbiert werden. Die Werte für die Adsorption an die Kanten liegen vergleichsweise hoch, aber verglichen mit den Werten der Monocarbonsäuren in Kapitel 5 trotzdem noch sehr tief.

Ein Trend der Adsorptionsenergien mit der Molmasse ist nicht zu erkennen. Dafür sind die Modellsysteme anscheinend zu klein.

Die protonierten PVAm-Polymere. Die protonierten Polymere werden im Vergleich zu den unprotonierten etwas stärker an die (1 0 4)-Fläche adsorbiert, allerdings liegen

die Werte immer noch sehr tief. Interessant ist, dass sie gar nicht an die Kanten adsorbiert werden.

12.3. Diskussion

Die Polyvinylamine haben einen starken Einfluss auf die Kristallisation von Calciumcarbonat. Aufgrund der Ergebnisse mit monomeren Aminen in Kapitel 5 war ein so ausgeprägtes Verhalten nicht zu erwarten.

Auch das Molecular Modelling zeigt nur vergleichsweise geringe Bindungsenergien, die mit den monomeren Aminen vergleichbar sind. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass die gezeigten Adsorptionsenergien auf die Monomerzahl normiert sind, die Energien der Polymere liegen dementsprechend höher. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund für den starken Einfluss der PVAm-Polymere auf die Kristallisation.

In allen untersuchten Fällen konnten Kristalle beobachtet werden, die eine calcitische Grundform aufwiesen und durch die Bildung von zum Teil sehr starken Kantendefekten beschrieben werden können. Bei den deutlich ausgeprägten Kantendefekten handelt es sich um dieselben Flächen, wie schon in Kapitel 5 beschrieben, es scheint also ein vergleichbares Verhalten der PVAm-Polymere vorzuliegen. Auch das Molecular Modelling zeigt, dass die Polymere wesentlich stärker an die entsprechenden Kanten als auf die $(1\ 0\ 4)$ -Fläche adsorbiert werden.

Im Falle höherer Konzentrationen des Polymers nehmen die Kantendefekte so stark zu, dass sie als solche auf den ersten Blick nicht mehr zu erkennen sind. Außerdem handelt es sich bei den Kantenflächen nicht mehr um flache Kristallflächen, sondern um abgerundete Formen, hierbei handelt es sich um die Flächen der $(1\ 0\ l)$ -Schaar.

Noch ausgeprägter wird dieser Effekt in Kristallisationen bei tieferen Temperaturen, wie die Ergebnisse bei 4°C zeigen. Bei tieferer Temperatur wachsen die Calciumcarbonat-Kristalle langsamer, die Polymere haben also mehr Möglichkeiten, in die Kristallisation einzugreifen. Die Kristalle zeigen nicht nur an den Kanten, sondern auch über die gesamte Fläche eine runde Form, was nahe legt, dass nun auch Polymer in größerem Maße an die $(1\ 0\ 4)$ -Flächen adsorbiert wird.

In Abbildung 12.5(a) ist ein Modell eines Calcit-Kristalls mit einigen $(1\ 0\ l)$ -Flächen gezeigt. Man erkennt die deutliche Abrundung der Fläche.

Die PVAm-Polymere haben zwei Möglichkeiten mit Kristallflächen wechselzuwirken. Zum einen können neutrale Amin-Gruppen des Polymers koordinativ an Calcium-Ionen binden, zum anderen ist es möglich, dass protonierte und somit positiv geladene Amin-Gruppen mit den negativ geladenen Carbonat-Ionen elektrostatisch wechselwirken. In

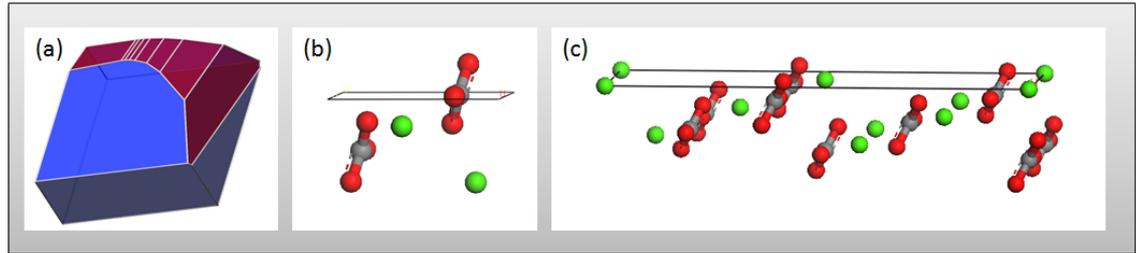


Abbildung 12.5.: (a) Modell eines Calcit-Kristalls mit einigen $(1\ 0\ l)$ -Flächen, (b) die $(1\ 0\ 1)$ - und (c) die $(1\ 0\ 3)$ -Fläche des Calcits.

Abbildung 12.5(b) und (c) sind zwei Molekülmodelle von $(1\ 0\ l)$ -Flächen gezeigt. Man erkennt, dass es genug Raum für die Wechselwirkung zwischen Carbonat-Ionen und den positiv geladenen PVAm-Polymeren gibt.

12.4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Polyvinylamine einen starken Einfluss auf die Kristallisation von Calciumcarbonat besitzen. Da monomere Amine keinerlei Einfluss auf die Kristallisation haben, ist dieser Effekt auf Dichte der Bindungsstellen im Polymer zurückzuführen.

Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Ionen in Lösung bzw. auf den Kristallflächen kann auf zwei unterschiedliche Weisen stattfinden: Die neutralen NH_2 -Gruppen können koordinativ an Calcium-Ionen binden, die protonierten NH_3^+ -Gruppen binden elektrostatisch an die Carbonat-Ionen. Auf diese Weise sind die beschriebenen Polymere in der Lage, je nach Konzentration und Temperatur die bereits beschriebenen Kantendefekte bei Calcit hervorzurufen. Im Falle höherer Konzentrationen oder tiefer Temperaturen wird der Effekt sehr viel stärker und es bilden sich runde Flächen der $(1\ 0\ l)$ -Schaar aus.

Teil IV.
Anhang

13. Experimentelles

Sapere aude!
Habe Mut, Dich Deines eigenen
Verstandes zu bedienen.

Immanuel Kant

13.1. Kristallisationen und Synthesen

13.1.1. Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit in %
11-Mercaptoundecansäure	Sigma-Aldrich	97
1-Butanol	Roth	>99,5
1-Butylamin	ACROS	97
1-Hexadecanthiol	Fluka	purum
1-Mercaptoundecan	Sigma-Aldrich	95
1-Mercaptoundecanol	Sigma-Aldrich	97
1-Propanol	ACROS	99+
Acetamid	ACROS	99
Ameisensäure	Riedel de-Haen	99-100
Aminosäuren	ACROS, Sigma-Aldrich, Fluka	p.A.
Ammoniumcarbonat	ACROS	p.A.
Bernsteinsäure	ACROS	p.A.
Buttersäure	Merck-Schuchardt	>99
Calcit	Sigma-Aldrich	Sigma-Ultra (>99)
Calciumchlorid Tetrahydrat	Merck	Suprapur (99,995)
Calciumchlorid Tetrahydrat	Chempur	99,999
Chitosan, mittlere Molmasse	Aldrich	
Chloressigsäure	Fluka	>99
Chloroform-D1	Deuerto	99,8

Carboxymethylcellulose 90.000	ACROS	
Deuteriumoxid	Deuerto	99,8
Dichloressigsäure	Fluka	>99
Essigsäure	Riedel de-Haen	99-100
Ethanol	Roth	>99,8
Formamid	ACROS	99,5
Fumarsäure	ACROS	p.A.
Glutaminsäure	ACROS	99
HEDP	Sigma	
Hydroxypropylmethylcellulose	ACROS	
Isobutarylchlorid	ACROS	98
Isopropanol	Roth	>99,5
Maleinsäure	ACROS	99
Malonsäure	Sigma	
Mellitsäure	Aldrich	99
Methacrylsäure	ACROS	99,5
Methanol	Fisher Scientific	p.A.
n-Butyramid	ACROS	99
n-Valeramid	ACROS	99
Oxalsäure	Sigma	
Pentafluorthiophenol	Aldrich	97
Polyacrylamid 5-6.000.000	ACROS	
Polymethacrylsäure	Aldrich	
Polyvinylstyrol-4-sulfonsäure 70.000	Aldrich	
Polyvinylalkohol 86.000	ACROS	99-100
Polyvinylamin 10.000 (Lupamin)	BASF	
Polyvinylamin 340.000 (Lupamin)	BASF	
Polyvinylamin 45.000 (Lupamin)	BASF	
Polyvinylsulfonsäure	Aldrich	
Propionsäure	Riedel de-Haen	99-100
Salzsäure, 37%	J.T. Baker	p.A.
Toluol	Roth	>99
Trichloressigsäure	ACROS	99+
Trifluoressigsäure	ACROS	99+
Valeriansäure	Aldrich	99
Xylan	Sigma	>90

13.1.2. Präparation der Self-assembled Monolayers auf Goldsubstraten

Reinigung. Die Glasobjektträger wurden nach einer modifizierten RCA-Methode gereinigt und hydrophilisiert.^[167] Hierzu wurden sie in eine Mischung von fünf Volumenteilen Millipore-Wasser (Millipore Synergy 185 UV, $R > 18.2 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), einem Volumenteil konzentrierter Ammoniaklösung und einem Volumenteil konzentrierter Wasserstoffperoxidlösung gegeben und für 10 Minuten auf 80°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Glasobjektträger aus der Lösung entfernt und gründlich mit Millipore-Wasser abgespült. Anschließend wurden sie für 10 Minuten in Isopropanol gegeben. Zum Schluss wurden die Träger mit reinem Stickstoff (99.999%) getrocknet.

Goldbedampfung und SAM-Präparation. Die zuvor gereinigten Glasobjektträger wurden mit Hilfe einer Edwards-FL400 Bedampfungsanlage zunächst mit 1,5nm Chrom und anschließend 55,0nm Gold bedampft. Die so präparierten Glaträger wurden für mindestens 24 Stunden in eine 1,0mM Lösung des entsprechenden Thiols in Toluol bzw. Ethanol gegeben.

13.1.3. Standard Kristallisationsmethode mit Ammoniumcarbonat als CO_2 -Lieferant

Nach gründlicher Reinigung der goldbedampften Glasobjektträger mit Toluol bzw. Ethanol, um überschüssiges Thiol zu entfernen, wurden sie mit reinem Stickstoff getrocknet. Diese Träger wurden anschließend mit der Goldseite nach unten in spezielle 250ml fassende Kristallisationsgefäße gegeben (Beschreibung in^[73]). Die Kristallisation wurde dann aus 250ml 10mM CaCl_2 -Lösung durchgeführt. Zu dieser Lösung wurden die Additive in den angegebenen Mengen zugegeben.

Diese Kristallisationsgefäße wurden dann in Exsiccatoren überführt. Zum Abschluss wurden 14,0g frisch gemörseretes Ammoniumcarbonat in einer kleinen Kristallisierschale zugegeben, um die Kristallisation zu starten und der Exsiccator wurde verschlossen. Die Kristallisationen wurden – soweit nicht anders angegeben – bei Raumtemperatur über 48 Stunden ausgeführt.

Der Abbruch der Kristallisation erfolgte durch Entfernen der Träger aus der Kristallisationslösung gefolgt von vorsichtiger Reinigung mit Millipore-Wasser und Trocknung mit reinem Stickstoff.

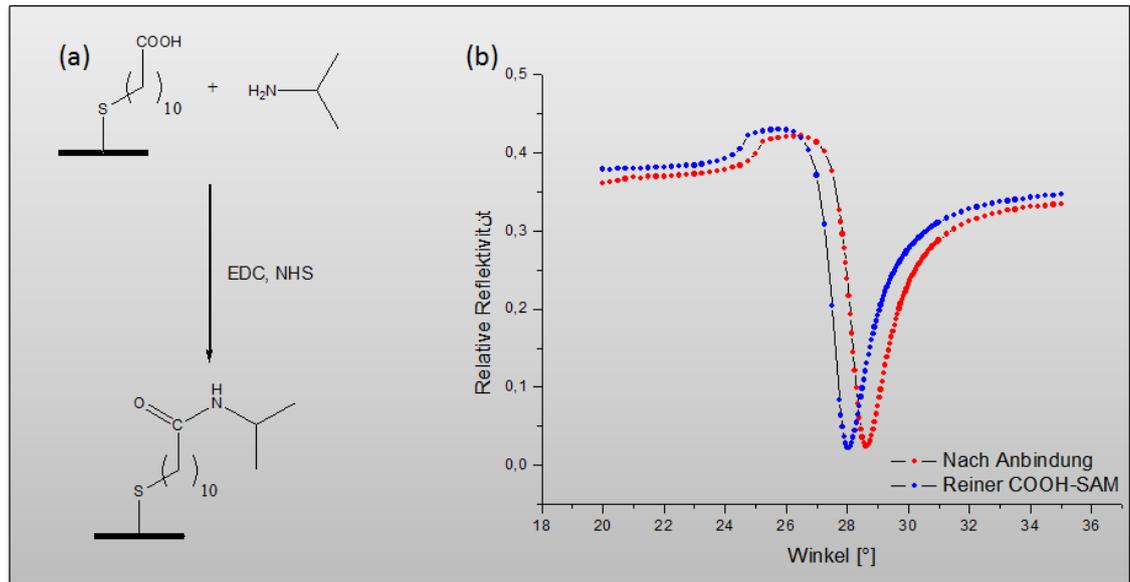


Abbildung 13.1.: (a) Schema zur Synthese des NIPAM-SAMs und (b) Nachweis der erfolgten Anbindung des Isopropylamins an den COOH-SAM per SPR.

13.1.4. Standard Kristallisationsmethode nach Cölfen

Das Vorgehen entspricht der Standard-Ammoniumcarbonatmethode (13.1.3), allerdings werden nicht 250ml einer 10mM Calciumchlorid-Lösung, sondern das gleiche Volumen einer 10mM Calciumhydroxid-Lösung verwendet. Zu deren Herstellung wurde ein Überschuss Calciumhydroxid mindestens 24 Stunden in Wasser suspendiert und anschließend filtriert. Die resultierende gesättigte Lösung (Konzentration 24mM) wurde entsprechend auf 10mM verdünnt.

In den Exsiccator wurde 250ml mit CO_2 gesättigtes Wasser, hergestellt durch mindestens 2 stündiges Durchleiten von CO_2 durch Millipore-Wasser, gegeben.

Auch diese Kristallisationen wurden – soweit nicht anders angegeben – nach 48 Stunden abgebrochen.

13.1.5. NIPAM-SAM Synthese

Die Anbindung von Isopropylamin an die Carboxylatgruppe erfolgte direkt auf einem COOH-SAM von 11-Mercaptoundecansäure auf einer Goldoberfläche in Anlehnung an die Methode von Sachmann et al.^[168] Ein Schema ist in Abbildung 13.1(a) gezeigt.

In einem Färbetrog wurden 0,119g HEPES-Puffer in 50ml Millipore-Wasser gelöst. Mit frisch hergestellter 1M Natronlauge wurde die Lösung auf $\text{pH}=7$ eingestellt. COOH-SAM-

Objektträger wurden zugegeben.

Es wurden 1,55g EDC und 0,36g NHS zugegeben. Nach 10 minütigem Rühren wurden 50mg Isopropylamin zugegeben und für 12 Stunden stehen gelassen. Im Anschluss wurden die Träger sorgfältig mit Millipore-Wasser und Ethanol gereinigt und mit Stickstoff getrocknet.

Die erfolgreiche Anbindung wurde mittels SPR nachgewiesen (Abbildung 13.1(b)).

13.2. Apparatives und Analytik

13.2.1. Rasterelektronenmikroskopie - REM/SEM

Zur Untersuchung der Morphologie der erhaltenen Proben wurde die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Hierzu wurde ein kleines Stück der mit Calciumcarbonat belegten Glaträger mittels Glasschneider abgetrennt. Dieses Stück wurde mit Hilfe von Kohlenstoff-Leit-Tabs (Plano) auf einen Standard-Aluminiumhalter (Plano, 12mm Durchmesser) geklebt. Anschließend wurde mit einer Leit-Kohlenstoff-Suspension (Plano) eine Leitbrücke von der Oberseite der Glaträger zur Unterlage hergestellt, um den Abfluss des Stroms zu gewährleisten.

Zur Verbesserung der Leitfähigkeit des Calciumcarbonats auf den Glaträgern und somit zur Verbesserung der Bildqualität wurden die so präparierten Proben noch mit Hilfe eines Baltex MED020 Coating Systems mit 10nm Gold besputtert.

Zur Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde ein Zeiss DSM 920 Digital Scanning Microscope verwendet. Die Beschleunigungsspannung wurde auf 10kV eingestellt, der Strom zwischen Filament und Probe betrug in der Regel um $40\mu\text{A}$, der Arbeitsabstand 5 bis 7mm. Zur Bildgebung wurde, wie üblich, ein Sekundärelektronendetektor verwendet.

13.2.2. Energy Dispersive X-ray Analysis - EDX

Das oben beschriebene Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 940 ist mit einem EDX-Detektor der Firma Oxford ausgestattet. Bei einem Arbeitsabstand von 22-24mm und einer Beschleunigungsspannung von 20kV war hiermit die elementspezifische Detektion der Proben möglich.

13.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie - TEM

Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie wurden als Suspensionen in Ethanol auf Kupfer-Netzchen mit einer Maschenweite von $50\mu\text{m}$ und einem Kohlenstofffilm

(Plano) aufgetropft.

Die Bilder wurden anschließend mit einem Phillips EM420 Transmissionselektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 120kV aufgenommen.

13.2.4. 3D-Farb-Laserrastermikroskopie

Für die Abbildung und anschließende Vermessung von Proben mit Hilfe eines 3D-Laserrastermikroskops wurde das Keyence VK-8710 Mikroskop verwendet. Die Steuerung des Gerätes sowie die Bildbearbeitung und Vermessung erfolgte mit den dazu gehörigen Softwarepaketen von Keyence.

Eine Probenpräparation war nicht notwendig, da die vollständigen Glasträger unter das Gerät gegeben werden konnten.

13.2.5. Pulver-Röntgendiffraktometrie

Klassische Pulverproben

Pulverproben im eigentlichen Sinne wurden auf Scotch-Tape aufgebracht und anschließend mit Hilfe eines Siemens D5000 Zwei-Kreis-Diffraktometer mit den folgenden Betriebsparametern vermessen: $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und Ge(220)-Primärmonochromator zur Auswahl der Linie $\lambda=154,0596\text{pm}$.

Proben auf Glasobjektträgern

Proben von Calciumcarbonat auf (goldbedampften) Glasobjektträgern wurden mittels eines Bruker AXS D8 Discover Zwei-Kreis-Diffraktometers untersucht. Das Gerät wird mit einer $\frac{1}{4}$ -Eulerwiege, einem xyz-Tisch, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und einem Graphit-Monochromator betrieben. Als Detektor dient ein 2D HiStar Flächendetektor in Transmissions- oder Reflexionsgeometrie.

13.2.6. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden aus $750\mu\text{l}$ Lösung im entsprechenden deuterierten Lösungsmittel mit Hilfe eines Bruker DRX-400 aufgenommen. Die Protonen-Lamorfrequenz betrug 400MHz, diejenige für ^{13}C -Kerne 100MHz.

Die Bearbeitung und Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programmpaket MestReC von MestreLab Research SL.

13.2.7. Elektrospray-Ionisations (ESI) Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit Hilfe eines HCT⁺ Massenspektrometers der Firma Bruker Daltonics (Bremen) aufgenommen. Die Messungen wurden durch direkte Infusion der Lösungen im Positiv-Ionenmodus gemacht. Scan-Modus: Standard enhanced, Kapillarspannung: +5000V, Endplatten-Offset: -500V, Kapillarausgang: -82,5V.

Gasflüsse: Druck im Vernebler: 35psi Stickstoff, Trockengas-Fluss: $10 \frac{l}{min}$, Trockengas-Temperatur: 365°C.

13.2.8. UV/VIS/NIR-Spektroskopie

UV/VIS/NIR-Spektren wurden mit Hilfe eines Varian Cary 5G im Bereich von 150-3300nm aufgenommen. Lösungen wurden direkt in Quarzglasküvetten untersucht, Feststoffe mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel oder einer Praying Mentos mit Bariumsulfat als Weißstandard und Verdünnungsmittel der Feststoffe.

13.2.9. Quarzmikrowaage - QCM

Zur Bestimmung der Adsorption an SAM-Oberflächen wurden QCM-Messungen mit Hilfe einer D3000-Quarzmikrowaage von Q-Sense (Västra Frölunda, Schweden) durchgeführt. Hierzu wurden die Quarzkristalle QSX 301 (Q-Sense) mit einer 100nm dicken Goldschicht verwendet. Die Fläche der Goldschicht betrug exakt 1cm². Die Grundschiwingung der Resonanz bei diesen Kristallen liegt bei 5,0MHz.

Die Goldschicht der Quarz-Kristalle kann nach der in Kapitel 13.1.2 beschriebenen Methode mit entsprechenden Thiolen funktionalisiert werden.

Mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung kann aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Werten die auf dem Kristall adsorbierte Masse direkt berechnet werden:

$$\Delta m = -\frac{C \cdot \Delta \nu}{n} \quad (13.1)$$

Mit Δm : Adsorbierte Masse, $\Delta \nu$: Änderung der Resonanzfrequenz, n: Oberton (wird die Grundschiwingung bei 5MHz betrachtet, ist n=1) und C: Sauerbrey-Konstante. Für die eingesetzten Quarzkristalle gilt $C=17,7 \frac{ng}{Hz}$.

Da sowohl der untersuchte Adsorptionsprozess als auch die Resonanzfrequenz Funktionen der Temperatur sind, regelt ein Thermostat während der Messung die Temperatur auf $\pm 0,01^\circ C$ genau auf $25,00^\circ C$.

Zunächst wird die Messkammer mit 10mM Calciumchlorid-Lösung befüllt, die Resonanzfrequenz gesucht und gewartet, bis sich das System im thermischen Gleichgewicht befin-

det, d.h. die Resonanzfrequenz über längere Zeit konstant ist. Anschließend wird die zu untersuchende Lösung aus einem temperierten Reservoir zugegeben und der Abfall der Resonanzfrequenz beobachtet. Ist die Resonanzfrequenz wieder über gewisse Zeit konstant, wird wieder von der zu untersuchenden Lösung zugegeben. Diese Prozedur wird sofort wiederholt, bis keine Frequenzabnahme zwischen zwei Schritten mehr zu beobachten ist. Die Oberfläche ist nun maximal belegt.

Im Anschluss daran kann entweder wieder mit 10mM Calciumchlorid-Lösung oder reinem Wasser nachgespült werden um zu überprüfen, wie stark das Adsorbat an der Oberfläche haftet. Dabei kann man den Ablösevorgang des Adsorbats als eine Zunahme der Resonanzfrequenz beobachten.

Die D3000-Quarzmikrowaage von Q-Sense bietet neben der Möglichkeit der Resonanzfrequenzverfolgung über die Zeit auch die Möglichkeit, die Dissipation, D , zu messen. Die Dissipation ist der Quotient von verlorener Anregungsenergie und der effektiven Gesamtenergie des Quarzkristalls. Mit anderen Worten ist die Dissipation ein Maß für die Flexibilität des Adsorbates. Ist das Adsorbat sehr steif und schwingt exakt mit dem Kristall, ist die Dissipation sehr klein, ist das Adsorbat flexibel und schwingt mit einer bestimmten Phasenverschiebung zum Kristall, geht Anregungsenergie verloren, die Dissipation ist groß.

$$D = \frac{E_{Verlust}}{2\pi \cdot E_{Oszillator}} \quad (13.2)$$

13.2.10. Oberflächenplasmonenresonanz - SPR

Eine zu QCM-Messungen komplementäre Messmethode zur Untersuchung dünner Schichten ist die Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR, englisch *Surface Plasmon Resonance*). Hierzu wurde ein selbst aufgebautes SPR-Spektrometer in Kretschmann-Konfiguration verwendet, der Winkelbereich wurde mit einem Doppelgoniometer der Firma Huber abgefahren. Die Messwerte wurden mit einem Scitec 410 Dual Phase Lock-in Amplifier verstärkt, ein Scitec Optical Chopper und ein Keithley 2000 Multimeter wurde verwendet.

Bei dieser Messmethode wird nicht die abgeschiedene Masse, sondern die Schichtdicke auf einem Goldfilm untersucht. Hierzu werden mit Gold bedampfte Glasobjektträger verwendet, die Goldschicht sollte eine Dicke von ca. 50nm besitzen. Diese Objektträger wurden mit einem speziellen Kleber der Firma Cargille (Ser. B, $n_D^{25^\circ C} = 1,700$) auf einem Prisma befestigt.

Mit einem roten Laser ($\lambda = 650\text{nm}$) der Firma JDS-Uniphase werden die Plasmonen in der Goldschicht angeregt. Die Anregung der Plasmonen ist eine Funktion des Winkels, in

Tabelle 13.2.: Winkelbereiche bei SPR-Messungen in Abhängigkeit des umgebenden Mediums.

Medium	Scan-Bereich [°]	Kante [°]	Minimum [°]
Luft	20-35	24-25,5	29-31
Wasser	40-65	46-48	61-63
Ethanol	40-70	51-52	61-62

dem der Laserstrahl auf die Fläche auftrifft und durchläuft bei einem ganz bestimmten Winkel ein sehr ausgeprägtes Maximum, was zur Folge hat, dass sehr viel Energie des Laserstrahls adsorbiert wird und die Reflektivität des Goldfilms ein sehr starkes Minimum durchläuft.

Die Lage dieses Minimums ist abhängig vom umgebenden Medium. Mit dem verwendeten Setup kann gegen Luft, Wasser und Ethanol gemessen werden (die entsprechenden Messbereiche sind in Tabelle 13.2 gezeigt). Außerdem ändert sich die Lage des Minimums, wenn sich Moleküle an die Goldoberfläche anlagern. Da die Änderung des Winkels eine Funktion der abgeschiedenen Schichtdicke ist, lässt sich aus der Änderung des Minimumswinkels – unter Kenntnis der Dielektrizitätskonstante und der Brechzahl der adhärenen Schicht – die Schichtdicke bestimmen. In der Regel wird das mit Hilfe von Simulationen gemacht.

Meist sind die beiden benötigten Größen – Dielektrizitätskonstante und Brechzahl – unbekannt. Aber auch dann liefern SPR-Messungen wertvolle Hinweise. Wird eine Schicht auf der Goldoberfläche abgeschieden, verschiebt sich der Minimumswinkel zu kleineren Werten. Man kann allein aus dieser Tatsache viele Informationen ziehen. Die Messung im Modus des *konstanten Minimumswinkels* verfolgt den Minimumswinkel über die Zeit und es können Rückschlüsse auf die Kinetik von Oberflächeneffekten gezogen werden.

14. Molecular Modelling

14.1. Allgemeines

Für die in den verschiedenen Kapiteln besprochenen Molecular Modelling-Studien wurde das Programmpaket *Materials Studio*^[169] in den Versionen 4.1 bis 4.4 der Firma Accelrys (San Diego) verwendet.

Aufgrund der Größe der zu untersuchenden Systeme konnten keine *ab initio*-Methoden angewandt werden, sondern es wurde auf Kraftfeld-Niveau gerechnet. Hierzu wurden die Module *Discover* und *Forcite* des Materials Studios verwendet. Als Kraftfeld-Basis diente das COMPASS-Kraftfeld^[170] (ebenfalls von Accelrys).

An dieser Stelle mag man einwenden, dass diese Beschränkung die Qualität der Ergebnisse sehr in Frage stellt. Man muss allerdings berücksichtigen, dass die Hauptwechselwirkungen in den hier untersuchten Systemen die elektrostatische Wechselwirkung zwischen meist anionischen Additiv-Molekülen und den Calcium- bzw. Carbonat-Ionen des Calciumcarbonats ist. Andere Wechselwirkungsbeiträge in Form von van-der-Waals- oder Wasserstoffbrückenbindungen treten in diesen Systemen kaum auf, ihr Beitrag ist gegenüber dem Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkung vollständig zu vernachlässigen. Ein Beispiel in Form eines Systems aus einer Calcit-(0 1 4)-Kante und daran adsorbierten Formiat-Anionen aus Kapitel 5 in Tabelle 14.1.

Man erkennt an der Zusammenstellung, dass der Betrag der elektrostatischen Wechselwirkungen mit $10425,650 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ um den Faktor 23 größer sind als der Betrag der nächst größten Wechselwirkung, der van-der-Waals-Wechselwirkung mit $445,688 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Kraftfeld-Methoden können elektrostatische Wechselwirkungen sehr gut abbilden, aus diesem Grund eignen sie sich hervorragend für die hier angestellten Berechnungen. Ein Vergleich zwischen einer DFT-Rechnung (DMol³, GGA, PW91-Funktional), sowie mehreren semiempirischen Rechnungen mit dem *openMOPAC*-Paket^[171] (PM3 & PM6 Parametersatz) zeigen, dass die Annahme, die Hauptwechselwirkung beruhe auf Coulomb-Wechselwirkungen, berechtigt ist. Sogar die Geometrie der Wechselwirkungen wird im Vergleich zu diesen beiden Methoden durch die Kraftfeld-Rechnungen sehr gut wiedergegeben.

Tabelle 14.1.: Beiträge der jeweiligen Energien zur Gesamtenergie eines Systems aus einer Calcit-(0 1 4)-Kante und daran adsorbierten Formiat-Anionen. Die Werte sind in $\frac{kcal}{mol}$ angegeben.

Parameter	Wert
Valence energy (Diagonalterme)	15.946
Bond	2.046
Angle	13.847
Torsion	0.000
Inversion	0.054
Valence energy (Kreuzterme)	-0.152
Stretch-Stretch	0.243
Stretch-Bend-Stretch	-0.395
Stretch-Torsion-Stretch	0.000
Separated-Stretch-Stretch	0.000
Torsion-Stretch	0.000
Bend-Bend	0.000
Torsion-Bend-Bend	0.000
Bend-Torsion-Bend	0.000
Non-bond energy	-9979.962
Hydrogen bond	0.000
van der Waals	445.688
Electrostatic	-10425.650
3-Body	0.000
Total energy	-9964.167654

An dieser Stelle darf allerdings nicht verschwiegen werden, dass die Energien, die durch Kraftfeld-Methoden errechnet wurden, keinen Bezug zur Energie realer Systeme besitzen. Man kann die Energien, die mit Hilfe eines Kraftfelds berechnet wurden, untereinander sehr gut vergleichen, es ist aber unmöglich diese Werte mit denjenigen zu vergleichen, die mit anderen Kraftfeldern, anderen Methoden (wie z.B. DFT) oder durch physikalische Messungen erzeugt wurden. Man darf sich also nicht über die zum Teil sehr hohen Adsorptionsenergien wundern, die in den vorangegangenen Kapiteln berichtet wurden. Sie sind nur relativ zu den anderen berechneten Werten aussagekräftig, es handelt sich nicht um Absolutwerte.

14.2. Generelles Vorgehen

Zunächst wurde mit Hilfe des Materials Studio Visualizers und der entsprechenden CIF-Datei aus der ICSD-Datenbank (z.B. Nummer 52151 für den Calcit) die interessierende Fläche erzeugt, z.B. die (1 0 4)-Fläche des Calcits. Die Dicke des Slabs wurde so gewählt, dass er möglichst die Volumeneigenschaften des Minerals gut wiedergibt, in der Regel wurden 5-10 Atomlagen gewählt. Die so neu erzeugte Zelle mit der gewünschten Oberfläche wurde soweit vergrößert, dass unerwünschte Wechselwirkungen annähernd ausgeschlossen wurden. Die Größe der hier verwendeten Zellen betrug in der Regel $a \times b = 40 \times 40 \text{ \AA}^2$.

Gab es die Wahl zwischen Carbonat- und Calcium-terminierten Oberflächen, wurden die Calcium-terminierten Flächen gewählt, wie z.B. im Fall der Adsorptionsrechnungen von Monocarbonsäuren an die Wachstumskanten des Calcits. Dass diese Wahl gerechtfertigt ist, zeigen verschiedene Arbeiten zur Oberflächenladung von Calciumcarbonat in Calcium-haltigen Lösungen.^[129–131]

Die Additivmoleküle wurden zunächst mit Hilfe des Visualizers erzeugt und anschließend wurde deren Geometrie optimiert. Nachfolgend wurde mit dem *Amorphous Cell*-Modul des Materials Studio eine amorphe Zelle von Additivmolekülen mit den Abmessungen des Calciumcarbonat-Slabs (a-b-Orientierung) erzeugt. Die Additivzahl hing hierbei stark von der Größe der Additivmoleküle ab, betrug im Fall der Monocarbonsäuren beispielsweise 50, im Fall der Polyvinyl-Decamere nur 2.

Die auf diese Weise erzeugten Layer-Dokumente (Layer 1: Mineral-Slab, Layer 2: amorphe Zelle der Additiv-Moleküle) wurden mit dem Perl-Skript *LayerBuilder.pl* (Kapitel 14.7.1) zu einem Dokument zusammengefasst, wobei der Additiv-Layer direkt über den Mineral-Layer gelegt wurde, über dem Additiv-Layer allerdings weitere 20 \AA Raum eingefügt wurden, um unerwünschte Wechselwirkungen mit den durch die Periodizität und die

Ewald-Summation auftretenden Geister- oder Spiegel-Systemen zu verhindern. Die Positionen der Calcium- und Carbonat-Ionen wurden fixiert, da die Volumeneigenschaften des Calciumcarbonats möglichst gut wiedergegeben werden sollten. Es hat sich gezeigt, dass die Wechselwirkungsenergien kaum variieren, wenn Oberflächenrelaxation zugelassen wurde, aus diesem Grund wurde sie in der Regel nicht zugelassen, um Rechenzeit zu sparen.

Im Anschluss wurde die Geometrie dieser Gesamtsysteme optimiert. Interessierte in bestimmten Fällen nur ein bestimmter Bereich des Mineralteils, z.B. eine Kante, wurden nach erfolgter Geometrieoptimierung alle Additivmoleküle entfernt, die nicht genau an dieser Stelle adsorbiert waren. Darüber hinaus wurden generell alle Moleküle entfernt, die nach diesem Optimierungsschritt nicht an das Mineral adsorbiert waren. Darauf folgte ein zweiter Optimierungsschritt.

Die eigentliche Bindungsenergieberechnung erfolgte aus Quench-Trajektorien, die sich an die zweite Optimierung anschlossen. Das genaue Vorgehen ist im Folgenden beschrieben.

14.2.1. Wasser

Zur exakten Nachbildung der realen Systeme wäre es Notwendig, über die Mineraloberflächen nicht nur die interessierenden Additive, sondern auch Wassermoleküle zu platzieren. Die Konzentration der Additivmoleküle sollte ungefähr der Realität entsprechen. Damit ausreichend Additivmoleküle in der amorphen Zelle über dem Mineral vorhanden sind, müsste diese außerordentlich groß sein. Beispielsweise wären knapp 60.000 Wassermoleküle notwendig, um 100 Formiat-Moleküle bei einer Konzentration von 10mM realitätsnah zu solvatisieren. Aus 400 zu bewegenden Atomen für 100 Formiat-Molekülen würden knapp 180.000 Moleküle, was den Rechenaufwand ins Unermessliche steigern würde. Jeder einzelne Rechenschritt würde also stark verlängert. Außerdem würde die Bewegung der Moleküle auf das Mineral zu deutlich verlangsamt werden und es wären mehr Optimierungsschritte notwendig, um Konvergenz zu erreichen. Aus diesen Gründen waren Simulationen in dieser Form nicht möglich.

Leider existieren für Kraftfeld-Simulationen keine bzw. nicht ausreichend verlässliche Methoden zur Simulation von impliziten Lösungsmitteln, wie sie z.B. in Form von COSMO (COnductor-like Screening MOdel) für *ab initio*-Methoden existieren.

Im Endergebnis würden die gleichen bzw. ähnliche Geometrien erhalten werden, da – wie oben bereits erläutert – elektrostatische Wechselwirkungen den Hauptbeitrag zur Gesamtwechselwirkung ergeben.

Tabelle 14.2.: Parameter für die Geometrieoptimierungen mit Hilfe des *Discover*- bzw. *Forcite*-Moduls.

Parameter	Wert
Algorithmus	Smart
Konvergenz-Toleranz der Energie	$2,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
Konvergenz-Toleranz der Kraft	$0,001 \frac{\text{kcal}}{\text{mgl}}$
Konvergenz-Toleranz der Verschiebung	$1,0 \cdot 10^{-5} \text{Å}$
Maximale Zahl an Iterationen	500.000
Kraftfeld	COMPASS
Ladungen	Forcefield assigned
Summationsmethode Elektrostatik	Ewald
Summationsmethode van der Waals	Ewald

14.2.2. Oberflächenrelaxation

Um das System vollkommen korrekt zu beschreiben, wäre es notwendig, Oberflächenrelaxation des Minerals zuzulassen, da die Positionen der Ionen an der Mineral-Lösungs-Grenzfläche sicherlich nicht vollkommen starr an ihren Gitterpositionen gebunden sind. Tests mit den Systemen zur Adsorption von Monocarbonsäuren an die Calcit-Oberflächen und -Kanten haben jedoch gezeigt, dass sich der Trend der Adsorptionsenergien auch unter Berücksichtigung von Oberflächenrelaxation erhält. Die absoluten Energien variieren natürlich, die relativen Verhältnisse der Adsorptionsenergien jedoch kaum. Um Rechenzeit zu sparen wurden die in dieser Arbeit beschriebenen Simulationen daher ohne Oberflächenrelaxation durchgeführt.

14.3. Geometrieoptimierung

Die Geometrieoptimierungen wurden entweder mit dem *Discover*- oder dem *Forcite*-Modul des Materials Studios durchgeführt. Das verwendete Kraftfeld war in allen Fällen das COMPASS-Kraftfeld. Die gewählten Parameter sind in Tabelle 14.2 zusammengefasst.

In manchen Fällen führte die Verwendung des Smart-Algorithmus zu Problemen, in diesen Fällen wurde der Steepest Descent-Algorithmus verwendet.

14.4. Quenching: Moleküldynamik-Simulation

Das *Forcite*-Modul bietet ein sogenanntes „Quenchen“ der Systeme an. Hierzu wird zunächst eine Moleküldynamik-Simulation durchgeführt und der Status des Systems je-

Tabelle 14.3.: Parameter für die Moleküldynamik-Simulationen mit Hilfe des *Forcite*-Moduls.

Parameter	Wert
Ausgabe jeweils nach	2000 Schritten
Ensemble	NVT
Anfangsgeschwindigkeiten	Zufällig
Temperatur	298K
Zeitschritt	1,0fs
Gesamtzahl an Schritten	100000
Gesamtsimulationsdauer	100ps
Thermostat	Nose
Q-Verhältnis	1,0
Kraftfeld	COMPASS
Ladungen	Forcefield assigned
Summationsmethode Elektrostatik	Ewald
Summationsmethode van der Waals	Ewald

weils nach einer bestimmten Anzahl an Schritten gespeichert. Nach Beendigung der Moleküldynamik-Simulation werden die Geometrien aller Frames, die währenddessen gespeichert wurden optimiert. Man erhält so also eine Trajektorie aus Schnappschüssen, in denen sich das System immer mehr auf ein globales Minimum hin bewegen sollte.

Die Parameter für die Moleküldynamik-Simulation sind in Tabelle 14.3 gegeben. Die Parameter der Geometrieoptimierungen sind dieselben, wie in Tabelle 14.2.

Aus den Quenching-Trajektorien kann nun die Wechselwirkungsenergie berechnet werden, hierzu dient das Perl-Skript *AdsorptionEnergy.pl* (Kapitel 14.7.2). Es berechnet zunächst die Gesamtenergie jedes Frames und separiert anschließend den Mineral- vom Additiv-Layer und berechnet die Energien der einzelnen Layer jedes Frames. Die Differenz zwischen Gesamtenergie und der Summe der Energien des Mineral- und Additiv-Layers ist die Wechselwirkungs- bzw. Adsorptionsenergie der Additivmoleküle auf dem Mineral:

$$\overline{E_{ad}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_{total,i} - (E_{CaCO_3,i} + E_{additiv,i}) \quad (14.1)$$

Mit $\overline{E_{ad}}$: Gemittelte Adsorptionsenergie der Additive auf dem Mineral, n: Gesamtzahl der Frames (in der Regel 51), i: Nummer des aktuellen Frames, $E_{total,i}$: Energie des i-ten Frames des Gesamtsystems, $E_{CaCO_3,i}$: Energie des Mineral-Layers des i-ten Frames und $E_{additiv,i}$: Energie des Additiv-Layers des i-ten Frames.

14.5. Das mittlere Verschiebungsquadrat

Eine weitere Möglichkeit zur Auswertung von Moleküldynamik-Trajektorien bietet die Analyse des mittleren Verschiebungsquadrats (MSD, *Mean square Displacement*) der Additive auf dem Mineral. Je stärker die Additive gebunden sind, desto geringer sollte das MSD sein.

Das MSD ist für ein Ensemble aus N Atomen oder Partikeln ist wie folgt definiert:

$$MSD = \sum_{i=1}^N \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t_0)]^2 \rangle \quad (14.2)$$

Mit $\vec{r}_i(t_0)$: Position des Atoms zum Zeitpunkt $t=0$ und $\vec{r}_i(t)$: Position des Atoms nach einer gewissen Simulationsdauer. Theoretisch lässt sich aus diesem Zusammenhang für $t \rightarrow \infty$ der Diffusionskoeffizient berechnen, was für die in dieser Arbeit beschriebenen Systeme allerdings nicht sonnvoll ist.

14.6. Das COMPASS-Kraftfeld

Da das COMPASS-Kraftfeld Grundlage aller Berechnungen dieser Arbeit ist, sollen hier noch einige Worte dazu gesagt werden. COMPASS steht für *Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies*, ist also ein Kraftfeld, das für die Simulation von Festphasen parametrisiert und optimiert wurde. Es ist wie das CFF91-, CFF- und pccf-Kraftfeld ein selbstkonsistentes Kraftfeld, d.h. es ist in sich stimmig und es kann nicht zu unterschiedlichen Ergebnissen für Energien gleicher Systeme kommen.

Die Form des Funktionals des COMPASS-Kraftfelds ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

$$E_{pot} = \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] \quad (14.3)$$

$$+ \sum_\theta [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4] \quad (14.4)$$

$$+ \sum_\phi [V_1 [1 - \cos(\phi - \phi_1^0)] + V_2 [1 - \cos(\phi - \phi_2^0)] + V_3 [1 - \cos(\phi - \phi_3^0)]] \quad (14.5)$$

$$+ \sum_\chi K_\chi \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \quad (14.6)$$

$$+ \sum_b \sum_\theta F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) \quad (14.7)$$

$$+ \sum_b \sum_\phi (b - b_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + v_3 \cos 3\phi] \quad (14.8)$$

$$+ \sum_{b'} \sum_\phi (b' - b'_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + v_3 \cos 3\phi] \quad (14.9)$$

$$+ \sum_\theta \sum_\phi (\theta - \theta_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \quad (14.10)$$

$$+ \sum_\phi \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \quad (14.11)$$

$$+ \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (14.12)$$

$$+ \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \quad (14.13)$$

Der erste Term, also die Summe über den Index b , ist eine Taylor-Reihenentwicklung zur Beschreibung der Bindungslänge. Die Reihe ist um den optimalen Wert der Bindungslänge, b_0 , entwickelt und enthält drei voneinander unabhängig parametrisierte Terme.

Die Summe über θ ist eine entsprechende Reihenentwicklung zur Beschreibung der Bindungswinkel, hierbei ist der Entwicklungspunkt der optimale Bindungswinkel θ_0 .

Die Summe über ϕ beschreibt den Torsionswinkel, diejenige über χ die Inversion. Die fünf folgenden Terme, die Doppelsummen über b und θ , b und ϕ , b' und ϕ bzw. θ und ϕ und die Dreifachsumme über ϕ , θ und θ' sind sogenannte Kreuzterme, die berücksichtigen, dass die bereits vorgestellten Größen nicht unabhängig voneinander sind. Ändert sich zum Beispiel die Bindungslänge, so ändert sich in der Regel auch der Gleichgewichtsbindungs- und Bindungswinkel. Diese Abhängigkeiten werden in den Kreuztermen berücksichtigt.

Zum Schluss folgen die Terme für die Coulomb-Wechselwirkung (Summe über i, j) und die van-der-Waals-Wechselwirkung in Form eines 9-6 Lennard-Jones-Potentials.

14.7. Perl-Scripts

14.7.1. LayerBuilder.pl

Dieses Perl-Skript erzeugt aus allen Mineral-Layern (Datei-Endung *xsd*) und allen Additiv-Layern (aus dem *Amorphous-Cell*-Modul stammend mit der Datei-Endung *xsd*), die sich im Verzeichnis des Skripts befinden, Gesamtsysteme mit allen möglichen Permutationen. Die Größe des Raumes über dem Additiv-Layer kann mit Hilfe der Variable `$vakuuThickness` in Ångström angegeben werden.

```

1  #!perl
   use strict;
3  use warnings;
   use MaterialsScript qw(:all);
5
   my $vakuuThickness = 20.0;
7  print "The following minerals are available:\n";
   my @bottomDocNames;
9  my $bottomDocNamesCounter=0;

11 foreach my $docname (sort grep { /\.xsd$/ } keys %Documents)
   {
13     $bottomDocNames[$bottomDocNamesCounter] = $docname;
       print "    $bottomDocNames[$bottomDocNamesCounter]\n";
15     ++$bottomDocNamesCounter;
   }
17
   print "\n\nThe following additives are available:\n";
19
   my @topDocNames;
21 my $topDocNamesCounter=0;

23 foreach my $docname (sort grep { /\.xtd$/ } keys %Documents)
   {
25     $topDocNames[$topDocNamesCounter] = $docname;
       print "    $topDocNames[$topDocNamesCounter]\n";
27     ++$topDocNamesCounter;
   }
29
   my $loopCounter = 1;
31
   print "\n\nThe following layers were produced:\n";
33
   for (my $bottomCounter = 0; $bottomCounter < $bottomDocNamesCounter; ++$bottomCounter)
35 {
       for (my $stopCounter = 0; $stopCounter < $topDocNamesCounter; ++$stopCounter)
37     {
39         my $bottomDoc = $Documents{$bottomDocNames[$bottomCounter]};
           my $stopDoc = $Documents{$topDocNames[$stopCounter]};
           Tools->LayerBuilder->SetLayer( 1, $bottomDoc, "Layer 1", 0.0);
41         Tools->LayerBuilder->SetLayer( 2, $stopDoc, "Layer 2", $vakuuThickness);
           my $layerDoc = Tools->LayerBuilder->Build;
43         print "    Layer ($loopCounter):    Mineral: $bottomDocNames[$bottomCounter]\n";
           print "                Additiv: $topDocNames[$stopCounter]\n";
45         ++$loopCounter
       }
47 }

```

14.7.2. AdsorptionEnergy.pl

Das hier vorgestellte Perl-Skript berechnet die Wechselwirkungsenergie zweier Layer aus einer Quenching-Trajektorie. Ist die Variable `$automaticProcessing` auf 1 gesetzt, wer-

den alle vorhandenen Quenching-Trajektorien im Verzeichnis des Skripts bearbeitet. Aus allen vorhandenen MD-Trajektorien wird das mittlere Verschiebungsquadrat aller Additivmoleküle (MSD, Mean Square Displacement) berechnet. Ist der Wert der Variablen auf 0 gesetzt, muss der Name der zu bearbeitenden Datei an die Variable `$docname` übergeben werden.

Die Variable `$FFSelection` bestimmte die Handhabung der Parameter. Ist sie auf 1 gesetzt, werden intern angegebene Parameter (z.B. Ewald-Summation) angewandt, ist ihr Wert 0, so ist die Angabe einer COMPASS-SPE-Datei mit den entsprechenden Werten notwendig.

Sind die Positionen des Mineralteil fixiert, ist die Energie immer 0. Man kann den Rechenaufwand reduzieren, indem man in diesem Fall der Variablen `$mineralConstrained` den Wert 1 übergibt, dann wird die Energie des Minerals nicht jedesmal berechnet, sondern als 0 angenommen.

```

1 #!perl
  use strict;
3 use warnings;
  use MaterialsScript qw(:all);
5
  my $automaticProcessing = 1;
7 my $docname = "xyz.xtd";
  my $FFSelection = 1;
9 my $mineralConstrained = 1;

11 if ($automaticProcessing)
  {
13   foreach my $docname (sort grep { /\.xtd$/ } keys %Documents)
     {
15     if ($docname =~ m/Quench/)
        {
17       AE($docname);
        }
19     else
        {
21       MSD($docname);
        }
23   }
  }
25 else
  {
27   AE($docname);
  }
29
  print "#####\n";
31 print "#   Automatic Processing Finished.  #\n";
  print "##### \n\n\n";
33
  sub AE
35 {
    my ($docname) = @_ ;
37    my $doc = $Documents{$docname};
    my $newStudyTable = Documents->New("$docname.std");
39    my $calcSheet = $newStudyTable->ActiveSheet;
    my $numberOfAdditives = 1;
41    my @adsorptionEnergy = (0);

43    $calcSheet->ColumnHeading(0) = "Composite";
    $calcSheet->ColumnHeading(1) = "totalEnergy";
45    $calcSheet->ColumnHeading(3) = "Mineral";

```

```

$calcSheet->ColumnHeading(4) = "layer1Energy";
47 $calcSheet->ColumnHeading(6) = "Additive";
$calcSheet->ColumnHeading(7) = "layer2Energy";
49 $calcSheet->ColumnHeading(9) = "interactionEnergy";
$calcSheet->ColumnHeading(10) = "additivZahl";
51 $calcSheet->ColumnHeading(11) = "normalizesInteractionEnergy";

53 my $forcite;
$forcite = Modules->Forcite;

55
57 if ($FFSelection)
{
    $forcite->ChangeSettings(Settings(Quality => "Ultra-fine"));
59 $forcite->ChangeSettings(["3DPeriodicElectrostaticSummationMethod" => "Ewald"]);
$forcite->ChangeSettings(["3DPeriodicvdWSummationMethod" => "Ewald"]);
61 $forcite->ChangeSettings(Settings(CurrentForcefield => "COMPASS"));
}
63 else
{
65     $forcite->LoadSettings("Compass-SPE");
}
67
my $numFrames = $doc->Trajectory->NumFrames;
69 my $frameTime = $doc->Trajectory->FrameTime;

71 for (my $counter = 1; $counter <= $numFrames; ++$counter)
{
73     $doc->Trajectory->CurrentFrame = $counter;
$frameTime = $doc->Trajectory->FrameTime;
75     $numberOfAdditives = $doc->AsymmetricUnit->Molecules->Count;

77     my $allDoc = Documents->New("all.xsd");
my $layer1Doc = Documents->New("layer1.xsd");
79     my $layer2Doc = Documents->New("layer2.xsd");

81     $allDoc->CopyFrom($doc);
$layer1Doc->CopyFrom($doc);
83     $layer1Doc->DisplayRange->Sets("Layer2")->Atoms->Delete;
$layer2Doc->CopyFrom($doc);
85     $layer2Doc->DisplayRange->Sets("Layer1")->Atoms->Delete;
$calcSheet->Cell($counter-1,0) = $allDoc;
87     $calcSheet->Cell($counter-1,3) = $layer1Doc;
$calcSheet->Cell($counter-1,6) = $layer2Doc;

89     $forcite->Calculation->Run($allDoc, [Task => "Energy"]);
91     my $totalEnergy = $allDoc->PotentialEnergy;
$calcSheet->Cell($counter-1,1) = $totalEnergy;

93     my $layer1Energy = 1;

95     if ($mineralConstrained)
97     {
        $layer1Energy = 0;
99     }
    else
101    {
        $forcite->Calculation->Run($layer1Doc, [Task => "Energy"]);
103        $layer1Energy = $layer1Doc->PotentialEnergy;
    }

105    $calcSheet->Cell($counter-1,4) = $layer1Energy;
$forcite->Calculation->Run($layer2Doc, [Task => "Energy"]);
107    my $layer2Energy = $layer2Doc->PotentialEnergy;
$calcSheet->Cell($counter-1,7) = $layer2Energy;
109    my $interactionEnergy = $totalEnergy - ($layer1Energy + $layer2Energy);
$calcSheet->Cell($counter-1, 9) = $interactionEnergy;
111    $calcSheet->Cell($counter-1, 10) = $numberOfAdditives;
$calcSheet->Cell($counter-1, 11) = ($interactionEnergy/$numberOfAdditives);
113    $adsorptionEnergy[$counter] = ($interactionEnergy/$numberOfAdditives);
}

```

```

115     $allDoc->Discard;
116     $layer1Doc->Discard;
117     $layer2Doc->Discard;
118 }
119
120 my $energySum = 0;
121 for (my $counter = 1; $counter <= $numFrames; ++$counter)
122 {
123     $energySum = $energySum + $adsorptionEnergy[$counter];
124 }
125
126 my $meanEnergy = 1/$numFrames * $energySum;
127 my $sigmaSum = 0;
128 for (my $counter = 1; $counter <= $numFrames; ++$counter)
129 {
130     $sigmaSum = $sigmaSum + ($adsorptionEnergy[$counter]-$meanEnergy)**2;
131 }
132
133 my $sigma = sqrt((1/($numFrames-1))*$sigmaSum);
134 my $minValue = $adsorptionEnergy[1];
135 for (my $counter = 1; $counter <= $numFrames; ++$counter)
136 {
137     if ($adsorptionEnergy[$counter] > $minValue)
138     {
139         $minValue = $adsorptionEnergy[$counter];
140     }
141 }
142
143 my $maxValue = $adsorptionEnergy[1];
144 for (my $counter = 1; $counter <= $numFrames; ++$counter)
145 {
146     if ($adsorptionEnergy[$counter] < $maxValue)
147     {
148         $maxValue = $adsorptionEnergy[$counter];
149     }
150 }
151
152 my $range = $minValue - $maxValue;
153
154 print "===== \n";
155 print "$docname was processed without errors.\n";
156 print "  The trajectory consists $numFrames Frames.\n";
157 print "  The trajectory contains $numberOfAdditives molecules of additives.\n\n";
158 print "  Statistics:\n";
159 print "  ----- \n";
160 print "  Mean [kcal/mol]:      $meanEnergy \n";
161 print "  Mean [kJ/mol]:       " . $meanEnergy * 4.1897 . " \n";
162 print "  SD [kcal/mol]:       $sigma \n";
163 print "  SD [kJ/mol]         " . $sigma * 4.1897 . " \n";
164 print "  Number of Points:   $numFrames \n";
165 print "  Maximum:            $maxValue \n";
166 print "  Minimum:            $minValue \n";
167 print "  Range:              $range \n\n";
168
169 for (my $counter = 1; $counter <= $numFrames; ++$counter)
170 {
171     my $abweichung = ($adsorptionEnergy[$counter] - $meanEnergy)/$sigma;
172     if ($abweichung > 3)
173     {
174         print "  ATTENTION! Frame number $counter seems to be an outlier!\n";
175         print "  Deviation more than 3sigma: $abweichung sigma! \n";
176     }
177 }
178
179 print "\n $docname finished.\n";
180 print "===== \n\n";
181 $doc->Close;

```

```
183 sub MSD
    {
185     my ($docname) = @_;
        my $doc = $Documents{$docname};
187
        Modules->Forcite->ChangeSettings ([MSDComputeAnistropicComponents => "Yes"]);
189     Modules->Forcite->Analysis->MeanSquareDisplacement ($doc, Settings (MSDMaxFrameLength => 100)
        );
191     print "=====\n";
        print "$docname was processed without any error.\n";
193     print "=====\n\n";
        $doc->Close;
195 }
```

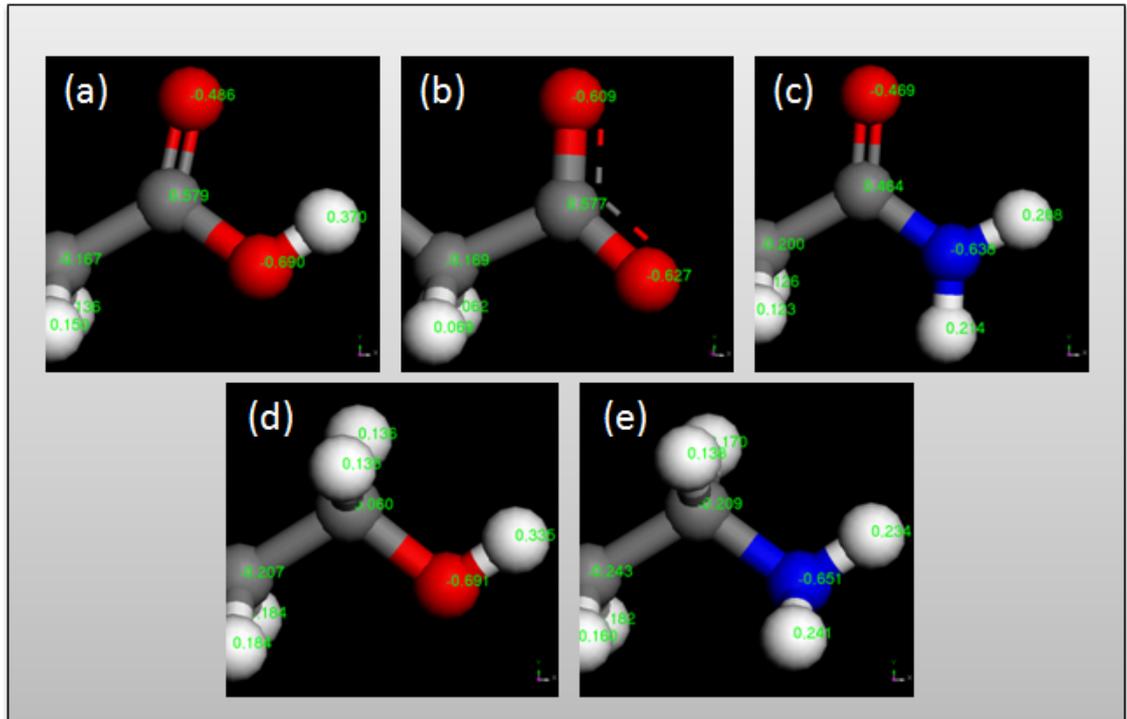

15. Anhang

15.1. Zu Kapitel 5 *Die Rolle monomerer organischer Säuren auf die Kristallisation von Calciumcarbonat*

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Adsorptionsenergien der verschiedenen per Molecular Modelling untersuchten Systeme von Monocarbonsäuren, Wasser, Methanol, n-Butylamin und Formamid zusammengefasst.

	(1 0 4)-Fläche	Stumpfe Kante	Spitze Kante
Formiat	27,8	549,6	539,0
Acetat	28,4	538,3	522,3
Propionat	30,5	548,9	516,0
Butyrat	32,1	561,5	512,3
Valeriat	30,7	566,4	535,7
Formamid	24,6	80,0	86,0
Methanol	30,0	58,1	60,2
Butylamin	30,3	67,5	72,5
Wasser	31,3	70,1	64,9

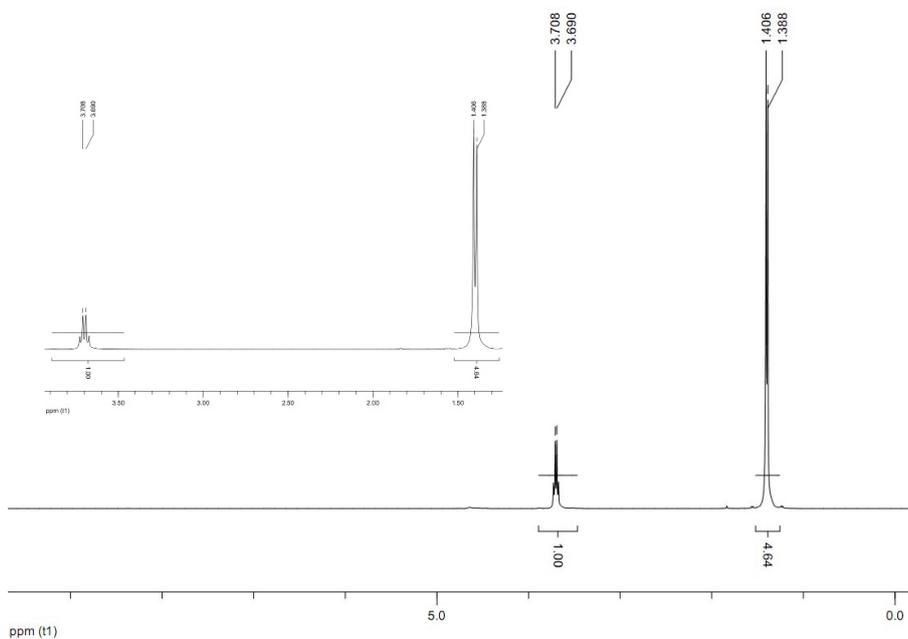
Die folgende Abbildung zeigt die theoretischen Partiaalladungen der verschiedenen funktionellen Gruppen. Sie wurden berechnet mit dem Materials Studio 4.4^[169] nach der QEq-Methode von Rappé und Goddard.^[172]



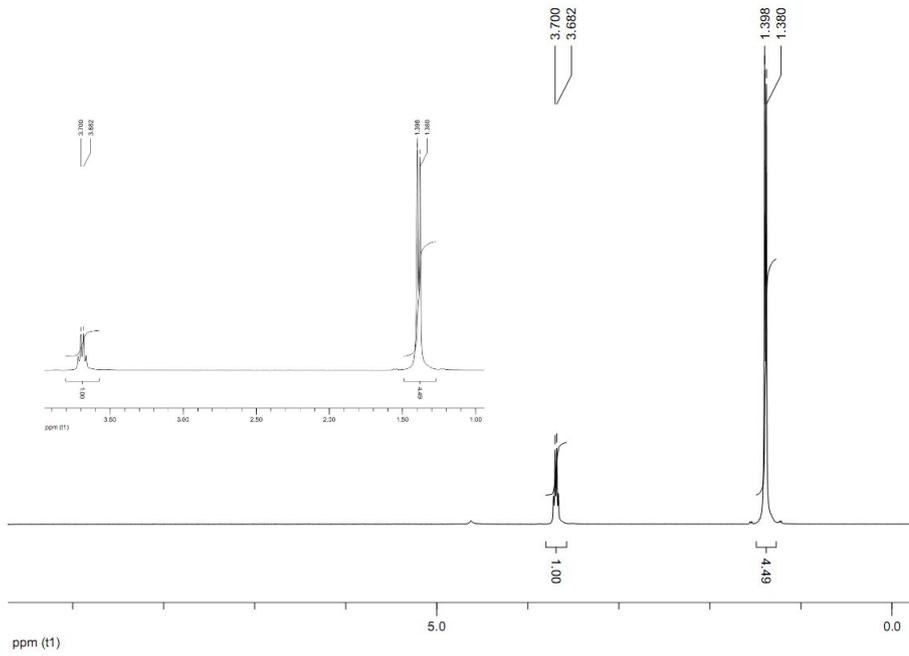
15.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu Kapitel 6 *Aminosäuren und Chiralität*

In diesem Teil sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der in Kapitel 6 erwähnten Aminosäuren gezeigt. Abgesehen von einem Signal von HDO (stammend vom Lösemittel D_2O) sind nur Signale zu erkennen, die sich eindeutig der zugehörigen Aminosäure zuordnen lassen.

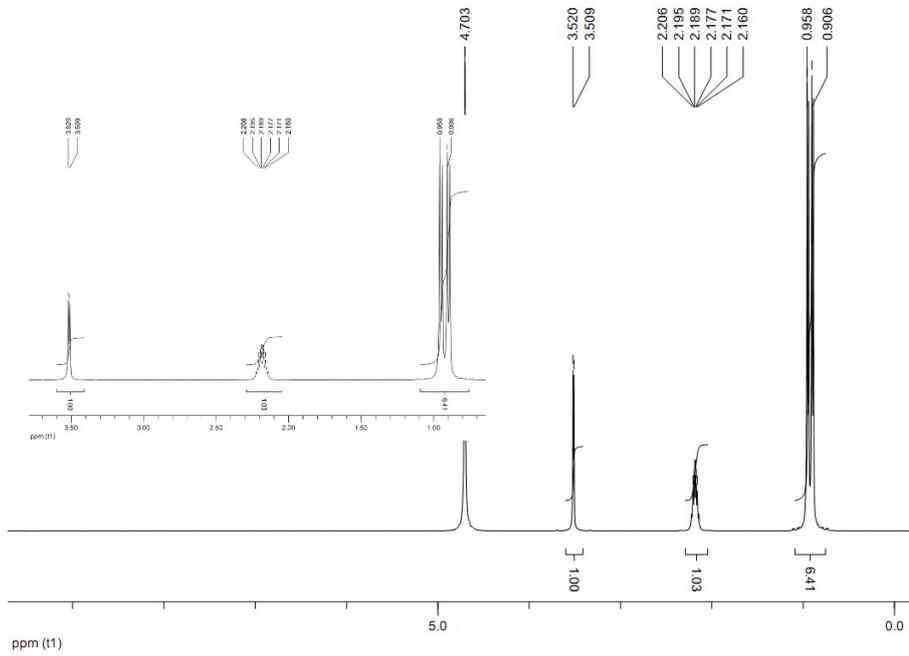
15.2.1. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des d-Alanins



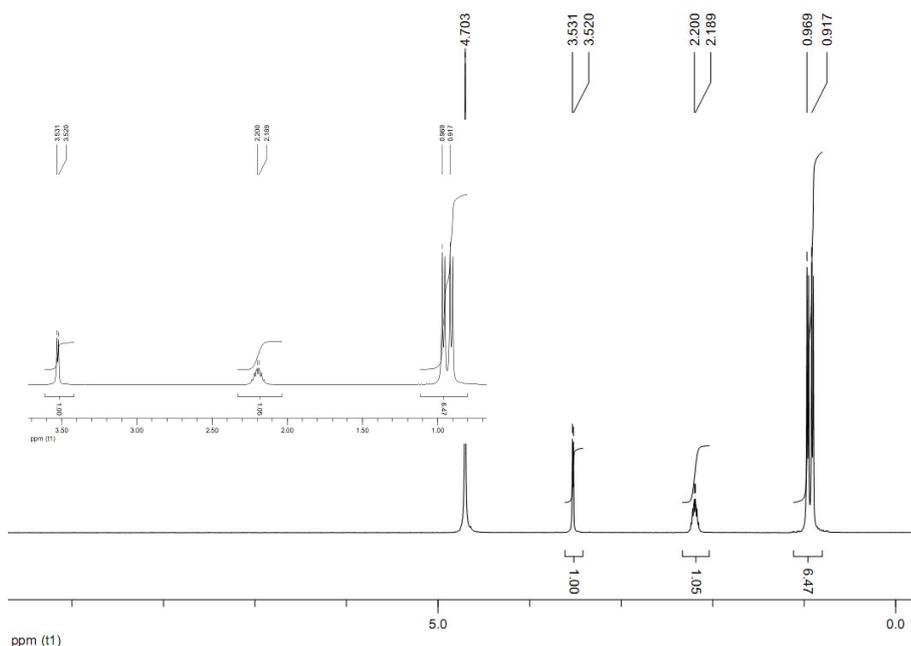
15.2.2. ^1H -NMR Spektrum des l-Alanins



15.2.3. ^1H -NMR Spektrum des d-Valins



15.2.4. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des l-Valins



15.3. Weitere Daten zu Kapitel 9

Kohlenhydrat-funktionalisierte Polymere bei der Kristallisation von Calciumcarbonat

15.3.1. Phasenanalyse nach XRD-Daten

Additiv	Calcit	Aragonit	Vaterit
$10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gluc) geschützt	93,6	6,4	0
$10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gluc)	44,7	0	55,3
$10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ (MAA)(Rib)	100	0	0
$10 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gala)	9,7	37,6	52,6
$1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gluc)	42,3	24,5	33,2
$1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gala)	100	0	0
$1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gala) K	100	0	0
$1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gala) L	100	0	0
$1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ (MAA)(Gala) SL	100	0	0

15.3.2. Adsorptionsenergien nach Molecular Modelling

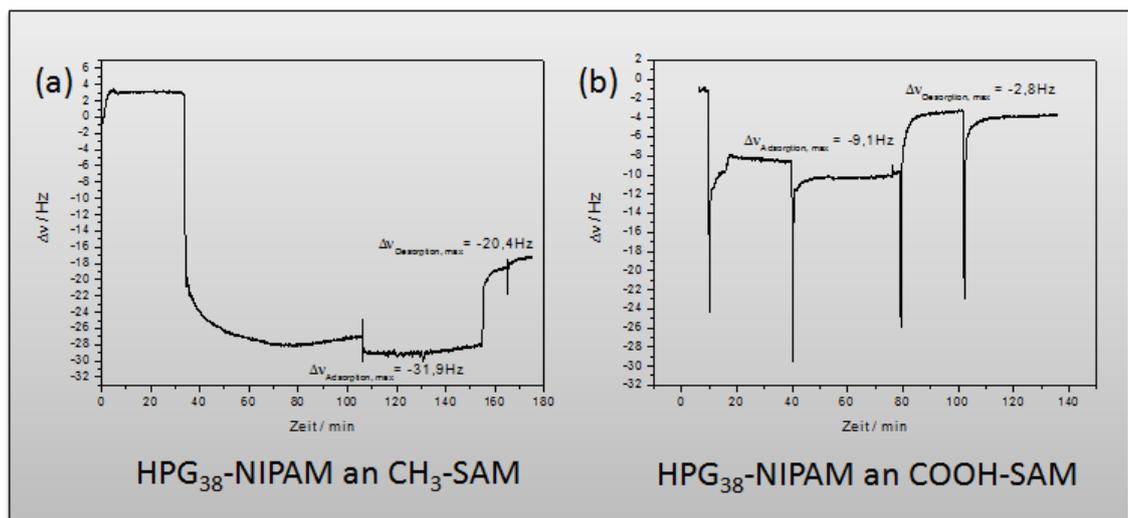
Polymer	(1 0 4)-Fläche	Stumpfe Kante	Spitze Kante
(MAA)(Gluc)	249,1	954,8	823,5
(MAA)(Gala)	202,4	730,7	700,5
(MAA)(Rib)	195,5	765,3	722,1

15.4. QCM-Messungen zum Kapitel 10

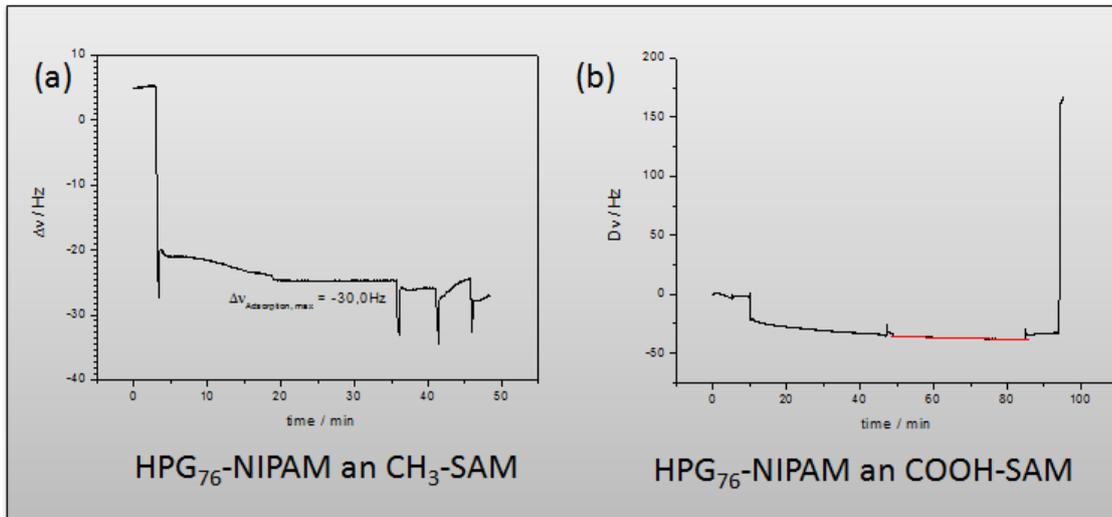
Oberflächengesteuerte Phasenselektion von Calciumcarbonat durch hoch flexible hyperverzweigte Polyglycerole

Die folgenden Abbildungen zeigen die QCM-Messdaten zur Adsorption von HPG₃₈-NIPAM-, HPG₇₆-NIPAM- und Poly(NIPAM)-Polymeren auf CH₃- und COOH-SAM-Oberflächen.

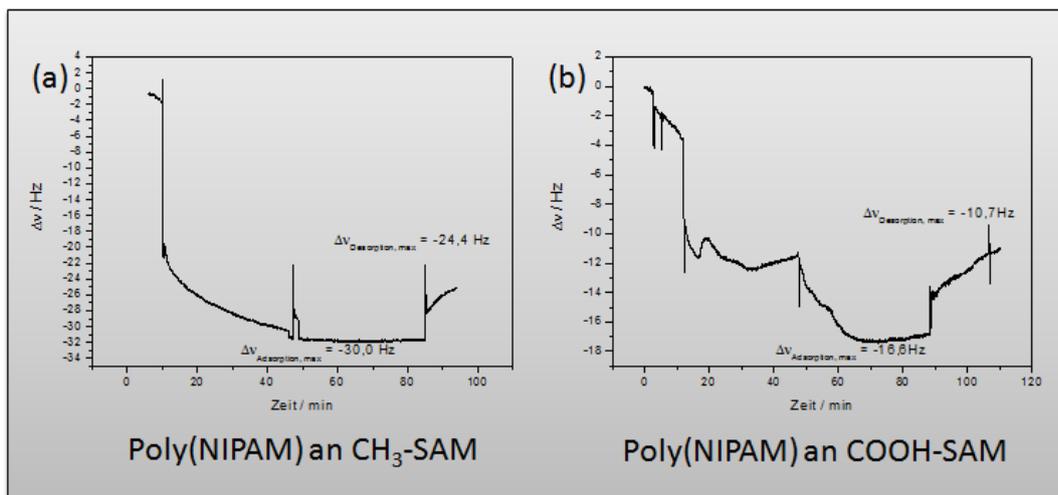
15.4.1. QCM-Messungen zur Adsorption von HPG₃₈-NIPAM



15.4.2. QCM-Messungen zur Adsorption von HPG₇₆-NIPAM



15.4.3. QCM-Messungen zur Adsorption von Poly(NIPAM)



Polymer	Zustand	Adsorbierte Menge in ng auf CH ₃ -SAM	Adsorbierte Menge in ng auf COOH-SAM
HPG ₃₈ -NIPAM	Maximum	560	160
	Nach Spülen	360	50
HPG ₇₆ -NIPAM	Maximum	530	210
	Nach Spülen	290	60
Poly(NIPAM)	Maximum	530	300
	Nach Spülen	430	190

15.5. Untersuchte Additive

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Verbindungen als Additive bei der Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht:

15.5.1. Monomere

1-Hydroxypropyliden-1,1-bisphosphonsäure, 2-(Glucosyl-trisphosphat)-ethyl methacrylat, 2-(Pyridin-3-ylmethylamino)pentandisäure, 2-[(Pyridin-3-yl)methylamino]bernsteinsäure, 2-[(Pyridin-3-yl)methylamino]essigsäure, 2-Brom-3-methylbuttersäure, 2-Brompropansäure, 2-Oxobernsteinsäure, 3-Hydroxy-2-(pyridin-3-ylmethylamino)propansäure, 3-Mercapto-2-(pyridin-3-ylmethylamino)propansäure, 3-Pyridinaldehyd, 4-Amino-1-hydroxyanthrachinon.

Acetamid, Acetylendicarbonsäure, Acrylsäure, Alanin, Ameisensäure, Anthragallol, Asparagin, Asparaginsäure-Pentamer, Brenztraubensäure, Buttersäure, Butyramid, Cadmium(II)-chlorid, Carboxyfluorescein, Carboxymethylcellulose, Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Chitosan, Chloressigsäure, Cobalt(II)-chlorid.

D(-)-Arabinose, D(-)-Ribose, D(+)-Galactose, D(+)-Glucose, D(+)-Lactose Monohydrat, D(+)-Mannose, D(+)-Xylose, D/L-Serin, D-1-Aminobuttersäure, D-Alanin, D-Asparaginsäure, D-Glucarsäure, Dichloressigsäure, Dimethylsulfoxid, D/L-Alanin, D-Prolin, D-Serin, D-Valin, Eisen(III)-chlorid, Essigsäure, Fluorescein, Fluoresceinacrylat, Formamid, Fumarsäure.

Guanidinhydrochlorid, HEPES-Puffer, Hyaluronsäure, Hydroxyethyliden-1,1-phosphonsäure, Hydroxypropylmethylcellulose, Kollagen, L(-)-Fucose, L(+)-Arabinose, L-1-Aminobuttersäure, L-Alanin, L-Asparaginsäure, Leucin, L-Prolin, L-Serin, L-Valin, L-Lysin.

Magnesiumchlorid, Maleinsäure, Mangan(II)-chlorid, Mellitsäure, Methacrylsäure, Methansulfonamid, Methylformiat, Methylimidazol, Methylphosphonsäure, MOPS-Puffer, Mucinsäure, Murexid, N,N'-Dimethylimidazolium -methylcarbonat, Na₄EDTA, Natriumacetat, Natriumchlorid, Neocuproin, Neomycinsulfat, N-Ethyl-N'-methylimidazolium-ethylcarbonat, N-Hydroxysuccinimid, Nickel(II)-chlorid.

PB18[NH(CH₂)₃SO₃]₁₂, Pectin, Propionsäure, p-Toluolsulfonsäure, Purpurin, Serin, Serin-Pentamer, Silicatein, SSC-Puffer, Stärke, StarPAA-SZ74, Sytrol-4-sulfonsäure, Tetraethylammonium-ethylcarbonat, Trichloressigsäure, Triethylmethylammonium-methylcarbonat, Triethylphosphat, Trifluoressigsäure, Trimethylphosphat, TRIS/HCl-Puffer, Valeramid, Valeriansäure, Valin, Xylan, Xylenolorange, Zink(II)-chlorid.

15.5.2. Polymere

PEI1,8k(OPO2H2)_x, PG1000(OPO2H2)_x, PG18(NH2)18, PG2000(OPO2H2)_x, PG36-(NIPAM)26, PG500(OPO2H2)5-6, PG88(NIPAM)61, Phosphinsäure, PMMA-Kolloide, Poly(4-vinylpyridin).

(AA)₁₀₀(AMPS)₀ 4788 $\frac{g}{mol}$, (AA)₁₀₀(AMPS)₀ 8601 $\frac{g}{mol}$, (AA)₁₀₀(AMPS)₀ 6.000 $\frac{g}{mol}$, (A-A)₁₀₀(AMPS)₀ 8.601 $\frac{g}{mol}$, (AA)₈₀(AMPS)₂₀ 6203 $\frac{g}{mol}$, (AA)₈₀(AMPS)₂₀ 8098 $\frac{g}{mol}$, (AA)₈₀(AMPS)₂₀ 6203 $\frac{g}{mol}$, (AA)₈₀(AMPS)₂₀ 8098 $\frac{g}{mol}$, (AA)₈₀(AMPS)₂₀ 12570 $\frac{g}{mol}$, (AA)₅₀(AMPS)₅₀ 6051 $\frac{g}{mol}$, (AA)₅₀(AMPS)₅₀ 6.051 $\frac{g}{mol}$, (AA)₅₀(AMPS)₅₀ 6203 $\frac{g}{mol}$, (AA)₇₀(AMPS)₃₀ 4236 $\frac{g}{mol}$, (AA)₇₀(AMPS)₃₀ 7147 $\frac{g}{mol}$, (AA)₈₀(AMPS)₂₀ 12820 $\frac{g}{mol}$, (AA)₈₀(AMPS)₂₀ 5031 $\frac{g}{mol}$, (AA)₈₀(AMPS)₂₀ 7703 $\frac{g}{mol}$, (AA)₉₀(AMPS)₁₀ 4638 $\frac{g}{mol}$, (AA)₉₀(AMPS)₁₀ 7472 $\frac{g}{mol}$, (A-A)₉₀(AMPS)₁₀ 75.000 $\frac{g}{mol}$, (AA)₉₅(AMPS)₅ 10.200 $\frac{g}{mol}$.

Poly(D/L-Asparaginsäure), Poly(D-Tyrosin), Poly(ethylenimin), Poly(L-Asparaginsäure), Poly(L-Tyrosin).

(MA)₆₀(AMPS)₄₀ 42.900 $\frac{g}{mol}$, (MA)₆₀(AMPS)₄₀ 80.000 $\frac{g}{mol}$, (MA)₆₀(AMPS)₄₀ MS10, (M-A)₈₀(AMPS)₂₀ MS6, (MA)₈₀(AMPS)₂₀ MS7, (MA)₈₀(AMPS)₂₀ MS8.

Poly(NIPAM), Poly(serin), Poly(styrol-4-sulfonat), Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat-co-itaconsäure), Poly[2-(Galactosyl)-ethyl methacrylat], Poly[2-(Glucosyl)-ethylmethacrylat], Poly[2-(Glucosyl)-ethylmethacrylat] (entschützt), Poly[2-(Glucosyl)-ethylmethacrylat] (geschützt), Poly[2-(Glucosyl-trisphosphat)-ethylmethacrylat], Poly[2-(Ribosyl)-ethylmethacrylat] (entschützt), Poly[2-(Ribosyl)-ethylmethacrylat] (geschützt).

Polyacrylamid, Polyacrylsäure 240.000, Polyacrylsäure 30.000, Poly-D/L-Asparaginsäure, Poly-D-Glutaminsäure, Poly-D-Tyrosin, Poly-L-Asparaginsäure, Poly-L-Glutaminsäure, Poly-L-Tyrosin, Polymethacrylsäure, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurat, Polyvinylalkohol, Polyvinylamin 10.000, Polyvinylamin 340.000, Polyvinylamin 45.000, Polyvinylsulfonsäure.

15.6. Bedeutung der Carbonat-Biomineralisation für das Weltklima

Beschäftigt man sich zur heutigen Zeit mit Carbonat-Mineralien und deren geochemischer Bedeutung, kann man deren Einfluss auf den globalen Kohlenstoffdioxid-Haushalt und somit das Klima nicht unerwähnt lassen.

Die Weltmeere beeinflussen sehr stark das Klima und werden von ihm beeinflusst. Neben Temperatureffekten spielt auch der CO₂-Ein- und Austrag eine große Rolle. Eine Diskussion des CO₂-Gehalts der Luft und den damit einhergehenden Diskussionen um

den Treibhauseffekt wird an dieser Stelle nicht geführt. Die generellen Trends scheinen inzwischen klar verstanden zu sein und sind allgemein bekannt.

Steigt der CO_2 -Gehalt (also der Partialdruck) der Atmosphäre, löst sich mehr dieses Gases im Meerwasser. Dort lebende Kalkalgen und andere Calciumcarbonat oder -phosphat mineralisierende Organismen können einen Teil des CO_2 für den Aufbau ihres mineralischen Anteils verwenden und entziehen ihn somit dem Wasser. Das CO_2 wird fest in Form von Calciumcarbonat, Carbonatapatit, in seltenen Fällen auch Barium- oder Strontiumcarbonat gebunden. Aufgrund des geringen Löslichkeitsprodukts dieser Mineralien wird das CO_2 in der Regel unter Standardbedingungen nicht wieder freigesetzt. Sterben die Organismen ab, so sinken sie zu Boden und sedimentieren dort.

Die Weltmeere kann man dank der Carbonat-Biomineralisation als CO_2 -Senken verstehen. In neuerer Zeit wird allerdings diskutiert, dass mit steigender mittlerer globaler Temperatur die Löslichkeit des CO_2 im Wasser verringert wird und die Fähigkeit der Ozeane, CO_2 zu binden, auf diese Weise drastisch geschmälert wird. Ein weiterer Effekt des CO_2 -Anstiegs ist eine leichte Versauerung der Ozeane, was zur Folge hat, dass sich ein Teil des Carbonats als Hydrogencarbonat wieder lösen kann und CO_2 zurück in die Atmosphäre gelangen kann.

16. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Publikationen

16.1. Artikel in Fachzeitschriften

1. Stephan E. Wolf, Niklas Loges, Bernd Mathiasch, Martin Panthöfer, Ingo Mey, Andreas Janshoff und Wolfgang Tremel
Phase Selection of Calcium Carbonate through the Chirality of Adsorbed Amino Acids
Angewandte Chemie, International Edition 46 (2007) 5618-5623
doi: 10.1002/anie.200700010
2. Niklas Loges, Stephan E. Wolf, Martin Panthöfer, Lars Müller, Marc-Christoph Reinnig, Thorsten Hoffmann und Wolfgang Tremel
Reply to "Mirror Symmetry Breaking" of the Centrosymmetric CaCO₃ Crystals with Amino Acids
Angewandte Chemie, International Edition
doi: 10.1002/anie.200800120
3. Matthias Barz, Niklas Loges, Patrick Theato, Rudolf Zentel und Wolfgang Tremel
Complete suppression of calcium carbonate growth using defined acrylic acid/2-acrylamide-2-propane sulfonate copolymers
Eingereicht
4. Niklas Loges, Matthias Barz, Rudolf Zentel, Patrick Théato and Wolfgang Tremel
Polydispersity does Matter!
Eingereicht
5. Matthias Barz, Niklas Loges, Sebastian Götze, Wolfgang Tremel und Rudolf Zentel
Glycopolymers in Calcium Carbonate Crystallization: Influence of stereochemistry on crystal structure and morphology In Vorbereitung

6. Niklas Loges, Stephan E. Wolf and Wolfgang Tremel
Characteristic edge-defects on Calcite though adsorption of monocarboxylic acids during crystallization
In Vorbereitung
7. Niklas Loges, Yi Shen, Zhong Shen, Holger Frey und Wolfgang Tremel
Surface driven phase selection of calcium carbonate via hyperbranched polyglycerols
In Vorbereitung
8. Niklas Loges und Wolfgang Tremel
Calcium carbonate hollow spheres
In Vorbereitung
9. Alexander Birkel, Niklas Loges und Wolfgang Tremel
Systematic Investigation of the Formation Process of SnO₂ Nanostructures
In Vorbereitung
10. Niklas Loges und Wolfgang Tremel
Poly(vinyl amines) as additives in calcium carbonate crystallization-processes
In Vorbereitung

16.2. Posterbeiträge

1. Muhamed N. Tahir, Matthias Balz, Markus Messerschmidt, Stephan E. Wolf, Andreas Reiber, Niklas Loges, Stefan Zimmermann and Wolfgang Tremel
Mineralisation und Strukturbildung an Grenzflächen
MWFZ Jahrestagung, Mainz 2005
2. Niklas Loges, Stephan E. Wolf and Wolfgang Tremel
Biomimetische Kristallisation von Calciumcarbonat an Grenzflächen
DFG Jahrestagung Sonderforschungsbereich "Prinzipien der Biomineralisation" SFB 1117, Bonn 2006
3. Niklas Loges, Stephan E. Wolf and Wolfgang Tremel
Biomimetische Kristallisation von Calciumcarbonat an Grenzflächen
MWFZ Jahrestagung, Mainz 2006
4. Niklas Loges, Stephan E. Wolf, Martin Panthöfer and Wolfgang Tremel
Interaction of simple organic molecules with the calcite (1 0 4)-surface
Minerva School on Bioinspired Materials, Berlin 2007

5. Stephan E. Wolf, Niklas Loges, Ingo Mey, Andreas Janshoff, Martin Panthöfer and Wolfgang Tremel
Impact of the stereochemistry of low molecular weight organic additives on the precipitation of CaCO₃
Minerva School on Bioinspired Materials, Berlin 2007
6. Stephan E. Wolf, Niklas Loges, Ingo Mey, Andreas Janshoff, Martin Panthöfer and Wolfgang Tremel
Impact of the stereochemistry of low molecular weight organic additives on the precipitation of CaCO₃
MWFZ Jahrestagung, Mainz 2007
7. Niklas Loges, Stephan E. Wolf and Wolfgang Tremel
Biomimetische Kristallisation von Calciumcarbonat
Arbeitskreissymposium des Jungchemikerforums, Mainz 2007

16.3. Buchkapitel

1. Wolfgang Tremel, Jörg Küther, Matthias Balz, Niklas Loges, Stephan E. Wolf
Template Surfaces for the Formation of Calcium carbonate
In: Edmund Bäuerlein (Herausgeber) *Handbook of Biomineralization*, Vol. 2: Biometric and Bio-inspired Materials Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH; 2007, 209-232

16.4. Patente

1. Wolfgang Tremel, Niklas Loges, Stephan E. Wolf
Einfache und selektive Synthese von Aragonit durch Verwendung einfacher natürlicher L-Aminosäuren und Aminosäure-Typen

Literaturverzeichnis

- [1] GOMEZ-MORALES, J. ; TORRENT-BURGUES, J. ; RODRIGUES-CLEMENTE, R.: Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions. In: *J. Cryst. Growth* 169 (1996), S. 331–339
- [2] MÜHLBACH, J. ; SATTLER, K. ; PFAU, P. ; RECKNAGEL, E.: Evidence for magic numbers of free lead-clusters. In: *Phys. Lett. A* 87 (1982), S. 415–417
- [3] MARTIN, T.P.: The growth of ionic clusters. In: *Surf. Sci.* 106 (1981), S. 79–83
- [4] POSNER, A.S. ; BETTS, F.: Synthetic Amorphous Calcium Phosphate and Its Relation to Bone Mineral Structure. In: *Mater. Res. Bull.* 8 (1975), S. 273–281
- [5] GEBAUER, D. ; VÖLKEL, A. ; CÖLFEN, H.: Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. In: *Science* 322 (2008), S. 1819–1822. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1164271>. – DOI 10.1126/science.1164271
- [6] GEBAUER, D. ; CÖLFEN, H. ; VERCH, A. ; ANTONIETTI, M.: The Multiple Roles of Additives in CaCO₃ Crystallization: A Quantitative Case Study. In: *Adv. Mater.* 21 (2009), S. 435–439. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200801614>. – DOI 10.1002/adma.200801614
- [7] LEVI-KALISMAN, Y. ; RAZ, S. ; WEINER, S. ; ADDADI, L. ; SAGI, I.: Structural differences between biogenic amorphous calcium carbonate phases using X-ray absorption spectroscopy. In: *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002), S. 43–48
- [8] WEINER, S. ; LEVI-KALISMAN, Y. ; RAZ, S. ; ADDADI, L.: Biologically formed amorphous calcium carbonate. In: *Conn. Tiss. Res.* 44, Supp. 1 (2003), S. 214–218. <http://dx.doi.org/10.1080/03008200390181681>. – DOI 10.1080/03008200390181681
- [9] ADDADI, L. ; JOESTER, D. ; NUDELMAN, F. ; WEINER, S.: Mollusk Shell Formation: A Source of New Concepts for Understanding Biomineralization Processes. In: *Chem. - Eur. J.* 12 (2006), S. 980–987

- [10] KANZAKI, N. ; TREBOUX, G. ; ONUMA, K. ; TSUTSUMI, S. ; ITO, A.: Calcium phosphate clusters. In: *Biomaterials* 22 (2001), S. 2921–2929
- [11] STRANSKI, I.N.: In: *Z. Phys. Chem.* 136 (1928), 259 S.
- [12] KOSSEL, W.: In: *Naturwissenschaften* 18 (1930), 901 S.
- [13] BURTON, W.K. ; CABRERA, N. ; FRANK, F.C.: The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces. In: *Phil. Trans. Royal Soc. London, Series A* 243 (1950), S. 299–358
- [14] TENG, H.H. ; DOVE, P.M. ; DE YOREO, J.J.: Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000), S. 2255–2266. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00341-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00341-0). – DOI 10.1016/S0016-7037(00)00341-0
- [15] GILMER, G.H. ; JACKSON, K.A. ; KALDIS, E. (Hrsg.) ; SCHEEL, H.J. (Hrsg.): *Current Topics in Material Science, Vol. 1*. Elsevier, 1976
- [16] ANGHELUTA, L. ; JETTESTUEN, E. ; MATHIESEN, J.: The thermodynamics and roughening of solid-solid interfaces. In: *Condensed Matter > Materials Science* (2009), S. arXiv:0810.0120v2
- [17] SANGWAL, Keshra: *Additives and Crystallization Processes. From Fundamentals to Applications*. John Wiley & Sons, England, 2007
- [18] BRAVAIS, A.: *Etudes Crystallographiques*. Academie des Sciences (Paris), 1913
- [19] FRIEDEL, G.: In: *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 30 (1907), 326 S.
- [20] VAINSTHEIN, B.K.: *Fundamentals of Crystals. Symmetry, and Methods of Structural Crystallography*. Springer-Verlag (Berlin), 1996
- [21] DONNAY, J. D. H. ; HARKER, D.: A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais. In: *Am. Mineral.* 22 (1937), S. 446–468
- [22] WULFF, G.: Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. In: *Z. Krystallogr.* 34 (1901), S. 449–530
- [23] GIBBS, J. W.: *Collected Works*. Longman (New York), 1928

- [24] PIANA, S. ; REYHANI, M. ; GALE, J.D.: Simulating micrometre-scale crystal growth from solution. In: *Nature* 438 (2005), S. 70–73. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04173>. – DOI 10.1038/nature04173
- [25] PIANA, S. ; GALE, J.D.: Understanding the Barriers to Crystal Growth: Dynamical Simulation of the Dissolution and Growth of Urea from Aqueous Solution. In: *JACS* 127 (2005), S. 1975–1982. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0433951>. – DOI 10.1021/ja0433951
- [26] OSTWALD, W.: *Grundriss der Allgemeinen Chemie*. Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1890
- [27] GOLDSCHMIDT, V.: *Atlas der Krystallformen*. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, 1913
- [28] KOTOWSKI, A. ; MEYER, R.J. (Hrsg.) ; PIETSCH, E.H.E. (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Systemnummer 28, Calcium, Teil B - Lieferung 3*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1961
- [29] PILATI, T. ; DEMARTIN, F. ; GRAMACCIOLI, C.M.: Lattice-dynamical estimation of atomic displacement parameters in carbonates: Calcite and aragonite CaCO_3 , dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and magnesite MgCO_3 . In: *Acta Cryst. B* 54 (1998), S. 515–523
- [30] BOLZE, J. ; PENG, B. ; DINGENOUTS, N. ; PANINE, P. ; NARAYANAN, T. ; BALLAUF, M.: Formation and Growth of Amorphous Colloidal CaCO_3 Presursor Particles as Detected by Time-Resolved SAXS. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 8364–8369
- [31] CASPI, E.N. ; POKROY, B. ; LEE, P.L. ; QUINTANA, J.P. ; ZOLOTUYABKO, E.: On the structure of aragonite. In: *Acta Cryst. B* 61 (2005), S. 129–132
- [32] MEYER, H.-J.: Ueber Vaterit und seine Struktur. In: *Fortschritte der Mineralogie* 38 (1960), S. 186–157
- [33] KAMHI, S.R.: On the structure of vaterite, CaCO_3 . In: *Acta Cryst.* 16 (1963), S. 770–772
- [34] MEYER, H.-J.: Struktur und Fehlordnung des Vaterits. In: *Z. Krist.* 128 (1969), S. 183–212

- [35] MEDEIROS, S.K. ; ALBUQUERQUE, E.L. ; MAIA, F.F. j. ; CAETANO, E.W.S. ; FREIRE, V.N.: First-principles calculations of structural, electronic and optical absorption properties of CaCO₃ vaterite. In: *Chem. Phys. Lett.* 435 (2007), S. 59–64
- [36] DUPONT, L. ; PORTEMER, F. ; FIGLARZ, M.: Synthesis and study of well crystallized CaCO₃ vaterite showing a new habitus. In: *J. Mater. Chem.* 7 (1997), S. 797–800
- [37] ADDADI, L. ; RAZ, S. ; WEINER, S.: Taking Advantage of Disorder: Amorphous Calcium Carbonate and Its Roles in Biomineralization. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), S. 959–970
- [38] GOWER, L.B. ; ODOM, D.J.: Deposition of calcium carbonate Fims by a polymer-induced liquid-precursor (PILP) process. In: *J. Cryst. Growth* 210 (2000), S. 719–734
- [39] VATER, H.: In: *Z. Krist.* 21 (1893), 433/90, 484 S.
- [40] KOHLSCHÜTTER, V. ; EGG, C.: Über Änderungen des Habitus und der Modifikation von Calciumcarbonat durch Lösungsgenossen. In: *Helv. Chim. Acta* 8 (1925), S. 470–490
- [41] KOHLSCHÜTTER, V. ; EGG, C.: Über somatoide Bildungsformen. In: *Helv. Chim. Acta* 8 (1925), S. 457
- [42] FÜREDI-MILHOFER, H. ; SARIG, S.: Interactions between polyelectrolytes and sparingly soluble salts. In: *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 32 (1996), S. 47–74
- [43] AOKI, K. ; MANN, S.: Polyelectrolyte-mediated synthesis and self-assembly of silicalite nanocrystals into linear chain superstructures. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 111–113
- [44] SKINNER, H.: Biominerals. In: *Miner. Mag.* 69 (2006), S. 621–641
- [45] LOWENSTAM, H. A. ; WEINER, S.: *On Biomineralization*. New York : Oxford University Press, 1989
- [46] MANN, S.: *Biomineralization, Prinziples and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. Oxford : Oxford University Press, 2000

- [47] NUDELMAN, F. ; CHEN, H.H. ; GOLDBERG, H.A. ; WEINER, S. ; ADDADI, L.: Spiers Memorial Lecture. Lessons from biomineralization: comparing the growth strategies of mollusc shell prismatic and nacreous layer in *Atrina rigida*. In: *Faraday Discuss.* 136 (2007), S. 9–25
- [48] BÄUERLEIN, Edmund ; BEHRENS, Peter ; EPPLE, Matthias: *Handbook of Biomineralization*. Weinheim : Wiley-VCH, 2007
- [49] MANN, S.: *Biomineralization - Principles and Concepts in Biomaterials Chemistry*. Oxford, UK : Oxford University Press, 2001
- [50] MÜLLER, Werner ; ECKERT, Carsten ; KROPF, Klaus ; WANG, Xiaohong ; SCHLOSSMACHER, Ute ; SECKERT, Christoph ; WOLF, Stephan ; TREMEL, Wolfgang ; SCHRÖDER, Heinz: Formation of giant spicules in the deep-sea hexactinellid *Monorhaphis chuni* (Schulze 1904): electron-microscopic and biochemical studies. In: *Cell and Tissue Research* 329 (2007), Nr. 2, S. 363–378. – 10.1007/s00441-007-0402-x
- [51] DAHL, T. ; VEIS, A.: Electrostatic Interactions Lead to the Formation of Asymmetric Collagen-Phosphoryn Aggregates. In: *Conn. Tiss. Res.* 44 (Supp. 1) (2003), S. 206–213. <http://dx.doi.org/10.1080/713713589>. – DOI 10.1080/713713589
- [52] ROBINSON, C. ; CONNELL, S. ; KIRKHAM, J. ; SHORE, R. ; SMITH, A.: Dental enamel – a biological ceramic: regular substructures in enamel hydroxyapatite crystals revealed by atomic force microscopy. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 2242–2248
- [53] WEINER, S.: Mollusk shell formation: isolation of two organic matrix proteins associated with calcite deposition in the bivalve *Mytilus californianus*. In: *Biochem.* 22 (1983), S. 4139–4145. <http://dx.doi.org/10.1021/bi00286a023>. – DOI 10.1021/bi00286a023
- [54] GEORGE, A. ; BANNON, L. ; SABSAY, B. ; DILLON, J. W. ; MALONE, J. ; VEIS, A.: The Carboxyl-terminal Domain of Phosphoryn Contains Unique Extended Triplet Amino Acid Repeat Sequences Forming Ordered Carboxyl-Phosphate Interaction Ridges That May Be Essential in the Biomineralization Process. In: *J. Biol. Chem.* 271 (1996), S. 32869–32873
- [55] VEIS, A. ; SFEIR, C. ; WU, C. B.: Phosphorylation of the proteins of the extracellular matrix of mineralized tissues by casein kinase-like activity. In: *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 8 (1997), S. 360–379

- [56] JAQUEMAIN, D. ; WOLF, S. G. ; LVEILLER, F. ; DEUTSCH, M. ; KJAER, K. ; ALS-NILSEN, J. ; LAHAV, M. ; LEISEROWITZ, L.: In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 31 (1992), 130–152 S.
- [57] WEINER, S. ; ADDADI, L.: In: *J. Mater. Chem.* 7 (1997), 689–702 S.
- [58] MARENTETTE, J. M. ; NORWIG, J. ; STÖCKELMANN, E. ; MEYER, W. H. ; WEGNER, G.: Crystallization of CaCO₃ in the presence of PEO-block-PMAA copolymers. In: *Adv. Mater.* 9 (1997), S. 647–650
- [59] TEMPLIN, M. ; FRANK, A. ; DUCHESNE, A. ; LEIST, H. ; ZHANG, Y. M. ; ULRICH, R. ; SCHADLER, V. ; WIESNER, U.: Organically Modified Aluminosilicate Mesostructures from Block Copolymer Phases. In: *Science* 278 (1997), S. 1795–1798
- [60] CÖLFEN, H. ; QI, L.: A Systematic Examination of the Morphogenesis of Calcium Carbonate in the Presence of a Double-Hydrophilic Block Copolymer. In: *Chem. - Eur. J.* 7 (2001), S. 106–116
- [61] KRESGE, C. T. ; LEONOWICZ, M. E. ; ROTH, W. J. ; VARTULI, J. C. ; BECK, J. S.: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. In: *Nature* 359 (1992), Nr. 710-713
- [62] WALSH, D. ; MANN, S.: Fabrication of hollow porous shells of calcium carbonate from self-organizing media. In: *Nature* 377 (1995), S. 320–323
- [63] WALSH, D. ; MANN, S.: Synthesis of cellular inorganic films from self-organized Media. In: *Adv. Mater.* 9 (1997), S. 658–662
- [64] CARUSO, F. ; CARUSO, R. A. ; MÖHWALD, H.: Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating. In: *Science* 282 (1998), S. 1111–1114
- [65] ATTARD, G. S. ; C., Glyde J. ; GÖLTNER, C. G.: Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. In: *Nature* 378 (1995), S. 366–368
- [66] KÜTHER, J. ; TREMEL, W.: Stabilization of aragonite on thiol-modified gold surfaces: effect of temperature. In: *Chem. Comm.* (1997), S. 2029–2030
- [67] KÜTHER, J. ; NELLES, G. ; SESHADRI, R. ; SCHAUB, M. ; BUTT, H.-J. ; TREMEL, W.: Templated Crystallisation of Calcium and Strontium Carbonates on Centred Rectangular Self-Assembled Monolayer Substrates. In: *Chem. - Eur. J.* 4 (1998), S. 1834–1841

- [68] KÜTHER, J. ; SESHADRI, R. ; KNOLL, W. ; TREMEL, W.: Templated growth of calcite, vaterite and aragonite crystals on self-assembled monolayers of substituted alkylthiols on gold. In: *J. Mater. Chem.* 8 (1998), S. 641–650
- [69] KÜTHER, J. ; SESHADRI, R. ; NELLES, G. ; BUTT, H.-J. ; KNOLL, W. ; TREMEL, W.: Rough Surfaces by Design: Gold Colloids Tethered to Gold Surfaces as Substrates for CaCO₃ Crystallization. In: *Adv. Mater.* 10 (1998), S. 401–404
- [70] AIZENBERG, J. ; BLACK, A. J. ; WHITESIDES, G. M.: Oriented Growth of Calcite Controlled by Self-Assembled Monolayers of Functionalized Alkanethiols Supported on Gold and Silver. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 121 (1999), S. 4500–4509
- [71] ARCHIBALD, D. D. ; QADRI, S. B. ; GABER, B. P.: Modified Calcite Deposition Due to Ultrathin Organic Films on Silicon Substrates. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 538–546
- [72] WOLF, S. E. ; LEITERER, J. ; KAPPL, F. M. and E. M. and Emmerling ; TREMEL, W.: Early Homogenous Amorphous Precursor Stages of Calcium Carbonate and Subsequent Crystal Growth in Levitated Droplets. In: *JACS* 130 (2008), S. 12342–12347
- [73] LOGES, N. ; GRAF, K. ; NASDALA, L. ; TREMEL, W.: Probing Cooperative Interactions of Tailor-Made Nucleation Surfaces and Macromolecules: A Bioinspired Route to Hollow Micrometer-Sized Calcium Carbonate Particles. In: *Langmuir* 22 (2006), Nr. 7, S. 3073–3080
- [74] FAATZ, M. ; GRÖHN, F. ; WEGNER, G.: Amorphous Calcium Carbonate: Synthesis and Potential Intermediate in Biomineralization. In: *Adv. Mater.* 16 (2004), S. 996–1000
- [75] DIMASI, E. ; LIU, T. ; OLSZTA, M.J. ; ; GOWER, L.B.: Particle aggregation dominates a polymer-induced liquid-precursor process for mineralization: observations by laser light scattering. In: *Canadian J. Phys.* (submitted)
- [76] CHENG, X. ; GOWER, L.B.: Molding Mineral within Microporous Hydrogels by a Polymer-Induced Liquid-Precursor (PILP) Process. In: *Biotechnol. Prog.* 22 (2006), S. 141–149
- [77] HOFMANN, G.: *Kristallisation in der industriellen Praxis*. Wiley-VCH, 2004

- [78] MANN, S.: The Chemistry of Form. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000), S. 3392–3406
- [79] WEINER, S.: Biomineralization: A structural perspective. In: *J. Struct. Biol.* 136 (2008), S. 229–234
- [80] MARIN, F. ; LUQUET, G. ; MARIE, B. ; MEDAKOVIC, D.: Molluscan shell proteins: Primary structure, origin, and evolution. In: *Curr. Top. Devel. Biol.* 80 (2008), S. 209–276. [http://dx.doi.org/10.1016/S0070-2153\(07\)80006-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0070-2153(07)80006-8). – DOI 10.1016/S0070-2153(07)80006-8
- [81] OLSZTA, M.J. ; CHENG, X.G. ; JEE, S.S. ; KUMAR, R. ; KIM, Y.Y. ; KAUFMAN, M.J. ; DOUGLAS, E.P. ; GOWER, L.B.: Bone structure and formation: A new perspective. In: *Mat. Sci. Eng. Rep.* 58 (2007), S. 77–116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2007.05.001>. – DOI 10.1016/j.mser.2007.05.001
- [82] ARIAS, J.L. ; FERNANDEZ, M.S.: Polysaccharides and Proteoglycans in Calcium Carbonate-based Biomineralization. In: *Chem. Rev.* 108 (2008), S. 4475–4482. <http://dx.doi.org/10.1021/cr078269p>. – DOI 10.1021/cr078269p
- [83] EHRLICH, H. ; KOUTSOUKOS, P.G. ; DEMADIS, K.D. ; POKROVSKY, O.S.: Principles of demineralization: Modern strategies for the isolation of organic frameworks Part II. Decalcification. In: *MICRON* 40 (2009), S. 169–193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2008.06.004>. – DOI 10.1016/j.micron.2008.06.004
- [84] SAMATA, T. ; IKEDA, D. ; KAJIKAWA, A. ; SATO, H. ; NOGAWA, C. ; YAMADA, D. ; YAMAZAKI, R. ; AKIYAMA, T.: A novel phosphorylated glycoprotein in the shell matrix of the oyster *Crassostrea nippona*. In: *FEBS J.* 275 (2008), S. 2977–2989. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1742-4658.2008.06453.x>. – DOI 10.1111/j.1742-4658.2008.06453.x
- [85] HUFFMAN, N.T. ; KEIGHTLEY, J.A. ; CHAOYING, C. ; MUIDURA, R.J. ; LOVITCH, D. ; VENO, P.A. ; DALLAS, S.L. ; GORSKI, J.P.: Association of specific proteolytic processing of bone sialoprotein and bone acidic glycoprotein-75 with mineralization within biomineralization foci. In: *J. Biol. Chem.* 282 (2007), S. 26002–26013. <http://dx.doi.org/10.1074/jbc.M701332200>. – DOI 10.1074/jbc.M701332200

- [86] TWEEDIE, E.P. ; COBLENTZ, F.E. ; SHAFER, T.H.: Purification of a soluble glycoprotein from the uncalcified ecdysial cuticle of the blue crab *Callinectes sapidus* and its possible role in initial mineralization. In: *J. Exp. Biol.* 207 (2004), S. 2589–2598. <http://dx.doi.org/10.1242/jeb.01070>. – DOI 10.1242/jeb.01070
- [87] GOTLIV, B.A. ; KESSLER, N. ; SUMEREL, J.L. ; MORSE, D.E. ; TUROSS, N. ; ADDADI, L. ; WEINER, S.: Asprich: A novel aspartic acid-rich protein family from the prismatic shell matrix of the bivalve *Atrina rigida*. In: *ChemBioChem* 6 (2005), S. 304–314. <http://dx.doi.org/10.1002/cbic.200400221>. – DOI 10.1002/cbic.200400221
- [88] HUNTER, G.K.: Interfacial aspects of biomineralization. In: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 (1996), S. 430–435
- [89] DE LEEUW, N.H. ; PARKER, S.C.: Modeling the Competitive Adsorption of Water and Methanoic Acid on Calcite and Fluorite Surfaces. In: *Langmuir* 14 (1998), S. 5900–5906
- [90] LEEUW, N. H. ; PARKER, S. C.: Molecular dynamics simulation of crystal dissolution from calcite steps. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 13 792–13 799
- [91] KRISTENSEN, R. ; STIPP, S. L. S.: Modeling steps and kinks on the surface of calcite. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), S. 8511–8523
- [92] GRATZ, A.J. ; HILLNER, P.E. ; HANSMA, P.K.: Step dynamics and spiral growth on calcite. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993), S. 491–495
- [93] JONES, F. ; MOCERINO, M. ; OGDEN, M. ; OLIVEIRA, A. ; PARKINSON, G.: Bio-Inspired Calix[4]arene Additives for Crystal Growth Modification of Inorganic Materials. In: *Cryst. Growth Design* 5 (2005), S. 2336–2343
- [94] WOLF, S. E. ; LOGES, N. ; MATHIASCH, B. ; PANTHÖFER, M. ; MEY, I. ; JANSHOFF, A. ; TREMEL, W.: Phase Selection of Calcium Carbonate through the Chirality of Adsorbed Amino Acids. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007), Nr. 29, S. 5618–5623. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200700010>. – DOI 10.1002/anie.200700010
- [95] LAHAV, M. ; LEISEROWITZ, L.: Comments on *Mirror Symmetry Breaking of the Centrosymmetric CaCO₃* Crystals with Amino Acids. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008), S. 3680–3682. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200703491>. – DOI 10.1002/anie.200703491

- [96] LAHAV, M. ; I.WEISSBUCH ; SHAVIT, E. ; REINER, C. ; NICHOLSON, G. J. ; SCHURIG, V.: Parity Violating Energetic Difference and Enantiomorphous Crystalsp-Caveats; Reinvestigation of Tyrosine Crystallization. In: *Origin of Life and the Evolution of Biosphere* 36 (2006), S. 151–170. <http://dx.doi.org/10.1007/s11084-005-9000-7>. – DOI 10.1007/s11084-005-9000-7
- [97] ZAHN, D.: Atomistic Mechanism of NaCl Nucleation from an Aqueous Solution. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 040801. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.040801>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.92.040801
- [98] SCHMIDBAUR, H. ; CLASSEN, H. G. ; HELBIG, J.: Asparagin- und Glutaminsäure als Liganden für Alkali- und Erdalkalimetalle: Strukturchemische Beiträge zum Fragenkomplex der Magnesiumtherapie. In: *Angew. Chem.* 102 (1990), S. 1122–1136. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19901021005>. – DOI 10.1002/ange.19901021005
- [99] DANIELE, P.G. ; DE ROBERTIS, A. ; DE STEFANO, C. ; SAMMARTANO, S. ; RIGANO, C.: On the possibility of determining the thermodynamic parameters for the formation of weak complexes using a simple model for the dependence on ionic strength of activity coefficients: Na⁺, K⁺, and Ca²⁺ complexes of low molecular weight ligands in aqueous solution. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985), S. 2353–2361. <http://dx.doi.org/10.1039/DT9850002353>. – DOI 10.1039/DT9850002353
- [100] CASALE, A. ; DE ROBERTIS, A. ; DE STEFANO, C. ; GIANGUZZA, A.: Thermodynamic parameters for the formation of calcium α -alaninate complexes in aqueous solution. In: *Thermochim. Acta* 140 (1989), S. 59–66. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87284-3](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(89)87284-3). – DOI 10.1016/0040-6031(89)87284-3
- [101] PEARSON, R. G.: Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. In: *Inorg. Chem.* 27 (1988), S. 734–740. <http://dx.doi.org/10.1021/ic00277a030>. – DOI 10.1021/ic00277a030
- [102] MAEDA, M. ; OKADA, K. ; TSUKAMOTO, Y. ; WAKABAYASHI, K. ; ITO, K.: Complex formation of calcium(II) with amino acids under physiological conditions. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990), S. 2337–2339. <http://dx.doi.org/10.1039/DT9900002337>. – DOI 10.1039/DT9900002337

- [103] CASALE, A. ; DE ROBERTIS, A. ; DE STEFANO, C. ; GIANGUZZA, A. ; PATANÈ, G. ; RIGANO, C. ; SAMMARTANO, S.: Thermodynamic parameters for the formation of glycine complexes with magnesium(II), calcium(II), lead(II), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) at different temperatures and ionic strengths, with particular reference to natural fluid conditions. In: *Thermochim. Acta* 255 (1995), S. 109–141. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02181-M](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(94)02181-M). – DOI 10.1016/0040-6031(94)02181-M
- [104] COLMAN-PORTER, C.A. ; MONK, C.B.: Dissociation constants of the alkaline-earth salts of some monocarboxylic acids. In: *J. Chem. Soc.* (1952), S. 4363–4368. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9520004363>. – DOI 10.1039/JR9520004363
- [105] DAVIES, C.W. ; WAIND, G.M.: The extent of dissociation of salts in water. Part XII. Calcium salts of some amino-acids and dipeptides. In: *J. Chem. Soc.* (1950), S. 1979–1983. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9500000301>. – DOI 10.1039/JR9500000301
- [106] HARDEL, M.: In: *Z. Physiol. Chem.* (1966), 224 S.
- [107] MAEDA, M. ; OKADA, K. ; ITO, K.: ^{14}N , ^{15}N , and ^{17}O NMR spectra of calcium(II)-amino acid complexes in aqueous solution. In: *J. Inorg. Biochem.* 41 (1991), S. 143–147. [http://dx.doi.org/10.1016/0162-0134\(91\)80007-5](http://dx.doi.org/10.1016/0162-0134(91)80007-5). – DOI 10.1016/0162-0134(91)80007-5
- [108] PAGE, M. G. ; CÖLFEN, H.: Improved Control of CaCO_3 Precipitation by Direct Carbon Dioxide Diffusion: Application in Mesocrystal Assembly. In: *Cryst. Growth Des.* 6 (2006), S. 1915–1920
- [109] KRALJ, D. ; BRECEVIC, L. ; NIELSEN, A.E.: Vaterite growth and dissolution in aqueous solution I. Kinetics of crystal growth. In: *J. Cryst. Growth* 104 (1990), S. 793–800. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90104-S](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(90)90104-S). – DOI 10.1016/0022-0248(90)90104-S
- [110] WACHI, S. ; JONES, A.G.: Effect of gas-liquid mass transfer on crystal size distribution during the batch precipitation of calcium carbonate. In: *Chem. Seng. Sci.* 46 (1991), S. 3289–3293. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)85030-2](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(91)85030-2). – DOI 10.1016/0009-2509(91)85030-2
- [111] AMJAD, Z.: In: *J. Coll. Int. Sci.* 123 (1988), 523 S.

- [112] NANCOLLAS, G. H. ; KAZMIERCZAK, T. F. ; E., Schuttringer: In: *Corrosion* 37 (1981), 76 S.
- [113] CÖLFEN, H.: In: *Macromol. Chem. Phys., Rapid Commun.* 22 (2001), 219 S.
- [114] CÖLFEN, H.: Bio-inspired mineralization using hydrophilic polymers. In: *Topics in current Chemistry* Bd. Biomineralization II: Mineralization using synthetic polyers and Templates. 2007, S. 1-77
- [115] KASPAROVA, P. ; ANTONIETTI, M. ; CÖLFEN, H.: Double hydrophilic block copolymers with switchable secondary structure as additives for crystallization control. In: *Coll. Surf. A* 205 (2004), S. 153-162
- [116] YU, S. H. ; CÖLFEN, H.: Bio-inspired crystal morphogenesis by hydrophilic polymers. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 2124-2147
- [117] SU, X. ; BELCHER, A. M. ; ZAREMBA, C. M. ; MORSE, D. E. ; STUCKY, G. D. ; HEUSER, A. H.: In: *Chem. Mater.* 14 (2002), 3106-3117 S.
- [118] WEISS, I. M. ; RENNER, C. ; STRIGL, M. W. ; FRITZ, M.: In: *Chem. Mater.* 14 (2002), 3252-3259 S.
- [119] RAZ, S. ; HAMILTON, P. C. ; WOLT, F. H. ; WEINER, S. ; ADDADI, L.: In: *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003), 480-486 S.
- [120] MOAD, G. ; RIZZARDO, E. ; THANG, S. H.: In: *Aust. J. Chem.* 58 (2005), 379 S.
- [121] MCCORMICK, C.L. ; LOWE, A.B.: Aqueous RAFT polymerization: recent developments in synthesis of functional water-soluble (co)polymers with controlled structures. In: *Acc Chem Res* 37 (2004), May, Nr. 5, 312-325. <http://dx.doi.org/10.1021/ar0302484>. – DOI 10.1021/ar0302484
- [122] GRÖGER, C. ; LUTZ, K. ; BRUNNER, E.: Biomolecular Self-assembly and its Relevance in Silica Biomineralization. In: *Cell. Biochen. Biophys.* 50 (2008), S. 23-39
- [123] GRÖGER, C. ; LUTZ, K. ; BRUNNER, E.: NMR studies of biomineralisation. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (2008)
- [124] MEULER, A. J. ; ELLISON, C. J. ; EVANS, C. M. ; HILLMYER, M. A. ; BATES, F. S.: Polydispersity-Driven Transition from the Orthorhombic Fddd Network to Lamellae in Poly(isoprene-b-styrene-b-ethylene oxide) Triblock Terpolymers. In: *Macromolecules* 40 (2007), S. 7072-7074

- [125] PILETSKA, E.V. ; GUERRREIRO, A.R. ; ROMERO-GUERRA, M. ; CHIANELLA, I. ; TURNER, A.P.F. ; PILETSKY, S.A.: Design of molecular imprinted polymers compatible with aqueous environment. In: *Anal. Chim. Acta* 607 (2008), S. 54–60
- [126] FELTON, G.A.V. ; GLASS, R.S. ; LICHTENBERGER, D.L. ; EVANS, D.H.: Iron-Only Hydrogenase Mimics. Thermodynamic Aspects of the Use of Electrochemistry to Evaluate Catalytic Efficiency for Hydrogen Generation. In: *Inorg. Chem.* 45 (2006), S. 9181–9184
- [127] BALZ, M. ; A., Therese H. ; LI, J. X. ; GUTMANN, J. S. ; KAPPL, M. ; NASDALA, L. ; HOFMEISTER, W. ; BUTT, H. J. ; TREMEL, W.: Crystallization of vaterite nanowires by the cooperative interaction of tailor-made nucleation surfaces and polyelectrolytes. In: *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005), S. 683–688
- [128] WOHLRAB, S ; PINNA, N. ; ANTONIETTI, M. ; CÖLFEN, H.: Polymer-induced alignment of DL-alanine nanocrystals to crystalline mesostructures. In: *Chemistry* 11 (2005), May, Nr. 10, 2903–2913. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200400420>. – DOI 10.1002/chem.200400420
- [129] ERIKSSON, R. ; MERTA, J. ; ROSENHOLM, J. B.: The calcite/water interface I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte. In: *J. Coll. Inter. Sci.* 313 (2007), S. 184–193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.034>. – DOI 10.1016/j.jcis.2007.04.034
- [130] ERIKSSON, R. ; MERTA, J. ; ROSENHOLM, J.B.: The calcite/water interface. II. Effect of added lattice ions on the charge properties and adsorption of sodium polyacrylate. In: *J. Coll. Int. Sci.* 326 (2008), S. 396–402
- [131] HUANG, Y. C. ; FOWKES, F. M. ; LLOYD, T. B. ; SANDERS, N. D.: Adsorption of calcium ions from calcium chloride solutions onto calcium carbonate particles. In: *Langmuir* 7 (1991), S. 1742–1748. <http://dx.doi.org/10.1021/la00056a028>. – DOI 10.1021/la00056a028
- [132] TRAVERS, C. ; MARINSKY, J. A.: The complexeng of Ca(II), Co(II), and Zn(II) by polymethacrylic and polyacrylic acid. In: *J. Poly. Sci. Poly. Symp.* 47 (1974), S. 285–297
- [133] DEVRIES, A.L. ; WOHLSCHLAG, D.E.: Freezing resistance in some Antarctic fishes. In: *Science* 163 (1969), S. 1073–1076

- [134] DEVRIES, A.L. ; KOMATSU, S.K. ; FEENEY, R.E.: Chemical and Physical Properties of Freezing Point-depressing Glycoproteins from Antarctic Fishes. In: *J. Biol. Chem.* 245 (1970), S. 2901–2908
- [135] JIA, Z. ; DAVIES, P.L.: Antifreeze proteins: an usual receptor-ligand interaction. In: *Trends Biochem. Sci.* 27 (2002), S. 101–106
- [136] TRECCANI, L. ; MANN, K. ; HEINEMANN, F. ; FRITZ, M.: Perlwapin, an Abalone Nacre Protein with Three Four-Disulfide Core (Whey Acidic Protein) Domains, Inhibits the Growth of Calcium Carbonate Crystals. In: *Biophys. J.* 91 (2006), S. 2601–2608
- [137] GUNTHORPE, M.E. ; SIKES, C.S. ; WHELLER, A.P.: Promotion and Inhibition of Calcium Carbonate Crystallization *In Vitro* by Matrix Protein From Blue Crab Exoskeleton. In: *Biol. Bull.* 179 (1990), S. 191–200
- [138] PRICE, P.A. ; LIM, J.E.: The Inhibition of Calcium Phosphate Precipitation by Fetuin Is Accompanied by the Formation of a Fetuin-Mineral Complex. In: *J. Biol. Chem.* 278 (2003), S. 22144–22152
- [139] HEISS, A. ; ECKERT, T. ; ARETZ, A. ; RICHERING, W. ; DORP, W. van ; SCHÄFER, C. ; JAHNEN-DECHENT, W.: Hierarchical Role of Fetuin-A and Acidic Serum Proteins in the Formation and Stabilization of Calcium Phosphate Particles. In: *J. Biol. Chem.* 283 (2008), S. 14815–14825
- [140] JAHNEN-DECHENT, W. ; SCHÄFER, C. ; KETTELER, M. ; MCKEE, M.D.: Mineral chaperones: a role for fetuin-A and osteopontin in the inhibition and regression of pathologic calcification. In: *J. Mol. Med.* 86 (2008), S. 379–389
- [141] HUANG, S.-C. ; NAKA, K. ; CHUJO, Y.: Effect of Molecular Weights of Poly(acrylic acid) on Crystallization of Calcium carbonate by Delayed Addition Methods. In: *Polym. J.* 40 (2008), S. 154
- [142] DUJARDIN, E. ; MANN, S.: Bio-inspired Materials Chemistry. In: *Adv. Mater.* 14 (2002), S. 775–788. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(20020605\)](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(20020605)). – DOI 10.1002/1521-4095(20020605)
- [143] ABOLINS-KROGIS, A.: In: *Acta Zool.* 39 (1958), 19 S.
- [144] BENZERARA, K. ; MENGUY, N. ; LÓPEZ-GARCÍA, P. ; YOON, T.-H. ; KAZMIER-CZAK, J. ; TYLISZCZAK, T. ; GUYOT, F. ; BROWN, G.W.: Nanoscale detection of

- organic signatures in carbonate microbialites. In: *PNAS* 103 (2006), S. 9440–9445. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0603255103>. – DOI 10.1073/pnas.0603255103
- [145] ZHONG, C. ; CHU, C.C.: Acid Polysaccharide-Induced Amorphous Calcium Carbonate (ACC) Films: Colloidal Nanoparticle Self-Organization Process. In: *Langmuir* Akzeptiert (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/la803541m>. – DOI 10.1021/la803541m
- [146] JÄGER, C. ; WELZEL, T. ; MEYER-ZAIKA, W. ; EPPLE, M.: A solid-state NMR investigation of the structure of nanocrystalline hydroxyapatite. In: *Mag. Res. Chem.* 44 (2006), S. 573–580. <http://dx.doi.org/10.1002/mrc.1774>. – DOI 10.1002/mrc.1774
- [147] BARZ, M. ; LOGES, N. ; GÖTZE, S. ; TREMEL, W. ; ZENTEL, R.: Glycopolymers in Calcium Carbonate Crystallization: Influence of stereochemistry on crystal structure and morphology. In: *Langmuir* (submitted)
- [148] ISTRATOV, V. ; KAUTZ, H. ; KIM, Y.-K. ; SCHUBERT, R. ; FREY, H.: Linear-dendritic nonionic poly(propylene oxide)-polyglycerol surfactants. In: *Tetrahedron* 59 (2003), S. 4017–4024
- [149] SUNDER, A. ; HANSELMANN, R. ; FREY, H. ; MULHAUPT, R.: Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. In: *Macromolecules* 32 (1999), Nr. 13, S. 4240–4246
- [150] SUNDER, A. ; MÜLHAUPT, R. ; HAAG, R. ; FREY, H.: Hyperbranched Polyether Polyols: A Modular Approach to Complex Polymer Architectures. In: *Adv. Mater.* 12 (2000), S. 235–239
- [151] KEWALRAMANI, S. ; KMETKO, J. ; DOMMETT, G. ; KIM, K. ; EVMENENKO, G. ; MO, H. ; DUTTA, P.: Pathways for oriented assembly of inorganic crystals at organic surfaces. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 5627–5630. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.116>. – DOI 10.1016/j.tsf.2006.12.116
- [152] BITTARELLO, E. ; MASSARO, F.R. ; RUBBO, M. ; COSTA, E. ; AQUILANO, D.: Witherite (BaCO₃) α -Quartz Epitaxial Nucleation and Growth: Experimental Findings and Theoretical Implications on Biomineralization. In: *Cryst. Growth Des.* 9 (2009), S. 971–977. <http://dx.doi.org/10.1021/cg800771q>. – DOI 10.1021/cg800771q

- [153] CHEC, A.G. ; CARTWRIGHT, J.H.E. ; WILLINGER, M.G.: The key role of the surface membrane in why gastropod nacre grows in towers. In: *PNAS* 106 (2009), S. 38–43. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0808796106>. – DOI 10.1073/pnas.0808796106
- [154] C.L., Freeman ; HERDING, J.H. ; DUFFY, D.M.: Simulations of calcite crystallization on self-assembled monolayers. In: *Langmuir* 24 (2008), S. 9607–9615. <http://dx.doi.org/10.1021/la800389g>. – DOI 10.1021/la800389g
- [155] YU, H. ; YU, J. ; LIU, S. ; MANN, S.: Template-free Hydrothermal Synthesis of CuO/Cu₂O Composite Hollow Microspheres. In: *Chem. Mater.* 19 (2007), S. 4327–4334
- [156] YU, S.-Y. ; ZHANG, H.-L. ; PENG, Z.-P. ; SUN, L.-N. ; SHI, W.-D.: Template-Free Fabrication of Hexagonal ZnO Microprism with an Interior Space. In: *Inorg. Chem.* 46 (2007), S. 8019–8023
- [157] LIU, B. ; ZENG, H.C.: Hollow ZnO Microspheres with Complex Nanobuilding Units. In: *Chem. Mater.* 19 (2007), S. 5824–5826. <http://dx.doi.org/10.1021/cm702121v>. – DOI 10.1021/cm702121v
- [158] PENG, S. ; SUN, S.: Synthesis and Characterization of Monodisperse Hollow Fe₃O₄ Nanoparticles. In: *Angew. Chem.* 119 (2007), S. 4233–4236. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200700677>. – DOI 10.1002/ange.200700677
- [159] GENG, J. ; LIU, B. ; XU, L. ; HU, F.-H. ; ZHU, J.-J.: Facile Route to Zn-Based II-VI Semiconductor Spheres, Hollow Spheres, and Core/Shell Nanocrystals and Their Optical Properties. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 10286–10293. <http://dx.doi.org/10.1021/la701299w>. – DOI 10.1021/la701299w
- [160] SUÁREZ, F.J. ; SEVILLA, M. ; ÁLVAREZ, S. ; VALDÉS-SOLÍS, T. ; FUERTES, A.B.: Synthesis of Highly Uniform Mesoporous Sub-Micrometric Capsules of Silicon Oxycarbide and Silica. In: *Chem. Mater.* 19 (2007), S. 3096–3098. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0707354>. – DOI 10.1021/cm0707354
- [161] SAKAI, T. ; KORENAGA, T. ; WASHIO, N. ; NISHIO, Y. ; MINAMI, S. ; EMA, T.: Synthesis of Enantiomerically Pure (R,R)- and (S,S)-1,2-Bis(pentafluorophenyl)ethane-1,2-diamine and Evaluation of the pK_a Value by Ab Initio Calculations. In: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 77 (2004), S. 1001–1008
- [162] XU, J. ; XUE, D.: Hydrothermal synthesis of lindgrenite with a hollow and prickly sphere-like architecture. In: *J. Solid State Chem.* 180

- (2007), S. 119–126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.030>. – DOI 10.1016/j.jssc.2006.09.030
- [163] KANG, E.-S. ; TAKAHASHI, M. ; TOKUDA, Y. ; YOKO, T.: Template-Free Magnesium Oxide Hollow Sphere Inclusion in Organic-Inorganic Hybrid Films via Sol-Gel Reaction. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 5220–5223. <http://dx.doi.org/10.1021/la060307x>. – DOI 10.1021/la060307x
- [164] BERTLING, J. ; BLÖMER, J. ; KÜMMEL, R.: Hollow Microspheres. In: *Chem. Eng. Technol.* 27 (2004), S. 829–837
- [165] KIRKENDALL, E.O. ; THOMASSEN, L. ; UPTHEGROVE, C.: Rates of Diffusion of Copper and Zinc in Alpha Brass. In: *Trans. Amer. Inst. Mining Engin.* 133 (1939), S. 186–203
- [166] KIRKENDALL, E.O.: Diffusion of Zinc in Alpha Brass. In: *Trans. Amer. Inst. Mining Engin.* 147 (1942), S. 104–110
- [167] GRAF, K. ; RIEGLER, H.: Molecular adhesion interactions between Langmuir monolayers and solid substrates. In: *Coll. Surf. A: Physicochem. Engineer. Aspects* 131 (1998), S. 215–224
- [168] ALBERSDÖRFER, A. ; SACKMANN, E.: Swelling behavior and viscoelasticity of ultrathin grafted hyaluronic acid films. In: *Eur. Phys. J. B* 10 (1999), S. 663–672
- [169] ACCELRY, Inc.: *Materials Studio*. 2007-2008. – 10188 Telesis Court, Suite 100, San Diego, CA 92121, USA
- [170] SUN, H.: COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications-Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. In: *J. Chem. Phys. B* 102 (1998), S. 7338–7364
- [171] STEWARD, J.J.P.: *MOPAC2008*. 2008. – Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA
- [172] RAPPÉ, A.K. ; GODDARD, W.A.: Charge equilibration for molecular dynamics simulations. In: *J. Phys. Chem.* 95 (1991), S. 3358–3363. <http://dx.doi.org/10.1021/j100161a070>. – DOI 10.1021/j100161a070