

Kontrollierte Fällung von amorphem Calciumcarbonat durch homogene Carbonatfreisetzung

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

vorgelegt von

Michael Faatz
geboren in Trier

Mainz 2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2002 bis Oktober 2005 unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. G. Wegner am Max-Planck-Institut für Polymerforschung durchgeführt.

Datum der mündlichen Prüfung:

07.12.2005

Häufig verwendete Abkürzungen und Symbole

Chemikalien

ACC	amorphes Calciumcarbonat
GCC	„ground calcium carbonate“
PAsp	Polyasparaginsäure
PCC	„precipitated calcium carbonate“
PEO	Polyethylenoxid
PEO-b-PHEE	Polyethylenoxid-Block-Poly[2-(2-hydroxyethyl)-ethylen
DHBC	doppelhydrophiles Blockcopolymer
DMC	Dimethylcarbonat
DEC	Diethylcarbonat
MMC	Monomethylcarbonat
MeOH	Methanol
PAA	Polyacrylsäure
PGlu	Polyglutaminsäure
PMAA	Polymethacrylsäure

Methoden

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
CP-NMR	kreuzpolarisierte NMR-Spektroskopie
DRIFT	spezielle Infrarot-Spektroskopie („Diffused Reflection Fourier Transformed Infrared“)
DSC	dynamische Differenz-Kalorimetrie
MAS-NMR	NMR-Spektroskopie gemessen unter Rotation der Probe am magischen Winkel von $54,7^\circ$
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
SEM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	thermogravimetrische Analyse
TGA-MS	thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit einem Massenspektrometer
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung
XRD	Röntgenstreuung

Symbole

α	Polarisierbarkeit
[A]	Konzentration einer Substanz A in mol/L
a_i	Aktivität des Ions i in mol/L
β	Heizrate in K/min
c_i	Konzentration einer Substanz i in mol/L
c_T	transversale Schallgeschwindigkeit in km/s
c_L	longitudinale Schallgeschwindigkeit in km/s
c_S	Sättigungskonzentration einer Substanz in mol/L
D	Diffusionskoeffizient in cm^2/s
γ^i	Aktivitätskoeffizient eines Ions i
E	Young's Modul in Pa
E_A	Aktivierungsenergie in kJ/mol
G	Kristallwachstumsrate
	Schermodul in Pa (Kapitel 6)

$g_1(\tau)$	Zeitautokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes
$g_2(\tau)$	Zeitautokorrelationsfunktion der Intensität
ΔG	Änderung der freien Enthalpie in kJ/mol
ΔH	Änderung der Enthalpie in kJ/mol
J	Keimbildungsrate
Gew. %	Gewichtsprozent
k_1, k_2, k_m	Geschwindigkeitskonstanten
K_{sp}	Löslichkeitsprodukt
M	molare Masse einer Substanz in g/mol
m_i	Masse der Substanz i in g
N	Partikelanzahl
$P(\theta)$	Formfaktor
q	Streuvektor in cm^{-1}
Q'	Wärmefluss in W/g
ν	Wellenzahl in cm^{-1}
ρ	Dichte einer Substanz in g/cm^3
σ	relative Übersättigung
R	universelle Gaskonstante (8,314 J/ mol K)
R_g	Trägheitsradius in nm
R_h	hydrodynamischer Radius in nm
S	Übersättigung ($1 - \sigma$)
$S(\theta)$	Strukturfaktor
ΔS	Änderung der Entropie in J/ mol K
T	Temperatur in K bzw. °C
$\Delta\omega$	Frequenzverschiebung in GHz
Ω	Übersättigung ausgedrückt durch Verhältnis des Ionenaktivitätsproduktes und des Löslichkeitsproduktes
dV_{Tr}, dV_{Pr}	Volumenänderung eines Tropfens/ Partikels in cm^3
V	Molvolumen einer Substanz in L/mol
Vol. %	Volumenprozent
x_A	Umsatzmenge der Substanz A in mol
z_i	Spezifische Ladung eines Ions

Inhaltsverzeichnis

HÄUFIG VERWENDETE ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....	I
--	---

INHALTSVERZEICHNIS	V
--------------------------	---

KAPITEL 1 – EINLEITUNG	1
------------------------------	---

1.1 BIOMINERALISATION	3
1.2 KONTROLLIERTE MINERALISATION	6
1.3 ZIELSETZUNG.....	8
1.4 LITERATUR	9

KAPITEL 2 – GRUNDLAGEN DER KRISTALLISATION.....	11
---	----

2.1 PHASEN DES CaCO_3	11
2.2 KEIMBILDUNG	16
2.3 KRISTALLWACHSTUM.....	25
2.4 SPINODALE ENTMISCHUNG VERSUS KLASSISCHE KEIMBILDUNG	32
2.5 SCHLUSSFOLGERUNG.....	33
2.6 LITERATUR	34

KAPITEL 3 – METHODEN ZU SYNTHESE VON CALCIUMCARBONAT	37
--	----

3.1 FÄLLUNG VON CALCIUMCARBONAT	38
3.2 KONTROLLIERTE FREISETZUNG VON CARBONAT – EIN NEUER WEG.....	44
3.3 KINETIK DER HYDROLYSE VON DIMETHYLCARBONAT	47
3.4 SCHLUSSFOLGERUNG.....	55
3.5 LITERATUR	56

KAPITEL 4 – SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON AMORPHEM CALCIUMCARBONAT	59
---	----

4.1 BILDUNG VON AMORPHEM CALCIUMCARBONAT	59
4.2 EINFLUSS VON TEMPERATUR UND HOMOGENISIERUNG BEI IN SITU FÄLLUNG	61
4.3 CHARAKTERISIERUNG DES SYNTHETISIERTEN ACC	64
4.3.1 Chemische Zusammensetzung	64
4.3.2 IR - und Ramanspektroskopie	68
4.3.3 Nachweis des amorphen Charakters durch Röntgenbeugung.....	75
4.3.4 Thermische Analyse.....	80
4.3.5 NMR-Spektroskopie.....	90
4.3.6 Brillouin-Spektroskopie.....	92
4.4 EINFLUSS VON DHBC.....	99
4.5 SCHLUSSFOLGERUNG.....	109
4.6 LITERATUR	111

KAPITEL 5 – KINETIK DES PARTIKELWACHSTUMS.....	115
5.1 VERSCHIEDENE STREUMETHODEN ZUR PARTIKELCHARAKTERISIERUNG.....	117
5.1.1 Statische Lichtstreuung	117
5.1.2 Dynamische Lichtstreuung.....	122
5.2 CaCO_3 -FÄLLUNG OHNE POLYMERZUSATZ.....	124
5.2.1 Beobachtungen zum Partikelwachstum mit SEM und Nephelometrie.....	124
5.2.2 Streuexperimente zur Wachstumskinetik	131
5.3 CaCO_3 -FÄLLUNG MIT POLYMERZUSÄTZEN.....	139
5.3.1 Stabilisierung mittels $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$	140
5.3.2 Stabilisierung mittels $\text{PEO}_{159}\text{PMAA}_8$	152
5.4 INTERPRETATION DER WACHSTUMSKINETIK	155
5.5 SCHLUSSFOLGERUNG.....	163
5.6 LITERATUR	164
KAPITEL 6 – ANWENDUNG VON CaCO_3	167
6.1 CaCO_3 ALS FÜLLSTOFF	167
6.2 ACC ALS FÜLLSTOFF IN POLYETHYLEN	170
6.3 KOMPARTISIERUNG VON NIEDERMOLEKULAREN VERBINDUNGEN.....	176
6.4 ACC-PRESSLING	181
6.5 SYNTHESE VON ACC IN GRÖßEREN MENGEN	183
6.6 SCHLUSSFOLGERUNG.....	185
6.7 LITERATUR	186
KAPITEL 7 – ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	187
KAPITEL 8 – EXPERIMENTELLER TEIL	191
8.1 ANALYSEMETHODEN UND GERÄTE.....	191
8.2 FÄLLUNGSVORSCHRIFTEN	192
8.3 PROBENVORBEREITUNG FÜR LICHT-STREUEXPERIMENTE	194
8.4 SYNTHESE VON HOCHMOLEKULAREM PE (PE-UHMW).....	194
8.5 BRILLOUIN-STREUUNG VON ACC	195
8.6 FÄLLUNG VON ACC IN GEGENWART VON FLUORESCEIN	196
KAPITEL 9 – ANHANG	197
BERECHNUNG DES CARBONATGLEICHGEWICHTS.....	197
VERÖFFENTLICHUNGEN.....	199

Meinen Eltern

Kapitel 1 – Einleitung

Im Alltag kommt man in verschiedenen Bereichen mit Calciumcarbonat in Kontakt. Lästig ist das Auftreten von Carbonat bei Reinigungsvorgängen, bei denen carbonathaltiges, so genanntes hartes Wasser erhitzt wird. Bei diesem hydrothermalen Prozess kommt es zur Abscheidung von Kalk (CaCO_3) auf der Oberfläche des Heizelements, wodurch die Wärmeübertragung verschlechtert wird, und auch an anderen Stellen, mit denen das Brauchwasser in Kontakt kommt, wird die Abscheidung von Kalk induziert. In Spülmaschinen zeigt sich dies durch Kalkränder auf den Gläsern, in der Waschmaschine verliert die Wäsche an Farbbrillanz und die Faseroberfläche wird rau. Entgegenwirken lässt sich diesem Effekt durch die Verwendung von Waschmittelzusätzen, die den Abscheidungsprozess verzögern und bei der Wäsche die Faser schützen. Nicht nur im häuslichen, sondern auch im industriellen Umfeld muss dieser Effekt berücksichtigt werden, wenn z.B. normales Flusswasser in Kühlsystemen eingesetzt wird. Im Fall der Trinkwassergewinnung aus Meerwasser verhindern Zusätze die Bildung einer betonähnlichen Kruste aus Calcit. Der am Ende auftretende feine Niederschlag von Calcit ist einfacher aus dem System zu entfernen.¹

Im Laufe der Evolution haben Tiere und Pflanzen Strategien entwickelt, die die Abscheidung von Calciumcarbonat gezielt bezüglich Phase und Form beeinflussen. Von Fall zu Fall erfüllt dabei Calciumcarbonat allein oder in Zusammenhang mit anderen Verbindungen verschiedene Aufgaben, die sich von einem CaCO_3 -Speicher über ein Skelett bis hin zu einem Abwehrmechanismus erstrecken können. Muscheln setzen zum Beispiel einen Abwehrmechanismus gegen Parasiten ein, der darin besteht, dass Eindringlinge durch gezielte Abscheidung von Aragonit isoliert werden und so der Muschel nicht mehr schaden können. Die auf diese Weise entstehenden Perlen werden von Menschen schon seit langer Zeit als Schmuck verwendet.² Häufig erweist sich die Zuordnung der Funktion und die Identifikation des Bildungsmechanismus als sehr komplex. Seit geraumer Zeit setzt man sich mit dieser Thematik auf dem Feld der Biomineralisation auseinander.³ Die Biomimetik versucht, die so gewonnen Informationen in die Entwicklung neuer funktioneller Materialien umzusetzen.⁴

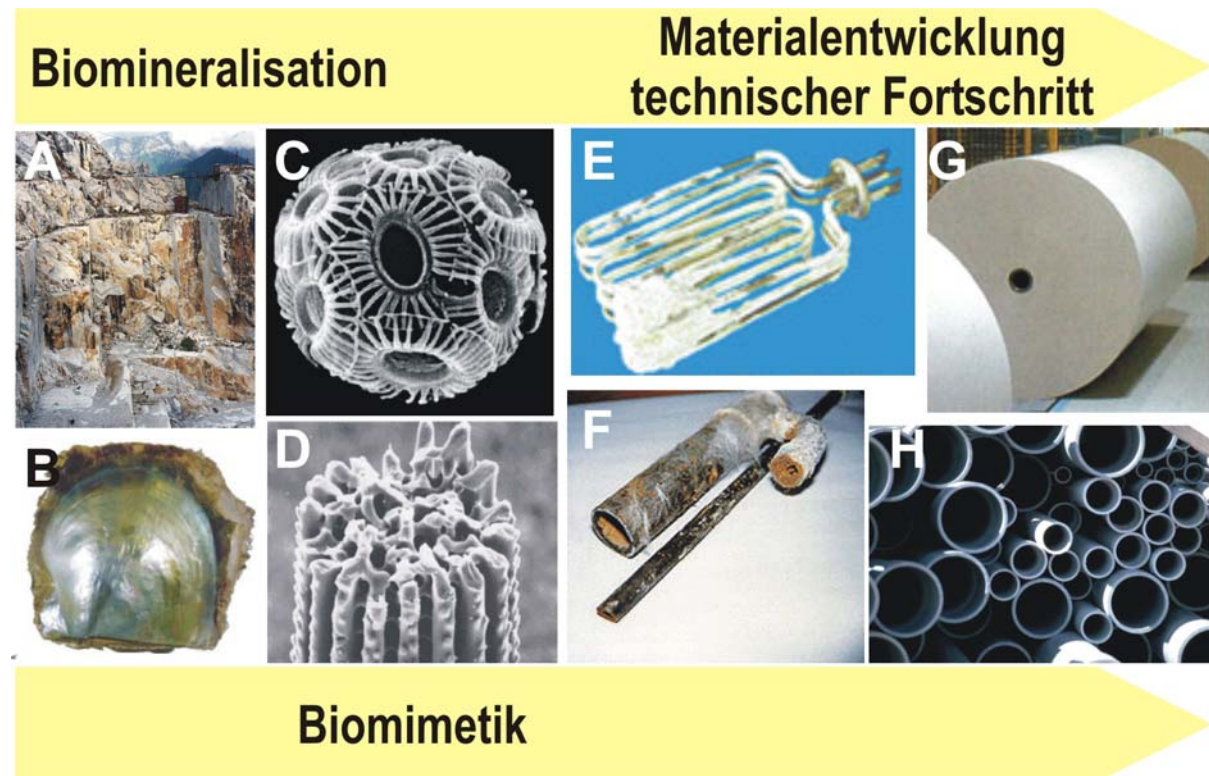


Abbildung 1.1 - Vorkommen bzw. Verwendung von Calciumcarbonat: (A) Große Mengen an Calciumcarbonat kommen als Gestein vor, z.B. Marmor aus Carrara. Maritime Organismen haben sich bezüglich der kontrollierten Mineralisation spezialisiert: (B) Schale der Austernmuschel⁶, (C) Coccolith⁷ und (D) denaturierter Stachel des Seeigels⁸. (E) Im Alltag kann die Abscheidung von Kalk in der Spülmaschine zu Problemen führen, wenn nicht entsprechende Additive verwendet werden, die dem entgegenwirken. Das gleiche Phänomen auf einer größeren Zeitskala wird bei Frischwasserleitungen beobachtet (F).⁹ Die positiven Eigenschaften macht man sich bei der Papierherstellung (G) und bei der Fabrikation von PVC-Rohren (H) zu Nutze, wodurch eine Verbesserung der Produkteigenschaften erzielt wird.

Neben den großen Mengen, die durch lebende Meeresorganismen akkumuliert werden, existieren große, geologische Vorkommen von Calciumcarbonat in Form von Marmor, Kalkstein und Kreide. Bei Marmor handelt es sich um ein metamorphes Gestein, das durch die Einwirkung von Druck und Wärme auf Kalkstein in Gegenwart anderer Gesteine entstanden ist und mindestens 50 Vol.% Calcit enthält.⁵ Diese großen Vorkommen und die positiven Eigenschaften von Calciumcarbonat haben zu einer vielseitigen Verwendung in der Industrie geführt. Es ist nicht toxisch und ist relativ einfach und effektiv zu reinigen. In der Industrie sind drei Branchen zu nennen, die natürliches oder gereinigtes, sowie chemisch modifiziertes Calciumcarbonat in sehr großen Mengen einsetzen. Die weltweite Umsatzmenge von Calciumcarbonat belief sich im Jahre 2004 auf 64 Mt.^{10,11} Dazu trägt die Papierindustrie bei, die durch die Verwendung von Calciumcarbonat eine höhere Opazität und längere Haltbarkeit des Papiers neben verarbeitungstechnischen Verbesserungen erzielt.¹² Die Baustoffindustrie verwendet Kalkstein in großen Mengen als Zementzusatz, um dessen

Materialeigenschaften positiv zu beeinflussen.^{13,14} Zur dritten Branche zählt die kunststoffverarbeitende Industrie, die Calciumcarbonat in verschiedenen Formen und Größen einsetzt, gegebenenfalls die Oberfläche chemisch modifiziert. In diesem Bereich kommt Calciumcarbonat als Füllstoff zur Anwendung, wobei zwischen passiver und aktiver Funktion unterschieden wird. Zur passiven zählt die Aufgabe, den Anteil teurer Kunststoffe bei gleicher Produktqualität zu reduzieren.¹⁵ Als aktiver Füllstoff soll Calciumcarbonat Produkteigenschaften wie Zugfestigkeit, Kerbschlagfestigkeit, Abriebfestigkeit, usw. verbessern.¹⁶ Durch Verwendung von feinkörnigem CaCO_3 kann z.B. die Schlagfestigkeit von PVC erhöht werden.¹⁵

In Abbildung 1.1 sind typische Beispiele aus den verschiedenen Gebieten aufgeführt, in denen Calciumcarbonat auftritt oder gezielt verwendet wird. In fast allen Bereichen stellt sich die Frage, auf welche Weise die Bildung von Calciumcarbonat zu Stande kommt, wie Einfluss auf die Entstehung der Phase und deren Form genommen werden kann und ob diese Erkenntnis von industriellem Nutzen ist. Von Calciumcarbonat sind insgesamt fünf kristalline Phasen und eine amorphe Form bekannt, deren Entstehung von den Umgebungsbedingungen abhängig ist.

1.1 Biomineralisation

Verschiedene Organismen haben Strategien entwickelt, um die Abscheidung von Calciumcarbonat zu beeinflussen. Mineralisationskontrolle par Excellence zeigt sich am Beispiel des Seeigels, bei dem der Stachel aus CaCO_3 zusammen mit einer organischen Matrix gebildet wird. Röntgenstreuexperimente zeigten, dass jeder Stachel ein Calciteinkristall ist. In Abbildung 1.1 D ist ein denaturierter d.h. von Protein befreiter Stachel dargestellt.⁸ Nähere Untersuchungen haben gezeigt, dass das Wachstum des Stachels nicht über eine direkte Bildung von Calcit, sondern über die instabilste Form, das amorphe Calciumcarbonat, verläuft.¹⁷ Beim Bildungsprozess spielt die organische Matrix, die aus über 45 Proteinen besteht, eine entscheidende Rolle. In-vitro Experimente zeigten, dass die extrahierten Proteine nur in Gegenwart von Magnesiumionen, die in Meerwasser neben Calciumionen gelöst vorliegen, die Fähigkeit besitzen, amorphes Calciumcarbonat kurzzeitig zu stabilisieren. Ohne Magnesiumionen wird in dieser organischen Matrix die Bildung von Calcit beobachtet.¹⁸ Ein ähnlicher Verlauf wird beim Wachstum der Muscheln *Mercenaria mercenaria* und *Crassostrea gigas* im Larvenstadium beobachtet. Im Frühstadium wird in beiden Fällen eine zweischichtige Struktur ausgebildet, wobei die innere Struktur aus

regelmäßig angeordneten Prismen besteht, und die äußere, dicke Schicht eine grobkörnige Struktur aufweist. In den ersten Tagen wird die Umwandlung von einer amorphen Zusammensetzung zu Aragonit beobachtet. Im ausgewachsenen Stadium besteht die Schale der *Mercenaria* Muschel aus Aragonit, die Schale der *Crassostrea* Muschel hingegen hat sich in Calcit umgewandelt.¹⁹

Einige Muschelschalen bestehen auch aus beiden Polymorphen, wobei die prismatische Schicht aus Calcit und die innere Schicht, auch Perlmutter genannt, aus Aragonitplatten besteht. Abbildung 1.2 a) zeigt die Bruchfläche der Schale der Muschel *Mytilus californianus*. Perlmutter besteht aus einer geschichteten Struktur aus Aragonitplatten und einer organischen Matrix. Die organische Matrix setzt sich zusammen aus sauren Makromolekülen, einer Proteinschicht ähnlich dem Seidenfibroin und β -Chitin Fibrillen (vgl. Abbildung 1.2 b).⁸ Die regelmäßige Anordnung der Aragonitplatten ist für den Perlmutterglanz (vgl. Abbildung 1.1 b) verantwortlich, der in seiner Schönheit im Fall der Perlenbildung durch die sphärische Anordnung der Aragonitkristalle gesteigert wird.

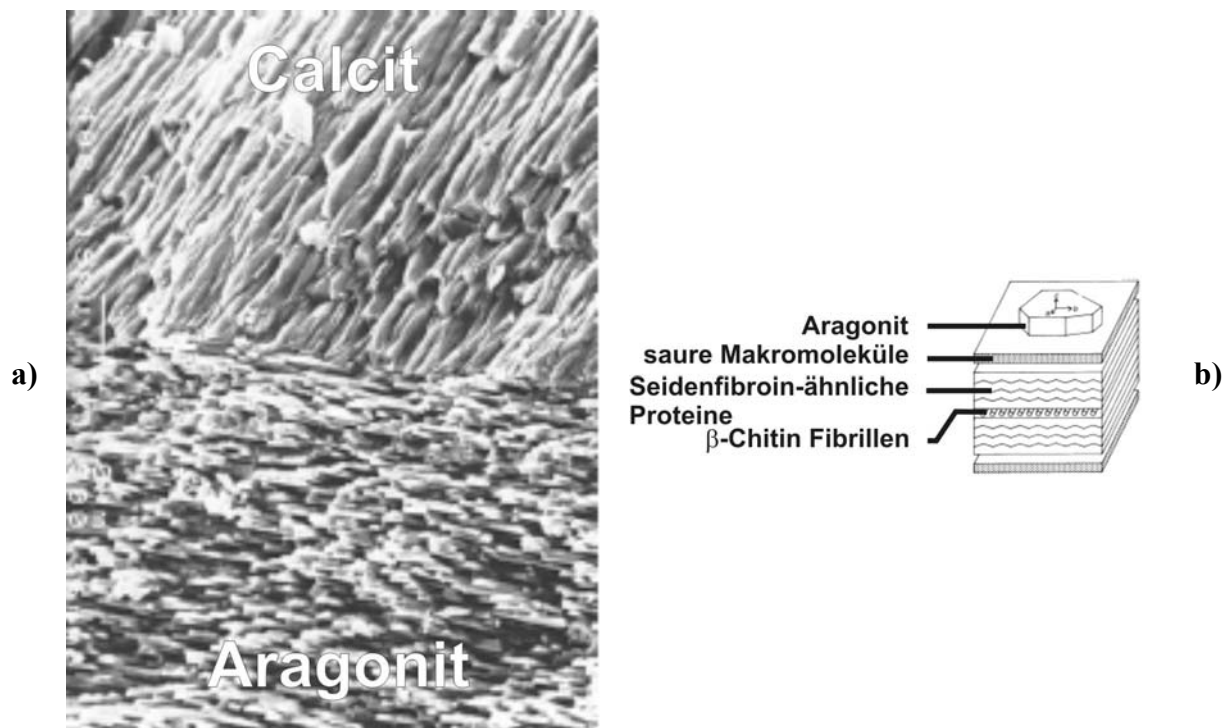


Abbildung 1.2 - a) Querschnitt der Muschel *Mytilus californianus* unter dem Elektronenmikroskop. Die obere Schicht besteht aus Calcit und die untere aus Aragonit (Perlmutter). b) Die Perlmuttertschicht besteht aus einer organischen Matrix auf der Wachstum von Aragonit induziert und kontrolliert wird.

Im Fall der *Abalone* Seeschnecke konnte für die Bildung der Aragonitkristalle im Gehäuse ein sukzessiver Keimbildungsmechanismus nachgewiesen werden, der durch Proteine gesteuert wird. Die Proteine wechselwirken selektiv mit der (001) Fläche, wodurch das Wachstum in diese Richtung gehemmt wird, welches zu einer Säule führen würde. Stattdessen kann das Wachstum in die übrigen Richtungen bevorzugt ablaufen, wodurch sich eine plattenförmige Morphologie ausbildet.²⁰ Dieses Modell liefert jedoch nur eine Erklärung für die beobachtete Morphologie. Der genaue Ablauf bleibt unklar.

Auf dem gleichen Prinzip der induzierten und kontrollierten Kristallisation beruht die Bildung der Coccolithophoren, bei denen es sich um kalkhaltige Algen handelt, die zur Gruppe des Planktons gehören (vgl. Abbildung 1.1c)). Diese Algen sind von einem Panzer umgeben, der aus einer kugelförmigen Anordnung von Schalen (Coccolithe) mit ungewöhnlichen Calcitstrukturen besteht. Die Kristallisation wird durch ein Polysaccharid induziert, das D-Glucuronsäure-, meso-Weinsäure- und Glyoxylsäureeinheiten enthält. Durch das zahlreiche Vorkommen dieser Organismen in den Ozeanen spielen sie eine bedeutende Rolle im CO₂-Kreislauf der Ozeane. Aufgrund der Photosynthese, bei der CO₂ verbraucht wird, und der Abscheidung von CaCO₃, für die stöchiometrisch zwei Hydrogencarbonatmoleküle benötigt werden und mit der Freisetzung von CO₂ einhergehen, stellen Coccolithe einen bedeutenden CO₂-Puffer dar.^{21,22}

Amorphes Calciumcarbonat scheint jedoch nicht nur eine Rolle als Zwischenprodukt in der Kalkabscheidung einzelner Organismen zu spielen. Einige Organismen haben Strategien entwickelt, mit denen die instabilste Form von CaCO₃ für längere Zeit stabilisiert werden kann. Im Fall von Schalentieren konnte amorphes Calciumcarbonat nachgewiesen werden, dessen Funktion wahrscheinlich in der temporäre Speicherung von CaCO₃ liegt, da es durch seine hohe Löslichkeit besser mobilisiert werden kann.²³ Ebenso wird die Bildung von stabilem amorphem Calciumcarbonat bei Seescheiden (Ascidien) beobachtet, das in Form von antennenartigen Gebilden zur Stabilität des Gewebes beiträgt.²⁴

In all diesen Fällen tragen unter anderem Proteine zur gezielten Abscheidung von CaCO₃ bei. Diese Proteine zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Asparaginsäure- und Glutaminsäuregruppen aus und werden deshalb gerne auch als saure Makromoleküle bezeichnet.^{25,26} Aufgrund der komplexen Reaktionsbedingungen existieren nur wenige Vermutungen über die Funktionsweise der Proteine. Detaillierte Informationen über den kinetischen Ablauf und die Rolle des amorphen Calciumcarbonats existieren nicht. Dass amorphes Calciumcarbonat eine Rolle spielen kann, zeigen die Fälle, in denen durch die Umgebungsbedingungen kurz- oder langfristige Stabilisation erreicht werden kann.

1.2 Kontrollierte Mineralisation

Eine allen bekannte Kontrolle der Bildung von Calciumcarbonat läuft beim Wäschewaschen ab. Das Waschmittel enthält neben Tensiden und Enzymen Zusätze, die die Bildung von Calciumcarbonat und anderen schwerlöslichen Erdalkalisalzen unterbinden sollen. Vor 1990 wurde die Kalkbildung durch Zusatz von Pentanatriumtriphosphat unterbunden. Durch Bildung von wasserlöslichen Calciumphosphatkomplexen wurde die freie Calciumionenkonzentration erniedrigt, so dass die Bildung von CaCO_3 an den Heizelementen der Waschmaschine oder auf der Textilfaser ausblieb. Diese effektive Methode der Inhibierung der Carbonatfällung führte jedoch zur Überdüngung der Gewässer (Eutrophierung). Seit 1990 sind die Phosphatzusätze komplett durch Zeolithe ersetzt worden. Zum Einsatz kommt der Zeolith A, bei dem es sich um ein Natrium-Aluminim-Silikat handelt, dessen Kristallstruktur durch die Anordnung der SiO_4 -Tetraeder bzw. AlO_4 -Tetraeder eine poröse Struktur aufweist. Zum Ladungsausgleich befinden sich die Natriumionen in den Poren dieser Struktur und können bevorzugt durch zweiwertige Calciumionen ersetzt werden, wodurch die Calciumionenkonzentration in der Waschlauge erniedrigt wird. Unterstützt wird die Wirkung der Silikate durch Natriumcitrat und Polycarboxylate, die mit Calciumionen Komplexe bilden können.^{27,28} Neben der Erniedrigung der Calciumionenkonzentration durch Komplexbildung bewirken die Polycarboxylate eine Inhibierung des Kristallwachstums durch Adsorption auf der Kristalloberfläche.²⁹ Durch Röntgenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass eine ausreichende Menge des Polycarbonats zur Stabilisierung von sphärischen, amorphen Nanopartikeln mit einem Durchmesser unter 100 nm führt. Inwieweit die gewählte Fällungsmethode den Bildungsprozess beeinflusst bzw. welchem Bildungsmechanismus diese Partikel unterliegen, konnte jedoch nicht geklärt werden.³⁰

In Anlehnung an die komplexen Vorgänge im Bereich der Biomineralisation sind in der Vergangenheit Modellsysteme entwickelt worden, bei denen die CaCO_3 -Bildung durch Langmuir Monoschichten³³⁻³⁵, selbstorganisierende Monoschichten³⁶⁻³⁸ und Polymere³⁹⁻⁴¹ beeinflusst werden. Im Bereich polymerer Zusätze weisen doppelhydrophile Blockcopolymere (DHBC) einen großen Einfluss auf die gebildete Morphologie von Calcit auf. Diese Polymere zeichnen sich durch einen wasserlöslichen nichtionischen Block und einen ionischen Block aus, dessen Ladung durch Carboxylat-, Phosphonat- oder Phosphatgruppe definiert wird.^{31,32,42-44}

Änderung der Kristallmorphologie

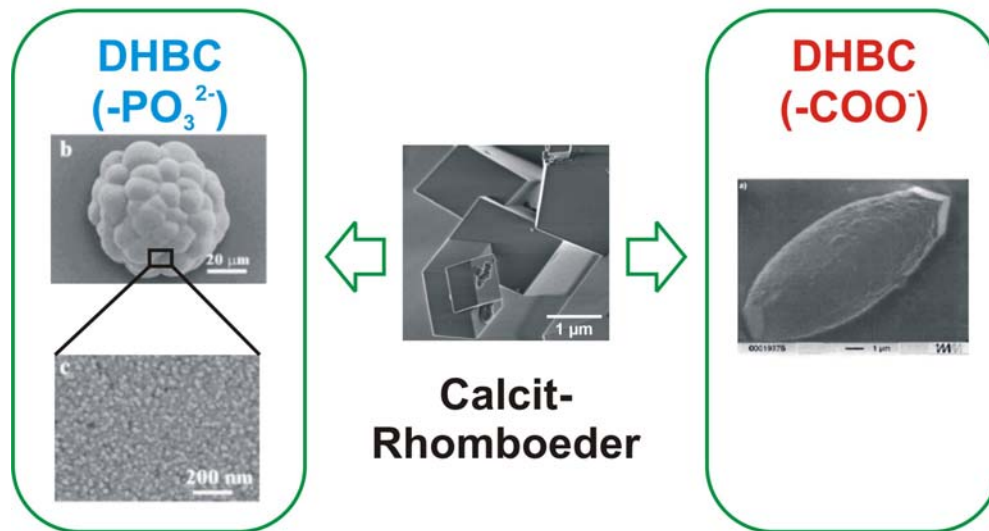


Abbildung 1.3 - Durch funktionalisierte doppelhydrophile Blockcopolymere (DHBC) kann gezielt die Morphologie des Calcitkristalls beeinflusst werden. Ohne Additive wird Calcit in einer rhomboedrischen Geometrie erhalten. Durch DHBCs ($-\text{COO}^-$), die Carboxylatgruppen enthalten, wird ein elongierter Rhomboeder erhalten.³¹ Bei phosphonatisierten DHBCs ($-\text{PO}_3^{2-}$) entstehen sphärische Aggregate, die eine relativ glatte Oberfläche aufweisen (siehe Ausschnittsvergrößerung).³²

Durch die funktionalisierten DHBCs kann die Kristallmorphologie von Calcit gezielt verändert werden. Ohne Einsatz von Additiven führt die Fällung von CaCO_3 in der Regel zu Rhomboedern aus Calcit. Phosphonatisierte doppelhydrophile Blockcopolymere beeinflussen die Morphologie des entstehenden Produkts dahingehend, dass sphärische Aggregate mit einer relativ glatten Oberfläche entstehen.³² Die Gegenwart von DHBCs mit einer Carboxylatgruppe führt hingegen zur Bildung von elongierten Rhomboedern (vgl. Abbildung 1.3). Für diesen Fall wird angenommen, dass die Polymethacrylsäureeinheiten bevorzugt mit den (001) Flächen wechselwirken und so das Kristallwachstum verzögern. Die nicht mit der Kristalloberfläche interagierenden Polyethylenoxideinheiten ragen in die Lösung hinein und verhindern die Aggregation der wachsenden Kristalle.³¹ Für ein ähnliches Blockcopolymer hat Ballauff SAXS-Messungen von in situ gebildetem CaCO_3 durchgeführt. Das Blockcopolymer zeigt jedoch keinen Einfluss auf die Größe und Zahl der gebildeten amorphen Nanopartikel, die Aggregation dieser Teilchen wird jedoch verlangsamt.⁴⁵

Für das anschließende Wachstum kristalliner Produkte schlagen Cölfen und Antonietti einen Mechanismus für die Bildung nicht-sphärischer Kristalle vor. In diesem Modell wird angenommen, dass die zugesetzten Polymere die Kristalle ab einer bestimmten Größe stabilisieren können, gefolgt von einer Selbstorganisation der mit Polymer bedeckten

Kristallite, die zu „Mesokristallen“ führt.^{46,47} Dieses Modell liefert zwar Erklärungen für den Einschluss von Fremdstoffen im Kristall und das Auftreten von rauen Oberflächenstrukturen. Die Ursache für die kristallographisch einheitliche Anordnung der Kristallite zu einem großen Kristall wird jedoch nicht geklärt. Aufgrund der Beschichtung durch DHBCs oder andere Polyelektrolyte müssten sterische Effekte bzw. Ladungseffekte eigentlich zu einer Abstoßung der Teilchen führen. Die Rolle von instabilen Zwischenstufen bleibt bei diesem Modell unberücksichtigt. Das gleiche Problem weisen die klassischen Keimbildungs- und Wachstumsmodelle auf, die auf das Modell von Burton, Frank und Cabrera zurückgehen. Zur Beschreibung der Wachstumskinetik von Einkristallen wird bei diesem Modell von einem wachstumsfähigen Kristallit ausgegangen.⁴⁸ Instabile Vorstufen und deren Entstehung werden durch dieses Modell nicht berücksichtigt.

1.3 Zielsetzung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Rolle des amorphen Calciumcarbonats im Fällungsprozess mit und ohne Zusatz von ausgewählten doppelhydrophilen Blockcopolymeren. Im Unterschied zu den Arbeiten von Ballauff⁴⁵ und Rieger³⁰, die durch sehr schnelles Mischen von Natriumcarbonat mit Calciumchlorid eine hohe Übersättigung erreichen, die spontan zur Bildung von amorphem Calciumcarbonat führt, besteht ein Ziel dieser Arbeit darin, eine Methode zu entwickeln, die diese Bedingungen homogen in Lösung erreicht. In Kapitel 2 werden zunächst CaCO_3 mit seinen verschiedenen kristallinen Phasen und der amorphen Form vorgestellt und es wird auf die bekannten Fällungsmethoden eingegangen. Kapitel 3 setzt sich zunächst mit den Synthesewegen, die zu unterschiedlichen CaCO_3 -Phasen führen, auseinander und stellt die neuentwickelte Methode zur homogenen Generierung von Carbonat in Lösung vor. Die Kinetik der basischen Hydrolyse von Dimethylcarbonat, die zur Freisetzung von Carbonat führt, wird mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie untersucht. Gegenstand von Kapitel 4 ist die detaillierte Charakterisierung des auf diesem Wege gewonnenen und isolierten amorphen Calciumcarbonats. Mittels Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung wird in Kapitel 5 die Bildungskinetik dieser amorphen Partikel in und ohne Gegenwart von Blockcopolymeren untersucht. Kapitel 6 demonstriert einige Anwendungsbeispiele sphärischer amorpher Partikel u.a. im Bereich von Polymerfüllstoffen am Beispiel von hochmolekularem Polyethylen.

1.4 Literatur

- (1) http://corporate.basf.com/basfcorp/img/stories/wipo/meerwasser/meerwasser_d.pdf.
- (2) Falbe, J.; Regitz, M., Eds. *Römpp - Lexikon der Chemie*, 10. Auflage.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1998; Vol. Band 4, 3193-3194.
- (3) Mann, S. *Biom mineralization - Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2001.
- (4) Reis, R. L.; Weiner, S., Eds. *Learning from Nature How to Design New Implantable Biomaterials: From Biom mineralization Fundamentals to Biomimetic Materials and Processing Routes*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2004; Vol. 171, 89-103.
- (5) Falbe, J.; Regitz, M., Eds. *Römpp - Lexikon der Chemie*, 10. Auflage.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1998; Vol. Band 4, 2537.
- (6) http://shell.kwansei.ac.jp/~shell/pic_book/data02/pearl.html.
- (7) Young, J. R.; Davis, S. A.; Bown, P. R.; Mann, S. *J. Struct. Biol.* **1999**, 126, 195-215.
- (8) Weiner, S.; Addadi, L. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 689-702.
- (9) <http://www.hga.honeywell.de/news/fachbeitraege/grafik/kalkablagerung.jpg>.
- (10) Roskill Information Services. *Precipitated Calcium Carbonate*; 2005; <http://www.roskill.com/reports/prePublication/prepubprecipitated>
- (11) Roskill Information Services. *Ground Calcium Carbonate*; 2004; <http://www.roskill.com/reports/ground>
- (12) Naydowski, C.; Hess, P.; Strauch, D.; Kuhlmann, R.; Rohleder, J. In *Calcium Carbonat - Von der Kreidezeit ins 21. Jahrhundert*; Tegethoff, F. W., Ed.; Birkhäuser Verlag: Basel, 2001; 197-302.
- (13) Vuk, T.; Tinta, V.; Gabrovsek, R.; Kaucic, V. *Cem. Concr. Res.* **2001**, 31, 135-139.
- (14) Tsivilis, S.; Tsantilas, J.; Kakali, G.; Chaniotakis, E.; Sakellariou, A. *Cem. Concr. Res.* **2003**, 33, 1465-1471.
- (15) Briggs, C. C. In *Plastics Additives*, 1. Auflage.; Pritchard, G., Ed.; Chapman & Hall: London, 1998; 148-152.
- (16) Elias, H.-G. In *Makromoleküle*, 5. Auflage.; Hüthig & Wepf Verlag: Basel, 1992; Vol. 2, 345-350.
- (17) Beniash, E.; Aizenberg, J.; Addadi, L.; Weiner, S. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. B-Biol. Sci.* **1997**, 264, 461-465.
- (18) Raz, S.; Hamilton, P. C.; Wilt, F. H.; Weiner, S.; Addadi, L. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 480-486.
- (19) Weiss, I. M.; Tuross, N.; Addadi, L.; Weiner, S. *J. Exp. Zool.* **2002**, 293, 478-491.
- (20) Lin, A.; Meyers, M. A. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **2005**, 390, 27-41.
- (21) Marsh, M. E. In *Biom mineralization*, 2. Auflage.; Bäuerlein, E., Ed.; VCH-Verlag: Weinheim, 2004; 199-242.
- (22) Bäuerlein, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 614-641.
- (23) Raz, S.; Testeniere, O.; Hecker, A.; Weiner, S.; Luquet, G. *Biol. Bull.* **2002**, 203, 269-274.
- (24) Aizenberg, J.; Lambert, G.; Weiner, S.; Addadi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 32-39.
- (25) Sarashina, I.; Endo, K. *Am. Miner.* **1998**, 83, 1510-1515.
- (26) Gotliv, B.-A.; Kessler, N.; Sumerel, J. L.; Morse, D. E.; Tuross, N.; Addadi, L.; Weiner, S. *Chembiochem* **2005**, 6, 304-314.
- (27) Glathe, S.; Schermer, D. *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 336-346.
- (28) Falbe, J.; Regitz, M., Eds. *Römpp - Lexikon der Chemie*, 10. Auflage.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1999; Vol. Band 6, 4924-4928.

- (29) Rieger, J.; Hädicke, E.; Rau, I. U.; Boeckh, D. *Tenside Surfactants Deterg.* **1997**, *34*, 430-435.
- (30) Rieger, J.; Thieme, J.; Schmidt, C. *Langmuir* **2000**, *16*, 8300-8305.
- (31) Marentette, J. M.; Norwig, J.; Stockelmann, E.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 647-651.
- (32) Wang, T. X.; Rother, G.; Cölfen, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1619-1629.
- (33) Berman, A.; Ahn, D. J.; Lio, A.; Salmeron, M.; Reichert, A.; Charych, D. *Science* **1995**, *269*, 515-518.
- (34) Mann, S.; Heywood, B. R.; Rajam, S.; Birchall, J. D. *Nature* **1988**, *334*, 692-695.
- (35) Litvin, A. L.; Valiyaveetil, S.; Kaplan, D. L.; Mann, S. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 124-127.
- (36) Küther, J.; Seshadri, R.; Tremel, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3044-3047.
- (37) Aizenberg, J. *Journal of Crystall Growth* **2000**, *211*, 143-148.
- (38) Lu, C. H.; Qi, L. M.; Ma, J. M.; Cheng, H. M.; Zhang, M. F.; Cao, W. X. *Langmuir* **2004**, *20*, 7378-7380.
- (39) Roque, J.; Molera, J.; Vendrell-Saz, M.; Salvado, N. *J. Cryst. Growth* **2004**, *262*, 543-553.
- (40) Yu, Y. G.; Lei, M.; Cheng, B.; Zhao, X. J. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 681-689.
- (41) Cheng, B.; Lei, M.; Yu, J. G.; Zhao, X. J. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1565-1570.
- (42) Cölfen, H.; Antonietti, M. *Langmuir* **1998**, *14*, 582-589.
- (43) Yu, S. H.; Cölfen, H.; Hartmann, J.; Antonietti, M. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 541-545.
- (44) Penczek, S.; Pretula, J.; Kaluzynski, K. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 547-551.
- (45) Bolze, J.; Pontoni, D.; Ballauff, M.; Narayanan, T.; Cölfen, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *277*, 84-94.
- (46) Wang, T.; Cölfen, H.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3246-3247.
- (47) Cölfen, H.; Antonietti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576-5591.
- (48) Burton, W. K.; Cabrera, N.; Frank, F. C. *Philos. Trans. R. Soc. Ser. A* **1951**, *243*, 299-358.

Kapitel 2 – Grundlagen der Kristallisation

Kristallisation ist nicht nur ein wichtiger Prozess in der Biomineralisation, wo die gezielte Ausfällung eines Elektrolyten entscheidend ist, sondern ist eine der wichtigsten Reinigungsoperationen der chemischen Technik. Durch geschickte Manipulation einiger Prozessparameter kann Einfluss auf die Phase, Morphologie und Korngröße des hergestellten Produktes genommen werden. Nicht zuletzt wegen der Komplexität der Vorgänge ist das Interesse an der Kristallisation im Bereich der Biomineralisation erst in neuerer Zeit aufgekommen. Schon früh erkannte man, dass gewisse Faktoren wie z.B. die Temperatur eine bestimmte Rolle in der Bildung einzelner Phasen einer Verbindung spielen. Im Laufe der Zeit hat sich eine Modellvorstellung für den Mechanismus der Kristallisation entwickelt. Im Prinzip werden zwei Prozesse unterschieden: Die Keimbildung und das Kristallwachstum. Zur Beschreibung der beobachteten Wachstumsraten und Kristallmorphologien sind spezielle Modelle entwickelt worden, die Aussagen zum Verlauf des Kristallwachstums oder der Keimbildung treffen.^{1,2}

2.1 *Phasen des CaCO_3*

Calciumcarbonat gehört zu den Mineralien, die am häufigsten in der Natur anzutreffen sind. Am häufigsten wird es als Calcit oder Aragonit angetroffen. Vaterit ist selten und tritt in der Regel als instabile Phase in Erscheinung, die sich durch Erhitzen auf 457°C in einer Festkörperreaktion in Calcit umwandelt.³ In Lösung erfolgt diese Umwandlung bereits bei Raumtemperatur.⁴ Diese drei Phasen unterscheiden sich nicht in der Zusammensetzung, sondern nur in ihrer Kristallstruktur. Die thermodynamisch stabilste Phase Calcit kristallisiert in einem trigonalen Gitter. Das Calciumion wird in einer leicht deformierten Oktaeder Geometrie von den Sauerstoffatomen umgeben (CaO_6).⁴⁻⁶ Die anderen beiden Polymorphe liegen in einem orthorhombischen Gitter vor. Bei Vaterit ist das Calciumion in einer stark deformierten kubusartigen Geometrie von den Sauerstoffatomen umgeben (CaO_8) und bei Aragonit liegt eine CaO_9 Koordination vor.⁴

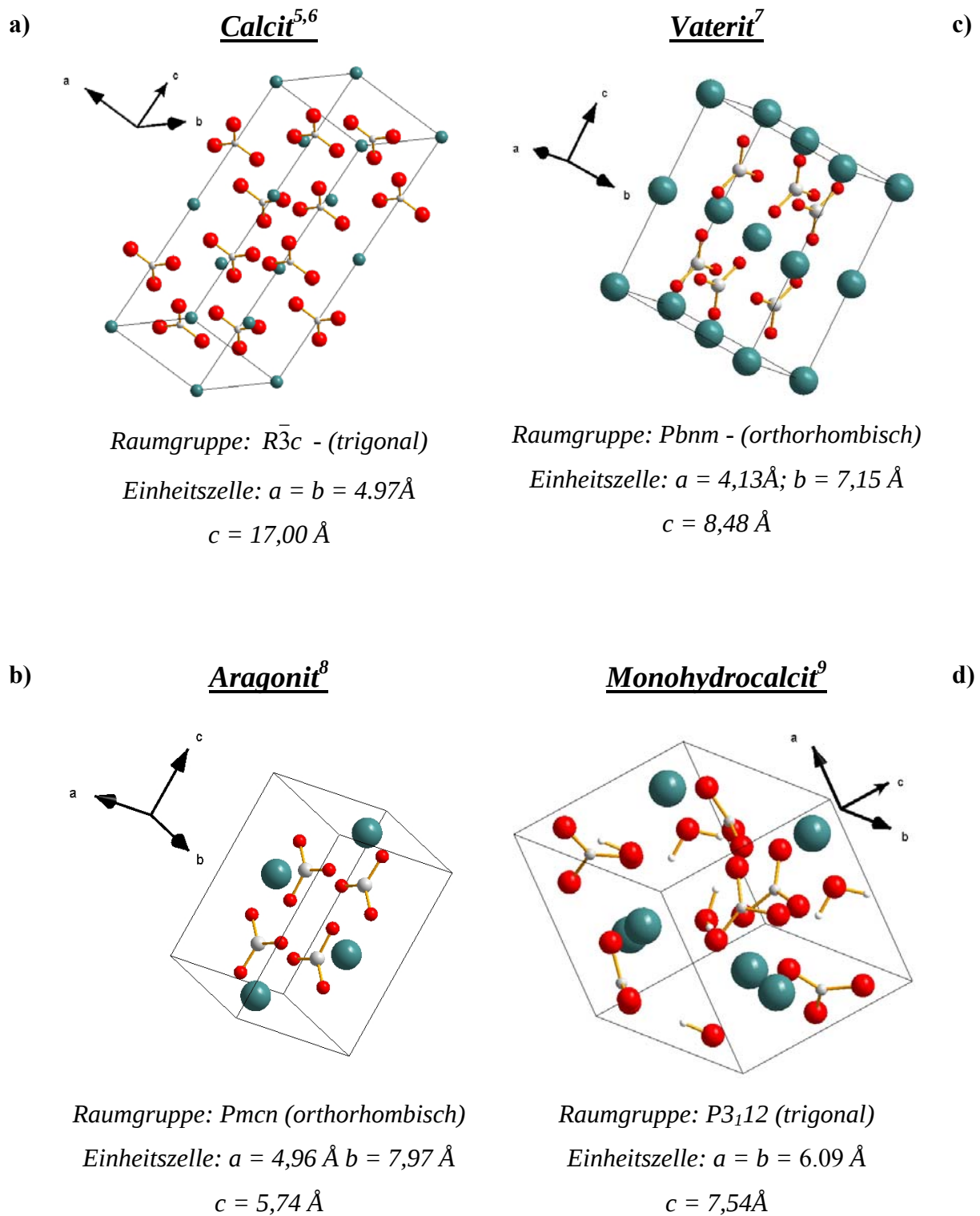
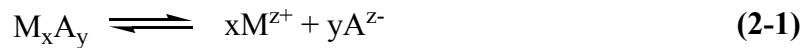


Abbildung 2.1 - Kristallstrukturen der Anhydratphasen Calcit (a), Aragonit (b), Vaterit (c) sowie der Hydrat-Phase Monohydrocalcit (d).⁵⁻⁹

Neben den Anhydratphasen sind noch wasserhaltige CaCO_3 -Verbindungen bekannt, von denen zwei als kristalline Phase auftreten und eine weitere als amorphe Phase mit variablem Wassergehalt gefunden wird. Ikait besitzt sechs Wassermoleküle pro CaCO_3 und kristallisiert monoklin, hingegen weist Monohydrocalcit nur ein Wassermolekül pro CaCO_3 auf und liegt in einem trigonalen Kristallsystem vor. Die 3D-Strukturen aller Anhydratphasen und die des Monohydrocalcit sind exemplarisch in Abbildung 2.1 dargestellt.^{5,7-9} Die unterschiedliche Kristallgeometrie hat Auswirkungen auf physikalische Eigenschaften wie das Löslichkeitsprodukt und den Brechungsindex, sowie auf das thermische Verhalten bezüglich Umwandlung in stabilere Phasen. Das Löslichkeitsprodukt eines schwerlöslichen Elektrolyten in einem wässrigen Medium wird durch die Konzentration der dissoziierten Ionen ausgedrückt, wobei für den einfachsten Fall folgendes Gleichgewicht zugrunde liegt:



wobei z^+ und z^- für die Ladung der Ionen steht. Im Falle einer gesättigten Lösung, d.h. dass die Lösung mit dem nicht vollständig aufgelösten Feststoff im thermodynamischen Gleichgewicht steht, ergibt sich das Löslichkeitsprodukt K_{sp} durch folgende Beziehung:

$$[\text{M}^{z+}]^x [\text{A}^{z-}]^y = K_{sp} \quad (2-2)$$

Das Löslichkeitsprodukt hängt nur vom Druck und der Temperatur ab. Diese Definition über die Konzentration ist jedoch in ihrem Einsatzbereich beschränkt und liefert nur für Konzentration unterhalb von 0,001 mol/L exakte Werte.¹⁰ Im Bereich höherer Ionenkonzentration muss die Aktivität anstelle der Konzentration eingesetzt werden, so dass sich anstelle von Gleichung (2-2) folgende Definition für das Löslichkeitsprodukt ergibt:

$$a(\text{M}^{z+})^x a(\text{A}^{z-})^y = ([\text{M}^{z+}] \gamma^+)^x ([\text{A}^{z-}] \gamma^-)^y = K_{sp} (\gamma_{\pm})^{x+y} = K_a \quad (2-3)$$

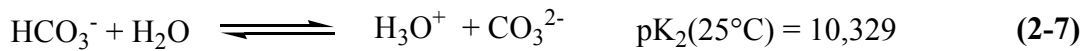
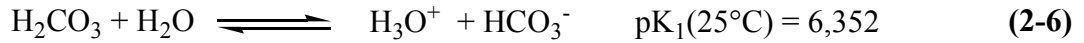
Bei γ handelt es sich um die Aktivität des jeweiligen Ions und $\gamma_{\pm}$ bezeichnet den Mittelwert des ionischen Aktivitätskoeffizienten beider Ionen. $\gamma_{\pm}$ kann durch Ionenstärke I nach der Gleichung von Davies ausgedrückt werden:¹¹

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5 z^+ z^- \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right] \quad (2-4)$$

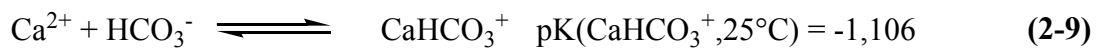
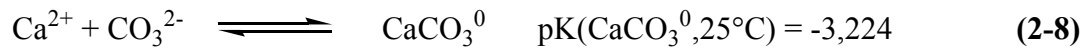
Die Ionenstärke bringt die elektrostatische Kraft zwischen zwei oder mehr geladenen Ionen zum Ausdruck und lässt sich über die Molalität m und die spezifische Ladung z aller Ionen im System berechnen. Unter Vernachlässigung von Dichteänderung des Lösungsmittels bedingt durch den Salzzusatz wird die Ionenstärke durch die Konzentration abgeschätzt:¹²

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \approx \frac{1}{2\rho_{LM}} \sum c_i z_i^2 \quad (2-5)$$

Im Fall von Calciumcarbonat reicht zur Berechnung der Löslichkeit einer Phase das in Gleichung (2-1) angegebene Gleichgewicht nicht aus, da Carbonat im Gleichgewicht mit der zweibasigen Kohlensäure steht, die folgendermaßen dissoziiert:¹³



Des weitern muss die Ionenpaarbildung von CaCO_3 und CaHCO_3^+ berücksichtigt werden:¹³



Zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes von amorphem Calciumcarbonat, basierend auf den Aktivitäten von Calcium- und Carbonationen, vernachlässigt Brecevic den Anteil, der durch Ionenassoziation zwischen Calciumionen und Hydrogencarbonationen in das Gleichgewicht eingreift. Für das Löslichkeitsprodukt findet er eine Temperaturabhängigkeit, die in Abbildung 2.2 dargestellt ist.¹³ Im Gegensatz zu Brecevic, der amorphes Calciumcarbonat durch rasches Mischen von Natriumcarbonat mit Calciumchlorid erzeugt und anschließend die Auflösung durch Verdünnen mit Wasser beobachtet, legt Kralj Monohydrocalcitkristalle in einem wässrigen System vor und misst die Änderung des pH-Wertes. Bei der Berechnung des Löslichkeitsprodukts wird zusätzlich die Assoziation von Hydrogencarbonat mit Calciumionen berücksichtigt.¹⁴ Im Gegensatz zu Clarkson beschreibt Bischoff die Löslichkeit von reinem Ikait ohne Zusätze von Orthophosphaten.^{15,16} Aufgrund der Instabilität kann das Löslichkeitsprodukt nur unterhalb von 25°C bestimmt werden. Busenberg bestimmt die Löslichkeitsprodukte der Anhydratphase in einem $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System, so dass bei deren Berechnungen die Löslichkeit des CO_2 berücksichtigt werden muss.¹⁷

Die Verwendung des Begriffs Löslichkeitsprodukt in Zusammenhang mit amorphem CaCO_3 ist im Grunde nicht korrekt, da es sich bei amorphen CaCO_3 um ein Glas (eingefrorene Schmelze) handelt. Dieser Zustand ist durch einen nicht klar definierten Inhalt der Zustandsgrößen (Enthalpie, Entropie, Freie Energie) ausgezeichnet. Das Löslichkeitsprodukt bezieht sich jedoch auf einen Feststoff, der im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Lösung steht. Zur Beschreibung der Ionenkonzentration bei der Fällung von amorphem Calciumcarbonat wird der Einfachheit wegen der Formalismus des Löslichkeitsproduktes angewendet.

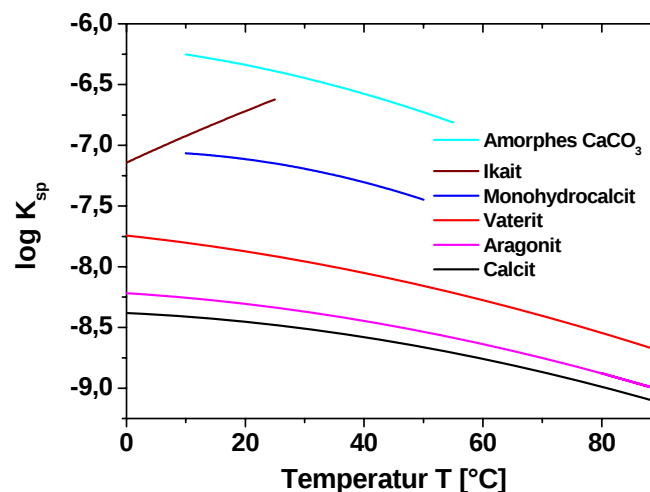


Abbildung 2.2 - Löslichkeitsprodukte der einzelnen Phasen von CaCO_3 in Abhängigkeit der Temperatur.^{13-15,17}

Mit Ausnahme des Ikaites weisen alle Phasen des CaCO_3 eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf. Calcit besitzt die geringste Löslichkeit und amorphes Calciumcarbonat die größte. Entsprechend handelt es sich bei Calcit um die thermodynamisch stabilste Form und bei amorphem Calciumcarbonat um die instabilste.

Basierend auf den thermodynamischen Berechnungen zur Löslichkeit, die von einem assoziierten Ionenpaar CaCO_3^0 ausgehen, schlägt Gal einen Bildungsmechanismus für die verschiedenen Phasen vor, der über verschieden hydratisierte CaCO_3 -Assoziate verläuft.¹⁸ Diese Argumentation ist jedoch höchst umstritten, da ein direkter Nachweis dieser Spezies noch nicht erfolgt ist und deren Existenz nur aus den Berechnungen zur Löslichkeit der einzelnen Phasen gegründet wird.

Auf empirischen Beobachtungen basiert die Ostwald'sche Stufenregel, die besagt, dass nicht die thermodynamisch stabilste Form bei der Kristallisation eines Stoffes zuerst gebildet wird, d.h. also die Modifikation die unter der größten Erniedrigung der freien Enthalpie bei der Phasenbildung verbunden ist, sondern wenn mehrere Phasen zur Auswahl stehen, diejenige entsteht, die die geringste Differenz der freien Enthalpie zum Ausgangszustand der Umwandlung aufweist.^{20,21} Veranschaulichen lässt sich dieser Zusammenhang durch folgende Grafik in Abbildung 2.3, in der die Änderung der freien Enthalpie gegen den Reaktionsfortschritt dargestellt ist. Dieses Modell ist nur begrenzt anwendbar und zur Beschreibung des Fällungsvorgangs von Calciumcarbonat reicht es nicht aus, da in Fällungsexperimenten bisher nur die amorphe Phase als Vorstufe identifiziert werden konnte,^{13,22} oder unter Zusatz von Triphosphat die Hexahydratphase auftrat.¹⁵ Ein Umwandlungsprozess, bei dem sukzessiv alle Phasen durchlaufen werden, ist nicht bekannt.

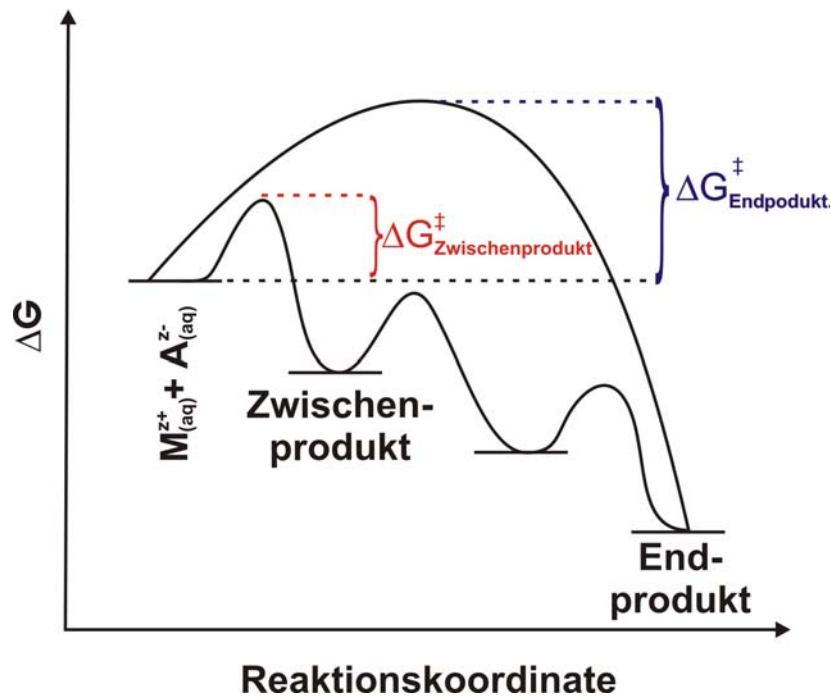


Abbildung 2.3 - Interpretation der Ostwald'schen Stufenregel unter Betrachtung der freien Enthalpie des Übergangszustandes bei direkter Bildung des kristallinen Endprodukts und bei indirekter Bildung über eine energetisch instabilere Zwischenstufe.¹⁹

2.2 Keimbildung

Im klassischen Sinne kann der Prozess der Kristallisation in zwei Bereiche eingeteilt werden, die sequentiell oder simultan verlaufen können. Zu Beginn steht die Keimbildung, die homogen in Lösung oder heterogen an Verunreinigungen (Staub) bzw. Phasengrenzflächen (Glaswandung) ablaufen kann. Aus diesen Keimen können wachstumsfähige Kristalle hervorgehen, die entsprechend der Ionenkonzentration und anderen Einflüssen zu Kristallen mit einem bestimmten Habitus heranwachsen, oder in sekundären Keimbildungsprozessen Ausgangspunkt für weiteres Kristallwachstum sind (Zwillingsbildung). Gegen Ende können sich die bereits gebildeten Kristallite einer metastabilen Phase zugunsten einer stabileren Phase auflösen. Der klassische Ablauf des Kristallwachstums ist in Abbildung 2.4 skizziert. In diesem Abschnitt wird das Thema der Keimbildung behandelt.

Im simplen Fällungsexperiment wird die Keimbildung jedoch nicht mit Überschreiten der Sättigungskonzentration c_s sondern bei einer höheren Konzentration c herbeigeführt. Die Sättigungskonzentration ist durch das Löslichkeitsprodukt gegeben. Beschrieben wird dieser Zustand durch die relative Übersättigung σ , die durch folgenden Zusammenhang definiert ist:

$$\sigma = \frac{c - c_s}{c_s} \quad (2-10)$$

Des Weiteren kann die Übersättigung als ein Konzentrationsverhältnis ausgedrückt werden:

$$S = \frac{c}{c_s} \quad (2-11)$$

Die Gleichungen (2-10) und (2-11) gelten streng genommen für den Konzentrationsbereich, in dem der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\pm} = 1$ ist und der Elektrolyt in stöchiometrischen Mengen vorliegt. Für nichtstöchiometrische Verhältnisse kann man die Übersättigung für CaCO_3 entsprechend durch das Ionenaktivitätsprodukt und das Löslichkeitsprodukt der amorphen Phase ausdrücken:²⁴

$$\Omega = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{Ca}^{2+}}}{K_{sp}}, \quad (2-12)$$

wobei in gewissen Fehlergrenzen die Ionenaktivität durch die Konzentration ersetzt werden kann.²⁵ In einem System kann die Übersättigung durch Temperaturänderung, Verdampfen des Lösungsmittels, durch eine chemische Reaktion oder durch Ändern der Lösungsmittelzusammensetzung herbeigeführt werden.¹

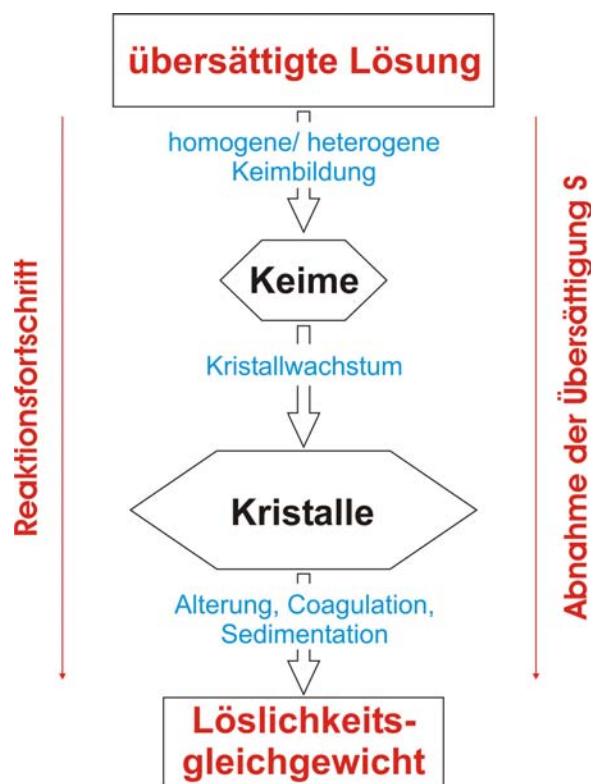


Abbildung 2.4 - Vereinfachtes Schema der Kristallbildung bestehend aus der Keimbildung und anschließendem Kristallwachstum. Die zu Beginn aufgebaute Übersättigung erniedrigt sich mit fortschreitendem Kristallwachstum und endet mit Erreichen des Löslichkeitsproduktes.²³

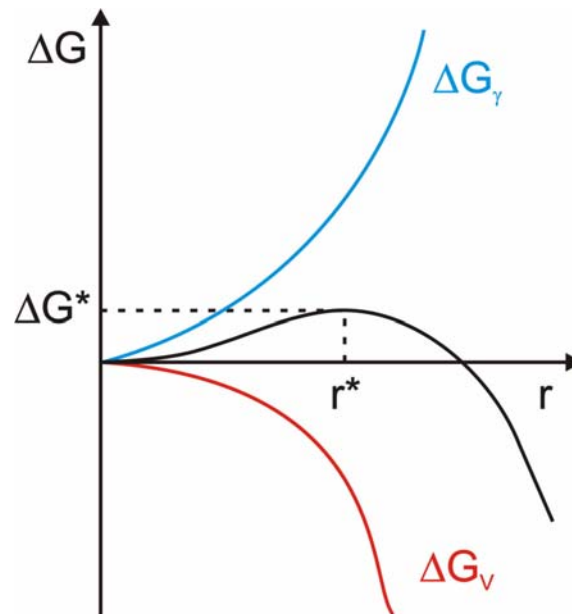


Abbildung 2.5 - Verlauf der freien Enthalpieänderung bei homogener Keimbildung in Abhängigkeit der Clustergröße r . Der Energiebetrag setzt sich zusammen aus einem Oberflächen- und Volumenterm.

Aus thermodynamischer Sicht kann dieses Phänomen durch Betrachtung der Änderung der freien Enthalpie des Systems verstanden werden. Diese setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: Der Term ΔG_v verhält sich proportional dem Volumen der neuentstandenen Phase, die aus der übersättigten Lösung hervorgeht. Damit der Keimbildungsprozess ablaufen kann, muss die Änderung der freien Enthalpie $\Delta G_{\text{Bildung}}$, die mit Bildung der neuen Phasen verbunden ist, einen negativen Wert aufweisen ($\Delta G_{\text{Bildung}} = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Im Falle einer exothermen Kristallisationswärme ΔH ($\Delta H < 0$), die mit einer Abnahme der Entropie verbunden ist ($\Delta S < 0$), darf die Reaktionstemperatur T eine gewisse Phasenumwandlungstemperatur T_U überschreiten. $T > T_U$ würde zu einer positiven Änderung von ΔG führen, sodass der Keimbildungsprozess nicht ablaufen kann. Dem gegenüber steht der Betrag ΔG_γ , der durch die neu entstandene Grenzfläche positiv zur Änderung der freien Enthalpie ΔG beiträgt und sich aus dem Produkt der Oberfläche und der spezifischen freien Grenzflächenenergie γ ergibt. Unter der Annahme, dass sphärische Cluster mit einem Radius r gebildet werden, setzt sich die Änderung der freien Enthalpie aus folgenden Beträgen zusammen:¹

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_\gamma = -\frac{4\pi r^3}{3V} \cdot \Delta G_{\text{Bildung}} + 4\pi \gamma r^2, \quad (2-13)$$

wobei V das Molvolumen der gebildeten Phase darstellt. Abbildung 2.5 zeigt den Verlauf der freien Enthalpie in Abhängigkeit der Clustergröße. Bei kleinen Keimgrößen dominiert der

Beitrag der Oberflächenenergie, bei großem Radius dominiert die mit der Bildung der neuen Phase verbundene Volumenarbeit. Demzufolge verläuft die Änderung der freien Enthalpie durch ein Maximum. Daraus resultiert ein kritischer Radius, der durch Gibbs-Kelvin-Gleichung in Abhängigkeit von γ und σ beschrieben wird:^{1,26}

$$r^* = \frac{2\gamma V}{kT \cdot \ln(1 + \sigma)} \quad (2-14)$$

Die mit r^* verbundene freie Enthalpieänderung ΔG^* muss ein Keim aufbringen, damit ΔG durch weiteres Wachstum wiederum verringert wird. Der Betrag der Enthalpieänderung ΔG^* hängt zusammen mit der Clusterform, die durch einen Formfaktor β zum Ausdruck kommt, und ist gegeben durch folgenden Ausdruck:²⁷

$$\Delta G^* = \frac{\beta \gamma^3 V^2}{(kT \cdot \ln(1 + \sigma))^2} \quad (2-15)$$

Für einen Würfel beträgt der Formfaktor $\beta = 32$ und für eine Kugel $16\pi/3$. Unterhalb des kritischen Radius r^* sind die Keime nicht wachstumsfähig und lösen sich wieder auf. Mit zunehmender Clustergröße wird ein Punkt erreicht, bei dem die freie Enthalpieänderung negativ wird und die Cluster spontan wachsen können. Der Bereich zwischen diesem Keimbildungspunkt und dem kritischen Radius r^* entspricht der Übersättigung. Gleichung (2-14) erklärt, warum Lösungen bei einer hohen Übersättigung instabiler sind als bei einer niedrigen, da der kritische Radius mit zunehmender Übersättigung σ kleiner wird.

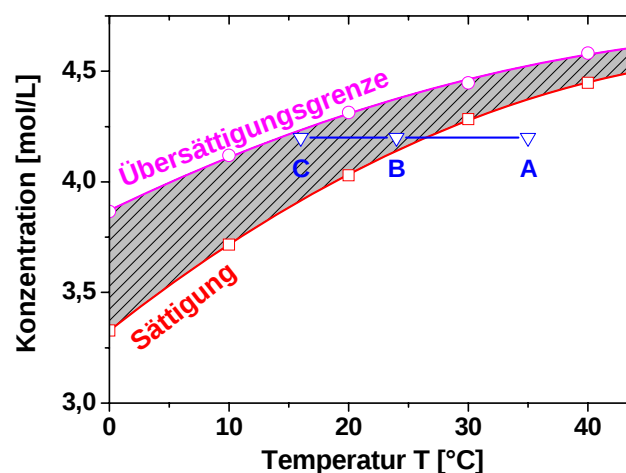


Abbildung 2.6 - Metastabile Zonenbreite des KCl-Wasser Systems, bei dem von einer ungesättigten Lösung ausgegangen wird (A). Durch Temperaturerniedrigung wird die Übersättigung hergestellt (B,C), wodurch das System sich in einem metastabilen Zustand befindet. Im Fall geringer Übersättigung kann sich der Zeitpunkt bis zur Keimbildung über einen längeren Zeitraum erstrecken als im Fall von höherer (C). Oberhalb der Übersättigungsgrenze ist das System instabil und eine spontane Entmischung ohne Keimbildung und Partikelwachstum findet statt.²⁸

Jede Lösung kann bis zu einer gewissen Konzentration übersättigt werden, bevor sie instabil wird. Der Bereich zwischen der Sättigung und der Übersättigungsgrenze wird als „metastabile Zone“ bezeichnet. Innerhalb dieser Zone kann Kristallwachstum initiiert durch Keimbildung stattfinden.

Abbildung 2.6 zeigt den Verlauf dieser Zone für das KCl-Wasser System in Abhängigkeit der Temperatur.²⁸ Im Experiment kann die Übersättigung dadurch erzeugt werden, dass von einem System ausgegangen wird, in dem so viel KCl gelöst ist, dass die Sättigung bei einer bestimmten Temperatur noch nicht erreicht ist und ein homogenes System vorliegt. Dies entspricht dem Punkt A in Abbildung 2.6. Durch Abkühlen des Systems wird die metastabile Zone erreicht, in der der Zustand der Übersättigung durch Keimbildung abgebaut werden kann. In diesem Bereich befindet sich das System in einem metastabilen Zustand und die Keimbildung tritt nicht instantan ein, sondern nach einer gewissen Induktionsperiode, die mit zunehmender Übersättigung kleiner wird. Dies hat zur Folge, dass ein System, welches stärker abgekühlt wird, wesentlich schneller nukleieren kann (Punkt C), als das System mit niedrigerer Übersättigung (bzw. geringere Unterkühlung). Limitiert wird diese Zone durch die Übersättigungsgrenze, oberhalb derer das System instabil ist und keine Induktionsperiode beobachtet wird. Nach thermodynamischer Definition entspricht diese Grenze der Spinodalen. Ihre Lage ist durch den Wendepunkt der freien Gibbs'schen Enthalpie in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration gegeben.²⁹

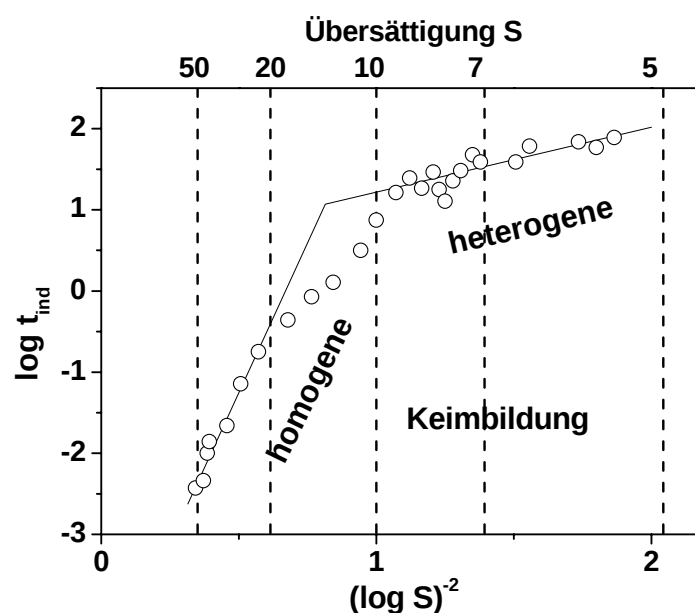


Abbildung 2.7 - Abhängigkeit der Induktionsperiode von der Übersättigung bei CaCO_3 ($T=25^\circ\text{C}$). Bei niedriger Übersättigung verläuft die primäre Keimbildung heterogen und bei höherer homogen.^{30,31}

Abbildung 2.7 zeigt die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Übersättigung. Im Fall der Bildung von CaCO_3 haben Mullin und Söhnel für verschiedene Übersättigungen bei 25°C die Induktionszeit beobachtet. Generell ist zu erkennen, dass mit zunehmender Übersättigung die Induktionszeit abnimmt. Signifikant in der gewählten Auftragung ist die Änderung der Steigung, die im Sinne eines Wechsels im Keimbildungsmechanismus interpretiert werden kann. Im Falle niedriger Übersättigung dominiert die heterogene Keimbildung und bei höherer die homogene.^{30,31}

Elfil hat im Fall des 3-Phasen-Systems $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ die metastabile Zone näher studiert und konnte in seinen Untersuchungen zeigen, dass diese Zone für dieses System nochmals unterteilt werden kann. Durch Modifikation der Reaktionstemperatur und des CO_2 -Partialdrucks fand er eine thermodynamische Abgrenzung, in der das Wachstum von Calcit nur durch sekundäre Keimbildung stattfinden kann, wobei das Kristallwachstum durch Applizieren kleiner Kristallite in die metastabile Lösung induziert wird.³² In diesem Bereich ist das System in Bezug auf Calcit übersättigt und Monohydrocalcit untersättigt. Abbildung 2.8 zeigt die metastabile Zone in Abhängigkeit der eingesetzten Calciumionenkonzentration und des pH-Werts, der sich durch Einleitung von Kohlenstoffdioxid einstellt. Die metastabile Zone ist begrenzt durch das Löslichkeitsprodukt von Calcit und Monohydrocalcit. Unterhalb der Gleichgewichtskurve von Calcit befindet sich das $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System in einem untersättigten Zustand, in dem weder Keimbildung noch induzierte Kristallisation ablaufen kann. Oberhalb des Löslichkeitsproduktes von Monohydrocalcit wird primäre Keimbildung beobachtet, die entweder unter heterogener Keimbildung zum Wachstum von Monohydrocalcit führt, oder unter homogener Keimbildung kommt es zur Bildung von ACC, wenn das Löslichkeitsprodukt von amorphen Calciumcarbonat überschritten ist.^{32,33}

Im Zusammenhang mit Abbildung 2.8, in der die Calciumkonzentration gegen den pH-Wert und indirekt der Hydroxidkonzentration aufgetragen ist, stellt sich generell die Frage der Stabilität bzw. der selektiven Bildung in Konkurrenz zu Calciumhydroxid (Portlandit). Dieser Punkt kann durch Betrachtung des Löslichkeitsproduktes von Portlandit geklärt werden. Im Gegensatz zu Calciumcarbonat ist für Calciumhydroxid nur eine kristalline Phase bekannt, deren temperaturabhängiges Löslichkeitsprodukt bereits intensiv von Greenberg untersucht worden ist.³⁴ Definitionsgemäß setzt sich dessen Löslichkeitsprodukt aus folgenden zwei Faktoren zusammen:

$$K_{sp} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \approx c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{OH}^-}^2, \quad (2-16)$$

wobei im Rahmen der in Abbildung 2.8 auftretenden Calciumionenkonzentration ohne nennenswerten Fehler die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzt werden.

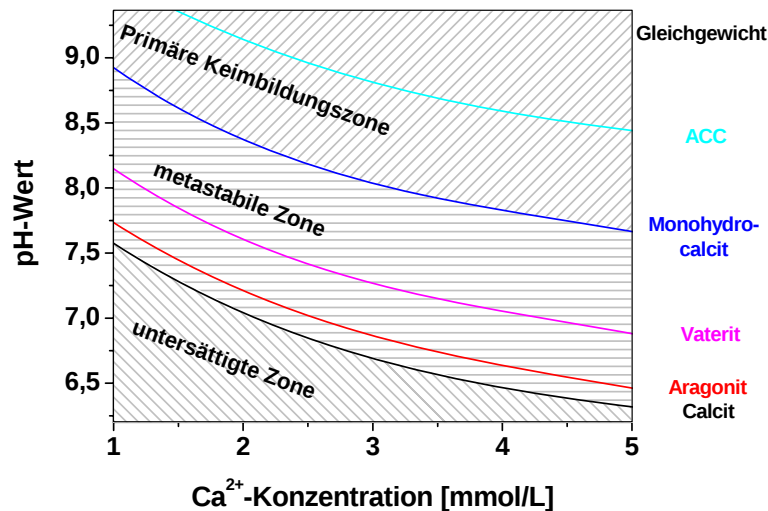


Abbildung 2.8 - Abgrenzung der Metastabilen Zone im System $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Die Metastabile Zone, in der nur die Bildung von CaCO_3 durch kristallinduziertes Wachstum stattfindet, wird durch die Löslichkeitsgleichgewichte von Calcit und Monohydrocalcit abgegrenzt. Unterhalb des Calcitgleichgewichts liegt eine untersättigte Lösung vor, in der weder Keimbildung noch Kristallwachstum stattfindet. Oberhalb des Monohydrocalcit befindet sich der Bereich, in dem spontane Keimbildung abläuft, die entweder heterogen im Bereich zwischen ACC und Monohydrocalcit zur Bildung von Monohydrocalcit führt, oder bei überschrittenem Löslichkeitsprodukt von ACC unter homogener Keimbildung zur Bildung desselben führt.^{32,33}

Für den pH-Wert, bei dem die Übersättigung von Calciumhydroxid erreicht wird, gilt folgender Zusammenhang:

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_{sp}}{c_{\text{Ca}^{2+}}}}} \right), \quad (2-17)$$

mit dem Ionenprodukt von Wasser bei 25°C $K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ und dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 25°C $K_{sp} = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{L}^3$. Die Abhängigkeit des Löslichkeitsgleichgewichts von der Ca^{2+} - und der OH^- -Konzentration ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Unterhalb der roten Markierung ist das System bzgl. Portlandit untersättigt und somit stabil. Oberhalb kann in Abhängigkeit des Ausmaßes der Übersättigung die Bildung von Portlandit mehr oder weniger rasch durch Keimbildung und Kristallwachstum stattfinden. Der Vergleich mit Abbildung 2.8 zeigt, dass im System $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ die Bildung von Portlandit keine Rolle spielt, da die Löslichkeitskurve von Portlandit um mindestens zwei Dekaden in Bezug auf die OH^- -Konzentration über der von amorphen Calciumcarbonat liegt. In einem System, in das OH^- -Ionen neben Carbonat eingebracht werden, sollte aber die mögliche Bildung von Portlandit nicht außer Acht gelassen werden.

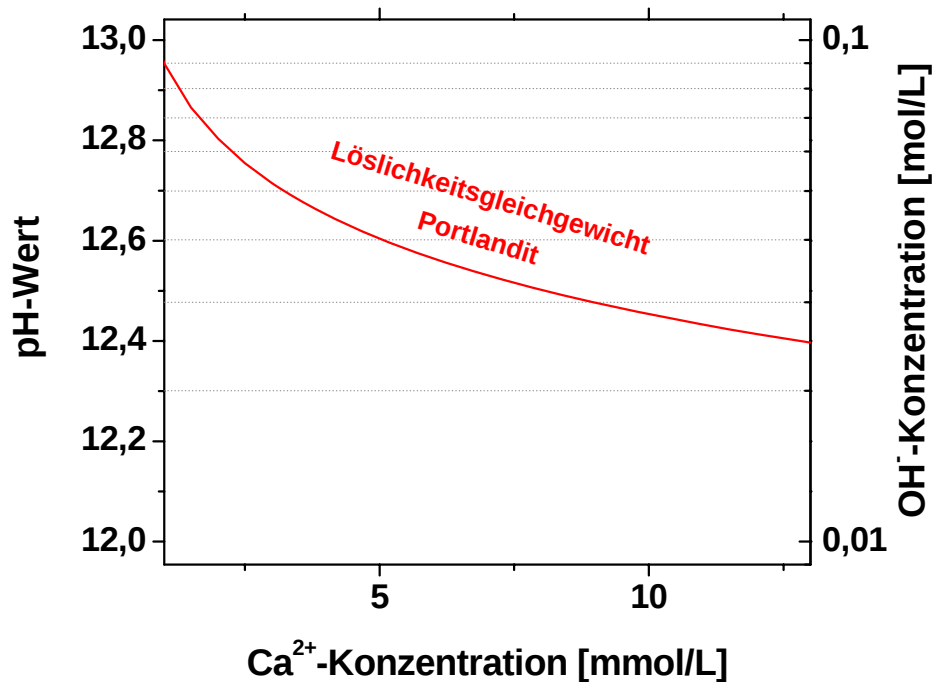


Abbildung 2.9 - Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes von Portlandit bei 25°C in Abhängigkeit der Calciumionen- und OH⁻Ionenkonzentration bzw. pH-Wert.

Die bisherigen Betrachtungen zur Keimbildung beruhen auf thermodynamischen Aspekten. Die Keimbildungsrate, die Geschwindigkeit mit der die Keime entstehen, wurde erstmals von Volmer und Weber betrachtet.³⁵ Sie gehen von sphärischen Clustern aus und stellen den Bruchteil der in Clustern mit einem kritischen Radius r^* vorliegenden gegenüber Moleküle N im Sinne einer Boltzmann Term dar, in dem die freie Bildungsenergie ΔG^* des kritischen Keimes auftritt:

$$\frac{N_{r^*}}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3kT(\Delta G_v)^2}\right) \quad (2-18)$$

Becker und Döring haben diesen Zusammenhang auf Basis eines Modells abgeleitet, bei dem angenommen wird, dass das Wachstum der Cluster entsprechend eines Verteilungsgleichgewichts durch Aufnahme oder Abgabe einzelner Moleküle abläuft. Es wird davon ausgegangen, dass die Zahl der Cluster klein gegenüber der Anzahl von Molekülen ist, so dass kein Partikelwachstum durch Coagulation erfolgt. Das Gleichgewicht ist in Abbildung 2.10 dargestellt.^{36,37}

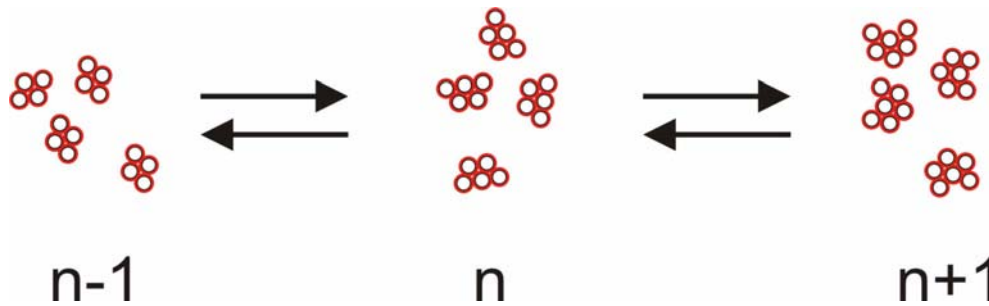


Abbildung 2.10 - Wachstum der Cluster erfolgt in einem Verteilungsgleichgewicht, bei dem einzelne Moleküle aufgenommen oder abgespalten werden.³⁷

Die weiteren Entwicklungen dieses Modells gehen auf Nielsen²⁷ und Kahlweit³⁸ zurück. Danach lässt sich die Dynamik der Keimbildung auch durch die Keimbildungsrate J formulieren, die die Zahl der gebildeten Keime pro Volumen und Zeit widerspiegelt. Die Rate der homogenen Keimbildung drückt Nielsen durch folgende Formulierung aus:²⁷

$$J = B \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT \ln(S)}\right) \quad \text{mit} \quad B = Dwv^{-5/3}. \quad (2-19)$$

Der Faktor B ist mit dem Diffusionskoeffizienten D , dem Volumen v und einem Korrekturfaktor w verknüpft. Dieser Korrekturfaktor berücksichtigt die teilweise oder vollkommene Desolvatation der sich auf dem Cluster abscheidenden Ionen. Mit Gleichung (2-19) kann der Einfluss der Temperatur auf die Keimbildungsdynamik verdeutlicht werden, wodurch sich eine Temperaturniedrigung unter sonst identischen Bedingungen in einer geringeren Keimbildungsrate zeigt.

Es ist bereits erwähnt worden, dass die primäre Keimbildung nicht nur via homogene Keimbildung, sondern ebenso heterogen verlaufen kann. Die thermodynamischen Überlegungen bezüglich der Änderung der freien Enthalpie können ebenso auf diesen Fall übertragen werden. Im Oberflächenterm muss zu der freien Enthalpie ΔG der Grenzfläche zwischen Lösung und wachsender Phase, die Grenzflächen zwischen Substrat/Lösung und Substrat/ wachsende Phase berücksichtigt werden. Für eine tiefere Betrachtung dieser Art von Keimbildung wird auf Übersichtsartikel verwiesen.^{24,25,39} Die Tatsache, dass heterogene Keimbildung bei einer geringeren Übersättigung beobachtet wird, kann so interpretiert werden, dass die Oberflächenspannung zwischen Substrat und sich bildender Phase niedriger ist, als die zwischen wachsender Phase und der Lösung, wodurch ein kleinerer kritischer Keimradius resultiert (vgl. Gleichung (2-14)). Söhnel und Mullin haben diese Änderung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Übersättigung im Sinne des Wechsel zwischen homogener und heterogener Keimbildung interpretiert (siehe dazu Abbildung 2.7).³¹

Neben der primären Keimbildung kann ein weiterer Keimbildungsprozess durch die Gegenwart von Kristalliten in der übersättigten Lösung induziert werden und wird deshalb auch treffend als sekundäre Keimbildung bezeichnet. Die bereits gebildeten Kristalle üben einen katalytischen Effekt aus, wodurch die Keimbildung bei einer geringeren Übersättigung ablaufen kann. Zur Interpretation des Phänomens existieren verschiedene Ansätze. Die eine Gruppe von Modellansätzen geht davon aus, dass durch Staub, Mikrokristallite, die an den bisher gewachsenen Kristallen anhaften, oder durch Kristallfragmente, die durch heftige Agitation der vorhandenen Kristalle entstehen, eine sekundäre Keimbildung induziert wird. Die andere Gruppe von Modellansätzen sieht die Ursache der sekundären Keimbildung in Scherkräften, die von der Flüssigkeit auf die bereits entstandenen Kristalle wirken und so Fragmente entfernen, die als Keime dienen können. Ebenso wird vermutet, dass ein Konzentrationsgradient zu einer erhöhten Übersättigung um den vorhanden Kristallit führt, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung in dieser Umgebung erhöht wird. Generell wird die sekundäre Keimbildung durch die Übersättigung, die Art der Durchmischung des Kristallisationsreaktors und durch die Gegenwart von Verunreinigungen kontrolliert. Ein vollständiges Modell zur Beschreibung und Vorhersage der beobachteten Effekte existiert nicht. Im Rahmen dieser Arbeit kann auch nicht auf die in diesem Zusammenhang beobachteten Phänomene eingegangen werden. Die Beschreibungen der sekundären Keimbildung sind der Literatur entnommen, in der auch weitere Details aufgeführt sind, auf die hier im Einzelnen nicht eingegangen wird.^{1,40}

2.3 Kristallwachstum

Hat sich im Keimbildungsprozess ein wachstumsfähiger Keim gebildet, so wird angenommen, dass sich das Kristallwachstum ähnlich der Keimbildung durch die Anlagerung kleiner Bausteine weiter vollzieht. Die Auflösung des Kristalls stellt den umgekehrten Prozess dar.²⁶ Das erste detaillierte Modell, mit dem das Kristallwachstum beschrieben wurde, geht auf Kossel und Stranski zurück. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass das Wachstum an Stufen abläuft. Aus energetischer Sicht ist besonders die Anlagerung eines neuen Bausteins an Ecken dieser Stufe begünstigt, da dort die größte Kontaktfläche des neuen Bausteins mit dem wachsenden Kristall besteht. Weniger bevorzugt erfolgt das Wachstum von den Ecken und Kanten des Kristalls. Der erste Schritt zur Bildung einer neuen Terrasse besteht in der Erzeugung eines neuen Flächenkeims, was von allen Schritten mit dem größten energetischen Aufwand verbunden ist.^{26,39}

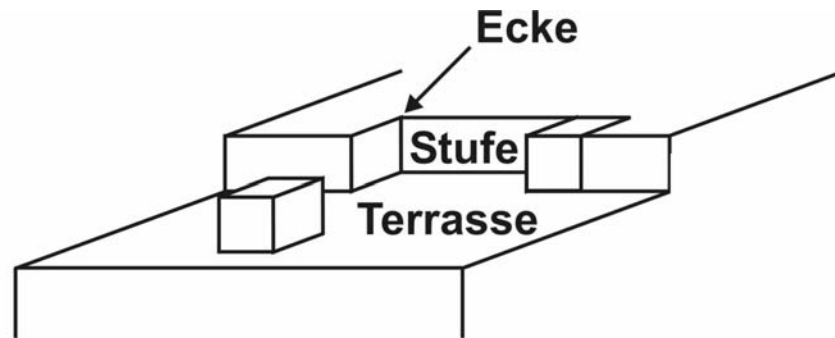


Abbildung 2.11 - Stufenwachstumsmodell nach Kossel und Stranski, bei dem Wachstum im Zweidimensionalen bevorzugt durch Integration neuer Bausteinen an den Ecken einer Stufe abläuft. Der vereinzelte Baustein auf der Terrasse stellt einen Flächenkeim dar, an den ebenso weitere Bausteine anlagern können.³⁹

In Analogie zu den Überlegungen der Keimbildung muss ein solcher Flächenkeim eine bestimmte Größe überschreiten, um stabil zu sein und die nächste Schicht auszubilden. Zur Berechnung der kritischen Größe kann Gleichung (2-14) herangezogen werden. Hat sich ein solcher Flächenkeim ausgebildet, so gibt es verschiedene Modellansätze, die das weitere Wachstum im Zweidimensionalen beschreiben. Das mononukleare Modell beschreibt das Kristallwachstum dahingehend, dass auf einer ebenen Kristallfläche ein Flächenkeim entsteht, der sich mit einer unendlich großen Geschwindigkeit auf dieser Fläche ausbreitet ($V = \infty$). Nach einer gewissen Zeit, die von der Keimbildungsrate J abhängt, kann auf dieser neu gebildeten Fläche wiederum ein Flächenkeim entstehen. Jeder Nukleus bewirkt ein Wachstum senkrecht zur Kristalloberfläche mit einer bestimmten Höhe h , so dass die Kristallwachstumsrate sich proportional zur Keimbildungsrate J und der Oberfläche A verhält ($R = h \cdot J \cdot A$).⁴¹ Im Gegensatz dazu wird beim polynuklearen Modell die neue Kristallfläche durch viele Flächenkeime gebildet, die gerade den kritischen Radius r_c erreichen und sich nicht weiter mit der Geschwindigkeit V auf der Kristalloberfläche ausbreiten können. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist proportional zur Keimbildungsrate und zur Oberfläche der kritischen Keime ($R = h \cdot J \cdot \pi r_c^2$). Eine Kombination beider Mechanismen beinhaltet das „Birth & Spread“-Modell, bei dem auf einer Fläche mehrere Keime entstehen können, die sich mit einer Geschwindigkeit V auf der Kristalloberfläche ausbreiten. Die Inseln können nicht miteinander verwachsen, sondern sind frei auf der Oberfläche beweglich. Die Geschwindigkeit V ist unabhängig von der Inselgröße. Die Ableitung der Kristallwachstumsrate kann der Literatur entnommen werden.⁴¹ In Abbildung 2.12 sind die verschiedenen Wachstumsmodelle schematisch skizziert.

Das Mononukleare Modell ist zur Anwendung wenig geeignet, da deren Aussage, dass die Wachstumsrate mit zunehmender Kristallfläche zunimmt, kontrovers zu der Beobachtung ist, dass schnell wachsende Oberflächen verschwinden, bekannt als „Overlapping“ Effekt.⁴² All diese Modelle haben den Nachteil, dass sie bei sehr kleinen Übersättigungen eine zu Kristallwachstumsrate vorhersagen, die viel zu gering ist als in Wirklichkeit beobachtet. Das Manko liegt darin, dass bei einer geringen Übersättigung die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Flächenkeims zu gering wird.

Einen Ausweg liefert in diesem Zusammenhang der von Frank diskutierte Wachstumsmechanismus, bei dem eine Schraubversetzung ein kontinuierliches Wachstum ohne die Ausbildung eines Flächenkeims bedingt. In Abbildung 2.13 ist ein derartiger Kristalldefekt (Versetzung) dargestellt, an den sich durch Oberflächendiffusion weitere Kristallbausteine anlagern. Es handelt sich um eine Schraubenversetzung. Der Abstand der Stufen y_0 und somit der Radius der Spirale hängt von der Oberflächenspannung und der Übersättigung der Lösung ab.³⁹

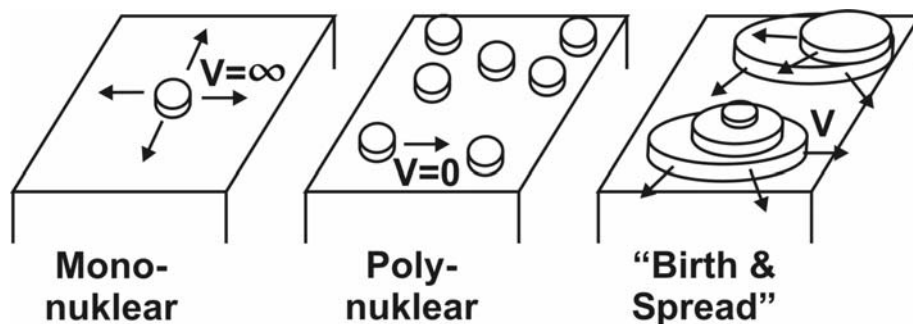


Abbildung 2.12 - Zweidimensionale Wachstumsmodelle.⁴¹

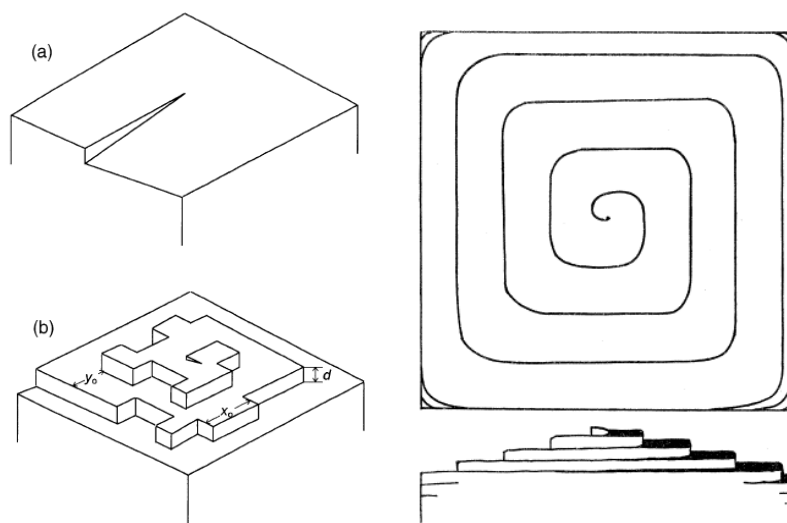


Abbildung 2.13 - Wachstum an einer Schraubenversetzung.^{39,43}

Unter Berücksichtigung der Oberflächendiffusion haben Burton, Cabrera und Frank für diese Art von Kristallwachstum folgenden Zusammenhang für die Wachstumsrate abgeleitet (BCF-Modell):^{41,43}

$$G = K_1 T (S - 1) \ln(S) \tanh \left[\frac{K_2}{T \ln(S)} \right], \quad (2-20)$$

wobei es sich bei K_1 und K_2 um Systemkonstanten handelt, die jedoch schwer zu berechnen oder schlecht experimentell zugänglich sind. Bei einer niedrigen Übersättigung vereinfacht sich Gleichung (2-20) zu einer Form, in der die Wachstumsrate einen parabolischen Verlauf in Abhängigkeit der Übersättigung zeigt. Mit zunehmender Übersättigung wird ein linearer Verlauf beobachtet. Zur Beschreibung von Kristallwachstum durch Sublimation trifft die Annahme, dass die Oberflächendiffusion der Partikel an der Kristalloberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist, zu. In wässrigen Systemen kann die Diffusion der Partikel zur Oberfläche („bulk diffusion“) bereits geschwindigkeitsbestimmend sein, worin die von Chernov durchgeführte Modifikation des BCF-Modells besteht.^{1,44} Das erhaltene Modell zeigt bezüglich der Wachstumsrate ein ähnliches Verhalten als das BCF-Oberflächendifusionsmodell.

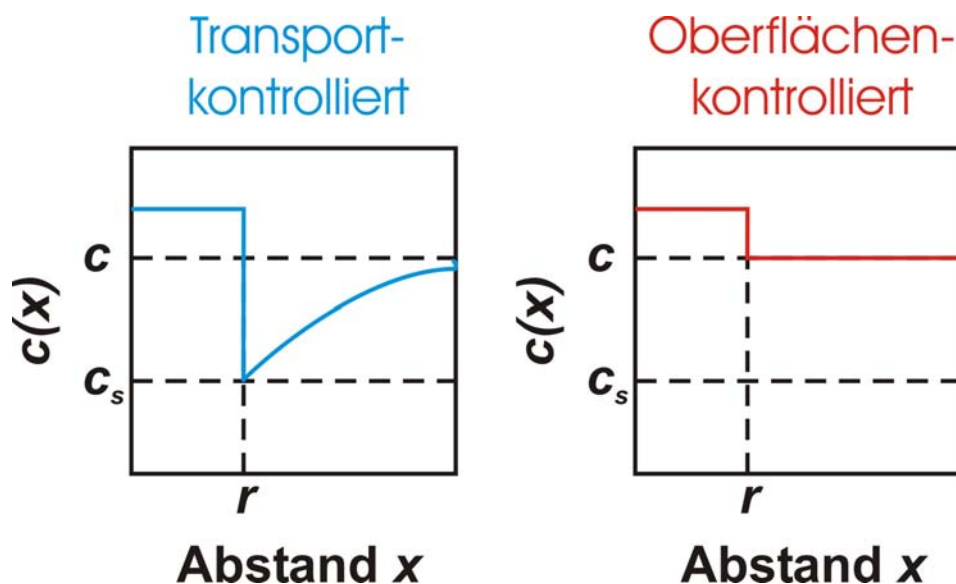


Abbildung 2.14 - Konzentrationsprofil in der Umgebung eines sphärischen Partikels mit dem Radius r im Abstand x , die sich im Falle des transportkontrollierten von den mit oberflächenkontrollierten Wachstum unterscheiden. Bei der Konzentration c_s handelt es sich um die Löslichkeitsgleichgewichtskonzentration und bei c um die Konzentration in der Lösung im Mittel.³⁹

Die Frage, ob ein Mechanismus transportkontrolliert oder durch einen Oberflächenprozess gesteuert abläuft, zeigt sich in der Elektrolytkonzentration in unmittelbarer Umgebung der wachsenden Kristalle. Der Verlauf der lokalen Konzentration ist für beide Fälle in Abbildung 2.14 schematisch skizziert. Im Fall der Kontrolle durch Oberflächenprozesse verändert sich die lokale Konzentration um den wachsenden Kristallit nicht und entspricht der Lösungskonzentration. Im Gegensatz dazu nimmt im Fall von „bulk diffusion“ die Konzentration mit abnehmendem Abstand zum Kristallit ab und entspricht auf der Grenzfläche der Gleichgewichtslösungskonzentration c_s . Im Fall der Transportkontrolle durch Diffusion lässt sich die Wachstumsrate für sphärische Partikel nach dem 1. Fick'schen Gesetz ableiten, wobei die Materialflussrate dn/dt durch eine Fläche A mit einem Konzentrationsgradienten korreliert ist:

$$\frac{dn}{dt} = D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx}, \quad c = c(x), \quad (2-21)$$

wobei D für den Diffusionskoeffizienten steht. Der Konzentrationsgradient entspricht folgendem Ausdruck:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{(c - c_s)}{r}. \quad (2-22)$$

Im Fall von sphärischen Kristalliten ist die Ablagerung von Substanz der Stoffmenge dn , welche zu einer Vergrößerung des Radius um dr führt, mit einer Zunahme des Volumens dV_{Kr} verbunden:

$$dV_{Kr} = 4\pi r^2 dr = V dn. \quad (2-23)$$

Bei der Größe V handelt es sich um das Molvolumen. Aus Gleichungen (2-21) bis (2-23) ergibt sich für die Wachstumsrate G folgender Zusammenhang:^{39,45}

$$G = \frac{dr}{dt} = D \cdot V_m \frac{(c - c_s)}{r}. \quad (2-24)$$

Demnach verhält sich die Wachstumsrate G proportional zur Übersättigung und umgekehrt proportional zum Partikelradius r . Diese Gleichung gilt streng genommen nur für Molekülverbindungen. Für dissoziierende Elektrolyten müssen die unterschiedlichen Dissoziationskonstanten der verschiedenen ionischen Spezies berücksichtigt werden.⁴⁵

Aus experimentellen Gründen können manche Wachstumsprozesse nur empirisch durch den Zusammenhang zwischen beobachteter Wachstumsrate und der eingestellten Übersättigung beschrieben werden. Schön früh wurde erkannt, dass folgende Beziehung bei leicht und mäßig löslichen Stoffen beobachtet wird:⁴⁶

$$G = k_m (c - c_s)^m. \quad (2-25)$$

Je nachdem ob $m = 1$ oder $m = 2$ wird von einem linearen oder parabolischen Zusammenhang gesprochen. Wird anstelle der Übersättigung die Ionenkonzentration eingesetzt, so bezeichnet der Grad des Exponent m die Reaktionsordnung.

In der kinetischen Analyse hat Nielsen acht verschiedene Prozesse klassifiziert, die die Kristallwachstumsrate kontrollieren können. All diese Prozesse können eine bestimmte Abhängigkeit der Wachstumsrate G von der relativen Übersättigung σ hervorrufen. In einem linearen Zusammenhang steht die Transportkontrolle durch Konvektion und Diffusion, sowie die Adsorption an der Kristall/Lösungsgrenzfläche. In diesen Fällen weist der Exponent in dem empirischen Gesetz (2-25) den Exponenten eins auf. Im Falle eindimensionaler Diffusion (Oberflächendiffusion) und zweidimensionaler Diffusion (Überlagerung von Lösungs- und Oberflächendiffusion) hängt Wachstumsrate von der Oberflächengeometrie ab. Für die Adsorption an einer Stufe lässt sich folgende Abhängigkeit formulieren:

$$G = k' \cdot (\text{Stufendichte}) \cdot \sigma, \quad (2-26)$$

so dass sich für ein Wachstum an einer Schraubenversetzung, deren Stufendichte bei niedriger Übersättigung proportional zu $\ln(\sigma + 1) \approx \sigma$ ist, ein parabolischer Zusammenhang ergibt. Ein ähnlicher Zusammenhang liegt im Falle der Integration des Kristallitbausteins an einer Ecke vor. Ähnlich den Diffusionsmechanismen an der Kristalloberfläche hängt der letzte Schritt, die Dehydratation der Ionen, der geschwindigkeitsbestimmend sein kann, von der Oberflächengeometrie ab.⁴⁷

Die Auswertung der Kristallisationskinetik wird dadurch erschwert, dass die Zahl der Teilchen sich ändern, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt infolge der abnehmenden Übersättigung wechseln und die Form und Größe der Teilchen sich durch Reifungs- und Rekristallisationsvorgänge ändern kann.

Im Falle des Calciumcarbonats wird die Situation dadurch erschwert, dass im Reaktionsverlauf mehrere kristalline Phasen auftreten können, die sich durch Rekristallisation ineinander umwandeln können.⁴⁸ Im Fall des induzierten Wachstums von Calcit in einer übersättigten Lösung haben Reddy und Nancollas einen oberflächen-kontrollierten Prozess zweiter Ordnung beobachtet. Bekräftigt wird diese Beobachtung durch den Umstand, dass die Rührgeschwindigkeit sich nicht auf die Kristallisationsgeschwindigkeitskonstante auswirkt, das Kristallwachstum jedoch durch geringe Mengen eines Polyphosphonates inhibiert wird.^{49,50} Bestätigt werden die Ergebnisse durch Fällungsexperimente, bei denen die Zusammensetzung konstant gehalten wird.⁵¹ Im Fall der Bildung aus einer übersättigten Lösung existiert kein einheitlich akzeptierter Mechanismus.⁵² Söhnel und Mullin haben in diesem Zusammenhang die Bildung von Calciumcarbonat untersucht, indem sie CaCl_2 mit

Na_2CO_3 mit verschiedener Anfangskonzentration gemischt und die Induktionszeit sowie die Zahl der gebildeten Kristalle gemessen haben. Auf diese Weise wurde die Bildung von Calcit und Vaterit beobachtet. Die so gewonnenen Ergebnisse haben sie entsprechend einer homogenen Keimbildung und dem BCF-Modell interpretiert.³⁰ Hingegen hat Verdoes Experimente bei konstantem pH-Wert und konstanter Carbonatkonzentration durchgeführt, wobei die unterschiedlichen Übersättigungen durch Variation der Calciumionenkonzentration erhalten wurden. Bei 25°C wurde die Bildung von Vaterit beobachtet, dessen Bildung im Sinne eines polynuklearen Mechanismus interpretiert wurde.⁵³ Dem gegenüber schlägt Kralj einen oberflächenkontrollierten Schraubenversetzungsmechanismus vor, bei dem die Dehydratation des Calciumions geschwindigkeitsbestimmend ist und Keimbildung heterogen erfolgt.⁵⁴ Ebenso kontrovers diskutiert sind die Umwandlung von Vaterit in Calcit unter wässrigen Bedingungen. Ogino et al. haben sich mit Bildungs- und Umwandlungsmechanismen beschäftigt.⁴⁸ Bei hoher Übersättigung wird zunächst die Bildung von amorphem Calciumcarbonat beobachtet, wobei das Ionenaktivitätsprodukt auf einem hohen Niveau bleibt und erst mit Auflösung des amorphen Calciumcarbonats dessen Löslichkeitsprodukt erreicht. Dies deutet daraufhin, dass die Bildung der metastabilen Phasen nicht auf dem Wege einer Festkörperumwandlung verläuft, sondern mit der Auflösung und anschließender Keimbildung/Kristallwachstum verbunden ist. Das Kristallwachstum stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Transformation dar. Der detaillierte Ablauf ist jedoch schwierig zu bestimmen und es zeigt sich, dass die Menge des gebildeten Vaterits ebenso von der Anfangskonzentration abhängt, was impliziert, dass die Bildung von Vaterit nicht sequentiell über amorphes Calciumcarbonat verläuft. Ogino hat ebenso beobachtet, dass eine Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes von ACC in der Anfangskonzentration direkt in der Bildung von reinem Vaterit resultiert.⁴⁸ Dieses Ergebnis steht jedoch in Widerspruch zu dem von Elfil, der bei ähnlicher Ionenaktivität, die durch Einleiten von CO_2 erzeugt worden ist, die Bildung von Monohydrocalcit beobachtet hat und bei Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes von Monohydrocalcit keine primäre Keimbildung beobachtet hat.³² Nach Ogino spielt ACC die Rolle als Carbonatquelle, wobei der eigentliche Umwandlungsmechanismus nicht zugänglich ist, weil keine klare Trennung zwischen Bildungs-/Auflösungsmechanismus des ACCs und der Bildung der kristallinen Phasen besteht.⁴⁸

2.4 Spinodale Entmischung versus klassische Keimbildung

Die klassische Keimbildungstheorie basiert darauf, dass von einer konstanten Zusammensetzung des Nukleus ausgegangen wird und diesem eine scharfe Grenzfläche zur Lösung zuordnet. Aufgrund dessen kann die freie Energie bezüglich der Oberfläche und des Volumens separat betrachten werden. Cahn und Hilliard haben eine Keimbildungstheorie entwickelt, bei der die Phasenseparation durch eine kontinuierliche Dichtefluktuations erfolgt, die keine Keimbildung benötigt (kritischer Radius).⁵⁵

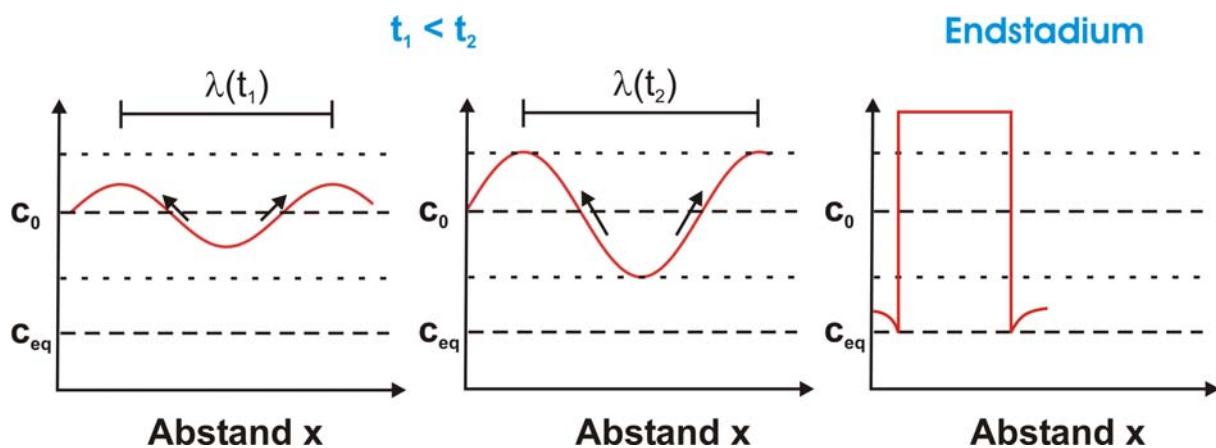


Abbildung 2.15 - Zeitlicher Ablauf der spinodalen Entmischung.⁵⁶

Die spinodale Entmischung erfolgt im instabilen Bereich, der sich in Abbildung 2.6 oberhalb der Übersättigungsgrenze anschließt und durch eine besonders hohe Übersättigung zugänglich ist. In diesem Bereich führt jede Dichtefluktuations zu einer Erniedrigung der freien Enthalpie. Dabei fluktuiert die lokale Konzentration um die zu Beginn eingestellte Konzentration. Durch Diffusion der Assoziats von stoffarmen Zonen in stoffreiche nimmt die Dichtefluktuations zu, wodurch die freie Energie erniedrigt wird. Im Gleichgewichtszustand präsentiert sich das System in einem Bild, das im Resultat der klassischen Keimbildung entspricht. Der zeitliche Ablauf ist in Abbildung 2.15 dargestellt.⁵⁶ In der Beschreibung spinodaler Entmischungsvorgänge von Legierungen, Stahl und Gläsern finden sich zahlreiche Anwendungen der Cahn-Hilliard Theorie.^{56,57} Für den Fall von niedermolekularen Verbindungen fasst Rieger die Situation so zusammen, dass die spinodale Entmischung bisher nicht beobachtet werden konnte, da dieser Prozess auf einer Zeitskala stattfindet, die experimentell schwer zugänglich ist. Die anfänglich gebildete Struktur wandelt sich zwecks Minimierung der Oberflächenenergie rasch in eine kompakte Form um.⁵⁸ Kryo-TEM-Aufnahmen an den Systemen Dimethylquinacridon (rotes Farbpigment), Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) und CaCO_3 direkt nach Zusammenführen beider Reaktanten geben Anlass für einen spinodalen

Entmischungsvorgang.^{59,60} Bei diesen hohen Übersättigungen ist jedoch der Einfluss des Mischungsprozesses, bei dem Dichtefluktuationen unvermeidlich sind, auf den beobachteten Kristallisationsprozess unklar.⁶¹ Im Falle von niedriger Übersättigung ist es jedoch unwahrscheinlich, dass die metastabile Zone durchschritten wird, ohne dass es zu einem Keimbildungsereignis kommt.

2.5 Schlussfolgerung

Im klassischen Sinne kann die Kristallisation in einen Keimbildungs- und in einen Wachstumsmechanismus unterteilt werden. In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Keimbildung in Abhängigkeit der Übersättigung homogen und heterogen verlaufen kann. Hat der entstandene Keim eine bestimmte Größe überschritten, so erfolgt weitere Stoffabscheidung im Kristallisationsprozess, dessen Ablauf durch die Oberfläche gesteuert werden kann oder durch den Transport der Bausteine. Für die oberflächengesteuerten Prozesse sind das mononukleare, polynukleare und das BCF-Modell vorgestellt worden. Für die im Experiment beobachtete Kinetik können acht verschiedene Schritte verantwortlich sein, von denen transport-, konvektions- und adsorptionskontrollierte Vorgänge in einem linearen Zusammenhang mit der Übersättigung stehen. Neben diesem klassischen Ansatz wird auch die Phasenbildung durch spinodale Entmischung in Erwägung gezogen, bei der die Produktbildung aus dem instabilen Bereich durch Dichtefluktuation ohne Keimbildung erfolgt. Diese Vorstellung wird vor allem bei Prozessen mit einer hohen Übersättigung in Erwägung gezogen. Ein konkreter Nachweis für die Gültigkeit im Falle des CaCO_3 steht noch aus. Für Systeme mit geringer Übersättigung ist der Ablauf via klassischer Keimbildung und Kristallwachstum wahrscheinlich.

Calciumcarbonatsystem kann nicht generell in dieses Schema der klassischen Keimbildung eingeordnet werden. Zwar ist die Bildung von Calcit durch induzierte Kristallisation geklärt, die nach einem oberflächenkontrollierten Prozess 2.Ordnung abläuft. Die Bildung aus der wässrigen Lösung wird jedoch kontrovers diskutiert und dadurch erschwert, dass Calciumcarbonat in 6 verschiedenen Phasen auftreten kann. Für die Bildung kann jedoch die Ostwald'sche Stufenregel nur bedingt angewendet werden, die vorhersagt, dass ACC als instabilste Phase zuerst gebildet und letztendlich in Calcit umgewandelt wird. Die Art und Weise der Fällungsmethoden, die im nächsten Kapitel detailliert besprochen werden, scheinen sich auf den Reaktionsverlauf auszuwirken. Die Schwierigkeit liegt darin, kurzzeitig auftretende Intermediate nachzuweisen. Die Rolle des amorphen Calciumcarbonats ist nur schwer durch kinetische Messungen zu erfassen, die in der Regel mit der Bildung einer

kristallinen Phase enden, da deren Bildung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und Auflösungsprozesse mit der Keimbildung der kristallinen Phase überlappen. Für die Fällung aus hoher Übersättigung deuten neuere Erkenntnisse durch Cryo-TEM-Messung daraufhin, dass die Bildung durch eine spinodale Entmischung und nicht durch homogene Keimbildung verläuft. Bei dieser Art von Fällung ist jedoch fraglich, welcher Anteil die Methode zu diesem Reaktionsverlauf beiträgt. Als Fazit lässt sich ziehen, dass der Fällungsmechanismus bezüglich der Zwischenprodukt noch nicht geklärt ist, insbesondere der Rolle des amorphen Calciumcarbonats.

2.6 Literatur

- (1) Myerson, A. S. *Handbook of Industrial Crystallization*, 2002.
- (2) Mann, S. *Biomineralization - Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2001.
- (3) Peric, J.; Vucak, M.; Krstulovic, R.; Brecevic, L.; Kralj, D. *Thermochim. Acta* **1996**, 277, 175-186.
- (4) Maciejewski, M.; Oswald, H.-R.; Reller, A. *Thermochim. Acta* **1994**, 234, 315-328.
- (5) Maslen, E. N.; Streltsov, V. A.; Streltsova, N. R. *Acta Cryst. B* **1993**, 49, 636-641.
- (6) Chessin, H.; Hamilton, W. C.; Post, B. *Acta Cryst.* **1965**, 18, 689-693.
- (7) Meyer, H. J. *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1965**, 121, 220-242.
- (8) Jarosch, D.; Heger, G. *Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt.* **1986**, 35, 127-131.
- (9) Effenberger, H. *Mon. Chem.* **1981**, 112, 899-909.
- (10) Mullin, J. W. In *Crystallization*, 4. Auflage.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2001; 86-134.
- (11) Davies, C. W. *Journal of the Chemical Society, Abstracts* **1938**, 2093-2098.
- (12) Moore, W. J.; Hummel, D. O. In *Physikalische Chemie*, 2. Auflage.; Walter de Gruyter: Berlin, 1976; 524-529.
- (13) Brecevic, L.; Nielsen, A. E. *J. Cryst. Growth* **1989**, 98, 504-510.
- (14) Kralj, D.; Brecevic, L. *Colloids Surf. A* **1995**, 96, 287-293.
- (15) Clarkson, J. R.; Price, T. J.; Adams, C. J. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1992**, 88, 243-249.
- (16) Bischoff, J. L.; Fitzpatrick, J. A.; Rosenbauer, R. J. *J. Geol.* **1993**, 101, 21-33.
- (17) Plummer, L. N.; Busenberg, E. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, 46, 1011-1040.
- (18) Gal, J. Y.; Bollinger, J. C.; Tolosa, H.; Gache, N. *Talanta* **1996**, 43, 1497-1509.
- (19) Mann, S. In *Biomineralization - Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*; Compton, R. G.; Davies, S. G.; Evans, J., Eds.; Oxford University Press: Oxford, 2001; 58-61.
- (20) Stranski, I. N.; Totomanow, D. Z. *Phys. Chem. A-Chem. Thermodyn. Kinet. Elektrochem. Eigensch.* **1933**, 163, 399-408.
- (21) Van Santen, R. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5768-5769.
- (22) Bolze, J.; Peng, B.; Dingenouts, N.; Panine, P.; Narayanan, T.; Ballauff, M. *Langmuir* **2002**, 18, 8364-8369.
- (23) Nielsen, A. E. *Croat. Chem. Acta* **1970**, 42, 319-&.
- (24) De Yoreo, J. J.; Vekilov, P. G. In *Biomineralization*, 2003; Vol. 54, 57-93.
- (25) Kashchiev, D.; van Rosmalen, G. M. *Cryst. Res. Technol.* **2003**, 38, 555-574.
- (26) Lieser, K. H. *Angew. Chem.* **1969**, 81, 206-221.

- (27) Nielsen, A. E. *Kristall und Technik* **1969**, 4, 17-38.
- (28) Chang, Y. C.; Myerson, A. S. *Aiche J.* **1985**, 31, 890-894.
- (29) Kiefer, J.; Hedrick, J. L.; Hilborn, J. G. In *Macromolecular Architectures*, 1999; Vol. 147, 161-247.
- (30) Söhnel, O.; Mullin, J. W. *J. Cryst. Growth* **1982**, 60, 239-250.
- (31) Söhnel, O.; Mullin, J. W. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 123, 43-50.
- (32) Elfil, H.; Roques, H. *Aiche J.* **2004**, 50, 1908-1916.
- (33) Elfil, H.; Roques, H. *Desalination* **2001**, 137, 177-186.
- (34) Greenberg, S. A.; Copeland, L. E. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 1057-1059.
- (35) Volmer, M.; Weber, A. Z. *Phys. Chem. - Stöchiom. Verwandt.* **1926**, 119, 277-301.
- (36) Becker, R.; Döring, W. *Ann. Phys.-Berlin* **1935**, 24, 719-752.
- (37) Jackson, K. A. In *Kinetic Processes*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2004; 175-201.
- (38) Kahlweit, M. Z. *Phys. Chem. -München* **1960**, 25, 1-25.
- (39) Brecevic, L.; Kralj, D. *Surfactant Science Series* **2000**, 88, 435-474.
- (40) Mullin, J. W. In *Crystallization*, 4. Auflage.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2001; 195-201.
- (41) Ohara, M.; Reid, R. C. In *Modeling Crystal Growth from Solution*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, N. J., 1973; 19-46.
- (42) Mullin, J. W. In *Crystallization*, 4. Auflage.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2001; 216-288.
- (43) Burton, W. K.; Cabrera, N.; Frank, F. C. *Philos. Trans. R. Soc. Ser. A* **1951**, 243, 299-358.
- (44) Chernov, A. A.; Budurov, S. I. *Sov. Phys. Crystl.* **1965**, 9, 388-&.
- (45) Nielsen, A. E. *Croat. Chem. Acta* **1980**, 53, 255-279.
- (46) Marc, R. Z. *Phys. Chem. - Stöchiom. Verwandt.* **1908**, 61, 385-398.
- (47) Nielsen, A. E. *Croat. Chem. Acta* **1987**, 60, 531-539.
- (48) Ogino, T.; Suzuki, T.; Sawada, K. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, 51, 2757-2767.
- (49) Reddy, M. M.; Nancollas, G. H. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, 36, 166-172.
- (50) Nancollas, G. H.; Reddy, M. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, 37, 824-830.
- (51) Kazmierczak, T. F.; Tomson, M. B.; Nancollas, G. H. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 103-107.
- (52) Gomez-Morales, J.; Torrent-Burgues, J.; Rodriguez-Clemente, R. *J. Cryst. Growth* **1996**, 169, 331-338.
- (53) Verdoes, D.; Kashchiev, D.; Vanrosmalen, G. M. *J. Cryst. Growth* **1992**, 118, 401-413.
- (54) Kralj, D.; Brecevic, L.; Nielsen, A. E. *J. Cryst. Growth* **1990**, 104, 793-800.
- (55) Cahn, J. W.; Hilliard, J. E. *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 258-267.
- (56) Wagner, R.; Kampmann, R. In *Phase Transformation in Materials*; Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E. J., Eds.; VCH-Verlag: Weinheim, 1991; Vol. 5, 215-303.
- (57) Cahn, J. W. *Trans. Met. Soc. Aime* **1968**, 242, 166-180.
- (58) Rieger, J. In *Polymer Crystallization: observations, concepts and interpretations*; Sommer, J.-U.; Reiter, G., Eds.; Springer Verlag: Berlin, 2003; Vol. 606, 7-16.
- (59) Haberkorn, H.; Franke, D.; Frechen, T.; Goesele, W.; Rieger, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 259, 112-126.
- (60) Rieger, J.; 2005; persönliche Kommunikation
- (61) Rieger, J.; Thieme, J.; Schmidt, C. *Langmuir* **2000**, 16, 8300-8305.

Kapitel 3 – Methoden zu Synthese von Calciumcarbonat

Zur Synthese von Calciumcarbonat sind verschiedene Strategien entwickelt worden. Die Vorgehensweise orientiert sich an Reinheit, Substanzmenge, Polymorphismus und an den gewünschten Eigenschaften, die bei der Synthese erzielt werden sollen. Durch die Wahl der Synthesemethode werden Eigenschaften wie Morphologie und Phase des gebildeten Calciumcarbonats beeinflusst. Je nach Edukt wird der Zustand der Übersättigung schneller oder langsamer erreicht, was sich in der Keimzahl und in der Größe der gebildeten Kristallite zeigt. Für industrielle Applikationen entscheiden die Faktoren Qualität und Ausbeute über die verwendete Fällungstechnik. Hingegen rückt von wissenschaftlichem Standpunkt gesehen die Wirkung einzelner Zusätze oder der Syntheseweg selbst, die zu einem modifizierten Produkt führen, in den Vordergrund.

Die industrielle Produktion von Calciumcarbonat umfasst vor allem die folgenden Verfahren: Eine Möglichkeit besteht in der Reaktion von gelöschtem Kalk mit Kohlenstoffdioxid oder dessen Carbonatsalzen. Der gelöschte Kalk (Calciumhydroxid; $\text{Ca}(\text{OH})_2$) wird durch die exotherme Reaktion von gebranntem Kalk (CaO) mit Wasser erhalten. Anstelle von gelöschtem Kalk kann die Synthese entsprechend auch durch Einleitung von Kohlenstoffdioxid und Ammoniak in Calciumchloridlösung durchgeführt werden. Eine andere Möglichkeit stellt die thermische Zersetzung von Calciumformiat, -acetat und -oxalat dar. Des Weiteren wird häufig die Fällungsreaktion von wässrigen Calciumsalzen mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumcarbonaten verwendet.¹ So produziert die Firma Solvay Calciumcarbonat unter dem Namen SOCAL. In einem ersten Schritt wird Kalk, der natürliche Verunreinigungen aufweist, bei 900°C zu Calciumoxid gebrannt. In einem exothermen Prozess, der auch als Kalklöschten bekannt ist, wird der gebrannte Kalk zu Calciumhydroxid umgesetzt. Das erhaltene Kalkwasser wird gereinigt und durch Einleitung von Kohlenstoffdioxid erhält man reines Calciumcarbonat. Im Wesentlichen steuert die Temperatur die Bildung von Calcit oder Aragonit.^{2,3}

Im Hinblick auf die genauere Untersuchung des Fällungsprozesses von Calciumcarbonat wird in diesem Kapitel auf die Synthesemethoden näher eingegangen, die in der Vergangenheit im Labormaßstab zur Anwendung kamen. Festkörperreaktionen, wie die Pyrolyse von Formiaten und Oxalaten, und heterogene Reaktionen, wie die Einleitung von Kohlenstoffdioxid in

gelöschtem Kalk, sind aus ökonomischer Sicht zur Herstellung von Calciumcarbonat für die Industrie geeignet. Zur Untersuchung von biomimetischen Systemen oder Modellsystemen bieten homogene Reaktionsbedingungen bessere Voraussetzungen.

3.1 Fällung von Calciumcarbonat

In wässrigem Medium tritt die Bildung von Calciumcarbonat ein, wenn das Löslichkeitsprodukt bezüglich der Calcium- und Carbonatkonzentration überschritten wird. Die Fällung lässt sich bezüglich des Mischens der Reaktanten und der Regulierung des pH-Wertes auf verschiedene Weisen realisieren. Die einfachste Anordnung besteht in der schnellen Mischung einer Calciumchlorid- mit einer Natriumcarbonatlösung.⁴⁻⁷ Bei ausreichender Ionenkonzentration von Calcium und Carbonat wird eine Übersättigung erzielt, die zur spontanen Bildung von Calciumcarbonat führt. Der erhaltene Feststoff besteht zu mehr als 90% aus Vaterit und bis zu 10% aus Calcit. Infolge der Carbonatfällung sinkt in der Lösung der pH-Wert, da das gelöste Carbonat im Gleichgewicht mit dem Hydrogencarbonat steht. Die Entfernung von Carbonat aus dem wässrigen System bewirkt im Carbonat-Gleichgewicht eine Abnahme in der Hydrogencarbonatkonzentration, wodurch sich die Hydroxylionenkonzentration erniedrigt (vgl. Abbildung 3.1, Berechnung siehe im Anhang).⁸ Wird der pH-Wert durch Zugabe von Natriumhydroxid oberhalb von pH 9,5 gehalten, so entsteht hauptsächlich Calcit.⁹

In einer weiteren Variante kann die Lösung der einen Komponente vorgelegt werden und die andere wird zugegeben. Bei einer Temperatur von 40°C wird nach 30 min Reaktionszeit ausschließlich Calcit gefunden, während bei einer Temperatur von 70°C reiner Aragonit entsteht.¹⁰ Anstelle der Natriumcarbonatlösung kann auch von Natriumbicarbonatlösung gestartet werden.¹¹ Die Menge an freiem Carbonat wird durch Zugabe von NaOH reguliert. Im Gegensatz zur Sodalösung, bei der der pH-Wert mittels HCl eingestellt werden kann, werden so keine Chloridionen ins System eingebracht. Kitano beobachtete bereits einen Einfluss auf die Polymorphie durch die Zugabe verschiedener Salze. Ammoniumchlorid und Natriumchlorid bewirkte eine Inhibierung der Bildung von Aragonit zu Gunsten von Calcit.¹² Durch Magnesiumionen wird bekanntermaßen die Bildung von Aragonit begünstigt.¹³⁻¹⁵ Dieser Effekt fällt jedoch mit Magnesiumsulfat und Magnesiumbicarbonat deutlich schwächer aus, als mit Magnesiumchlorid.¹²

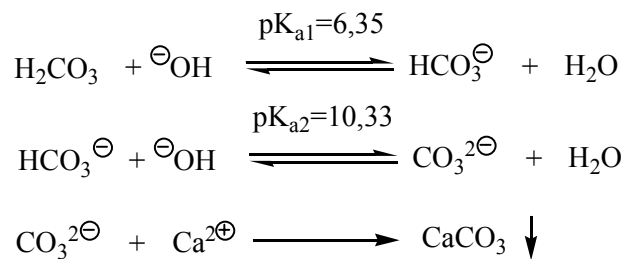
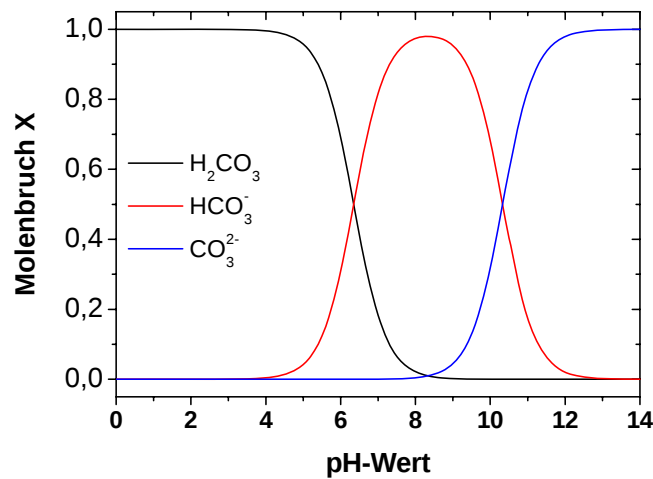


Abbildung 3.1 – Fällungsreaktion mit gekoppeltem Carbonatgleichgewicht. Im Graphen ist das pH-abhängige Gleichgewicht von Kohlensäure mit Hydrogencarbonat und Carbonat in einem geschlossenen System dargestellt. Die Bildung von schwerlöslichen Carbonatsalzen bewirkt eine Erniedrigung der Carbonationenkonzentration, dessen Abnahme durch Verschiebung des Hydrogencarbonat-Carbonat-Gleichgewichts ausgeglichen wird. Infolge dessen nimmt der pH-Wert im System ab.

Diese Beispiele führen vor Augen, dass die Wirkung der an dem Fällungsprozess nicht mittelbar beteiligten Ionen nicht zu vernachlässigen ist, selbst wenn diese Gegenionen nicht zu einer Mitfällung tendieren, wie es im Fall von Phosphat aufgrund des niedrigeren Löslichkeitsproduktes von Calciumphosphat beobachtet wird. Um den potentiellen Einfluss von Natrium- und Chloridionen auf das Reaktionsgeschehen zu vermeiden, sind Kralj et al. einen Schritt weitergegangen und setzten für ihre Fällungsversuche Calciumhydroxid und Kohlensäure in Wasser gelöst ein.¹⁶

Zur Untersuchung der Wachstumskinetik hat Nancollas die Methode der konstanten Zusammensetzung („Constant Composition“) eingeführt.¹⁷⁻¹⁹ Im Gegensatz zu der simplen Fällungsmethode wird durch langsame Zugabe der Carbonat- zur Calciumchloridlösung zunächst eine übersättigte Lösung hergestellt. Die konstante Zusammensetzung des Reaktionsgemischs wird im Laufe der Kristallisation durch die regulierte Zugabe beider Lösungen erreicht und orientiert sich am gemessenen pH-Wert, wobei die Übersättigung konstant gehalten wird. Die Kristallisation wird durch Zugabe von Calcitkristallen definierter Größe induziert. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass der Wachstumsprozess an wohl

definierten Oberflächen bekannter Größe und Morphologie abläuft. Im Gegensatz zu den bisher angewendeten Impf-Wachstums-Techniken werden so nicht nur der pH-Wert konstant gehalten, sondern ebenso auch die Lage des Carbonat-Hydrogencarbonat-Gleichgewichts.²⁰

In Analogie zur „Constant Composition“ Methode funktioniert die „double-jet“ Technik, die ursprünglich zur Fällung von Silberhalogenid-Kolloiden in der Photoindustrie entwickelt worden war.²¹ Diese Technik ermöglicht Kristallite mit einer engen Größenverteilung zu generieren. Zu diesem Zweck wird zu Beginn der Reaktion eine konstante Zahl von Keimen erzeugt, die durch kontinuierliche Zugabe der Edukte wachsen können.

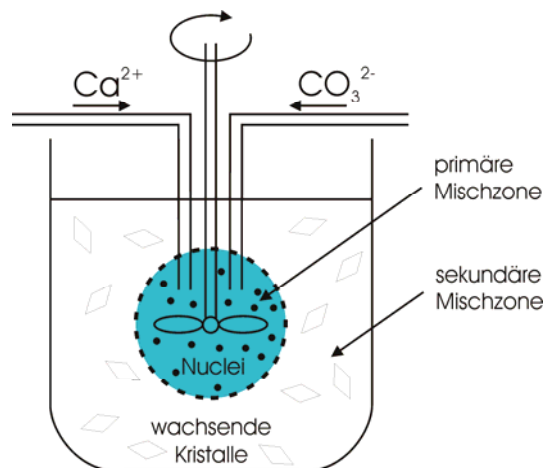


Abbildung 3.2 - Modell eines Reaktors mit „double-jet“ Technik. Beide Reaktionslösungen werden in einem Reaktionsgefäß gemischt, wobei es zur Bildung von zwei Reaktionszonen kommt. In der inneren Zone kommt es zur Bildung von instabilen Keimen, die in der äußeren Zone unter Auflösung zum Kristallwachstum beitragen.

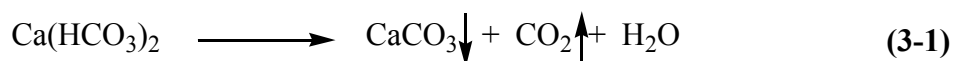
Nach Gutlof²² und Berry²³ wird für die Fällung von Silberhalogeniden mittels der „double-jet“ Technik der Reaktor in zwei Zonen unterteilt: In der inneren Zone, in der beide Substanzen injiziert werden, wird eine hohe Übersättigung erzielt und in der äußeren Zone ergibt sich durch die Homogenisierung eine konstante Ionenkonzentration (vgl. Abbildung 3.2). Im Laufe der Reaktion kommt es zur Bildung von Keimen, die durch die Homogenisierung in die sekundären Mischzonen gelangen. In Abhängigkeit der Übersättigung können diese Keime wachsen oder sich wieder auflösen. Durch kontinuierliche Eduktzugabe wird ein Zustand erreicht, indem die Keime in der sekundären Mischungszone wachsen können. Durch Ostwaldreifung lösen sich dort kleinere Partikel zu Gunsten größerer auf. Eine mehr oder minder konstante Zahl wachsender Partikel wird durch Regulierung der Zuflussmenge und der Durchmischung erreicht. Die Übersättigung in der primären Zone muss so eingestellt werden, dass sich neu bildende Keime wieder auflösen und zum Wachstum der gebildeten Partikel in der sekundären Zone beitragen. Auf diese Weisen können die wenigen

zu Beginn der Reaktion gebildeten Keime zu Kristallen in einer engen Größenverteilung heranwachsen. In Bezug auf die Fällung von Silberhalogeniden ist die Methode der „double-jet“ Fällung recht gut charakterisiert (vgl. Stavek²¹). Neben der Erzeugung von Silberhalogeniden eignet sich diese Methode auch zur Fällung anderer schwer löslicher Salze.²⁴⁻²⁹ Im Bereich der Fällung von Calciumcarbonat lässt sich mit Hilfe dieser Technik gut der Inhibierungseffekt von Polymeradditiven untersuchen, da die heterogene Keimbildung unterdrückt wird.^{30,31}

Zur Untersuchung der Frühstadien der Calciumcarbonatbildung bedarf die Art der Fällung von Calciumcarbonat durch Mischung zweier Komponenten einer Adaption, die als „Stopped-Flow“ Methode bekannt ist. Als Pionier auf diesem Gebiet gilt Nielsen, der bereits früh die primäre Keimbildung von einigen Salzen untersucht hat.³² Bei dieser Methode werden Calciumchloridlösung und Natriumcarbonatlösung rasch vermischt und in eine Messzelle gepumpt. Der Mischprozess muss innerhalb der Induktionszeit der Keimbildung beendet sein, um die Kinetik der Keimbildung beobachten zu können. Ballauff, Rieger, Liu, Heeley haben sich unter anderem dieser Methode bedient, um Einblicke in die Frühstadien der Calciumcarbonatbildung zu erhalten.³³⁻³⁶

Als Pendant zur schnellen Fällungsmethode durch Mischen zweier Reaktionskomponenten stehen dem gegenüber die diffusionskontrollierten Methoden, die z.B. im Bereich der Biomineralisation für in-vitro Experimente eingesetzt werden. Der Zeitraum der Kristallisation kann sich über Tage und Wochen erstrecken. Weite Verbreitung erfreut sich die Ammoniumcarbonat-Methode.³⁷⁻³⁹ Dieses Verfahren beruht auf der langsamen Zersetzung von Ammoniumcarbonat in einem geschlossenen Reaktor, in dem sich eine wässrige calciumchloridhaltige Lösung mit dem zu untersuchenden Substrat befindet. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird durch die Diffusion des Kohlenstoffdioxids und des Ammoniaks in die wässrige Lösung kontrolliert.

Nach dem gleich Prinzip verläuft die Kitano Methode, bei der von einer gesättigten Calciumhydrogencarbonatlösung ausgegangen wird.¹² In diesem Fall führt jedoch nicht die Einleitung von CO_2 in irgendeiner Form zur Produktbildung, sondern wie Gleichung (3-1) zu entnehmen ist, dessen Freisetzung. Die gesättigte Calciumcarbonat Lösung wird durch Einleiten von CO_2 in Calcitsuspension, anschließender Filtration und wiederholter CO_2 -Sättigung durchgeführt. Die Bildung von kristallinem Calciumcarbonat kann sich über mehrere Wochen hinziehen.



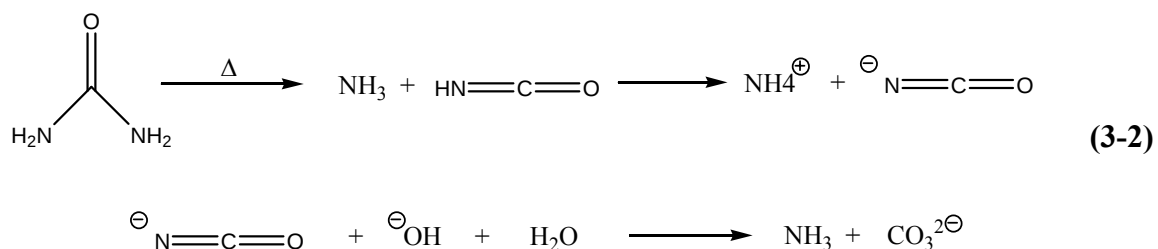
Eine metastabile Calciumhydrogencarbonatlösung kann auch auf eine zweite Weise synthetisiert werden, indem von einer Natriumhydrogencarbonatlösung gestartet wird, die mit Calciumchloridlösung vermischt wird. Anschließend wird mit verdünnter Natronlauge der pH-Wert auf 8,3 eingestellt.⁴⁰

Eine andere Art der Diffusionskontrolle wird durch Modifikation des Reaktionsmediums erzielt. Die Kristallisation kann in wässrigem Medium oder in einem gequollenen Gel erfolgen, in das die reaktiven Komponenten von entgegengesetzten Positionen aus hineindiffundieren („Double Diffusion“ Methode). Mit dieser Technik lassen sich große einzelne Kristalle erzeugen, deren Wachstum und Morphologie sich unter anderem mittels Lichtmikroskopie verfolgen lässt. Als Medium eignen sich anorganische Verbindungen wie Wasserglas, Natriummetasilicat, aber auch organische Komponenten wie Glyzerin, Gelatine, Agarose.⁴¹⁻⁴⁴ Aufgrund der erhöhten Lösungsmittelviskosität, die durch diese Zusätze verursacht werden, wird das Absinken der Kristallite verzögert und die Wahrscheinlichkeit der Kollision zweier Kristallite minimiert. In diesem Medium wachsen die Kristalle kontrolliert durch den diffusionsbestimmten Nachschub an Ionen. In Anlehnung an die „Constant-Composition“ Methode haben Eppler et al. diese diffusionskontrollierte Mineralisation weiterentwickelt und deren Vorteile gegenüber der Ammoniumcarbonat-Methode herausgearbeitet.³⁷ Am Beispiel des Rinder Serum Albumins kann er mit der pH-kontrollierten Diffusionsmethode deren Inhibierungseffekte verdeutlichen. Im Ammoniumcarbonatexperiment bleibt dieser Effekt aus. Diese Diskrepanz führt der Autor zum einen auf die pH-Schwankungen zurück, die infolge der CaCO_3 -Bildung auftreten, und zum anderen auf die Bildung von Ammoniumcarbonat, durch dessen Anwesenheit der Fällungsprozess beeinflusst werden kann.

Zur Untersuchung der Frühstadien sind die diffusionskontrollierten Methoden nicht geeignet. Die langsame Reaktionskinetik führt zu heterogenen Versuchsbedingungen, so dass sich der Keimbildungsbereich entweder nicht genau vorhersagen lässt, oder dieser Bereich für Streuexperimente schlecht zugänglich ist. Bei den übrigen Verfahren, die durch Mischung zweier Komponenten die Fällung von Calciumcarbonat herbeiführen, wird eine entsprechend große Übersättigung erzeugt, die in einer schnellen Partikelbildung endet. Abgesehen von der „Stopped-Flow“ Methode lassen sich mit diesem einfachen Reaktionsprinzip Phänomene wie Rekristallisation und Alterung gut untersuchen.⁴⁵ Ein Nachteil dieser Fällungsmethode ist aus der analytischen Chemie bekannt.⁴⁶ Demnach führt die Fällung von Hydroxiden in Gegenwart von unterschiedlichen Kationen unter heterogenen Bedingungen durch schnelle Zugabe der Reaktionslösung zu starker Mitfällung. Als Ursache werden lokale Konzentrationseffekte

genannt. Gordon fasst zusammen, dass die Fällung von Hydroxiden, Phosphaten und dergleichen, die homogen in Lösung gebildet werden, eine deutlich geringere Mitfällung aufweisen. Als Beispiele nennt er Harnstoff, Acetamid und Hexamethyltetramin, die sich thermisch zersetzen und homogen in Lösung Ammoniak freisetzen.⁴⁶

Die Thermolyse von Harnstoff ist später zur Synthese nadelförmigen Aragonits unter homogenen Bedingungen verwendet worden.^{47,48} Thermisch zersetzt sich der Harnstoff in Ammoniak und Carbonat entsprechend Gleichung (3-2).



Sondi und Matijevic führen die Hydrolyse von Harnstoff unter Hilfe von Enzymen katalytisch bei Raumtemperatur durch. In einem nicht-turbulentem System können sie die Bildung von amorphem Calciumcarbonat beobachten, das mit fortschreitender Reaktionsdauer als Vaterit kristallisiert und sich schließlich in Calcit umwandelt.⁴⁹ Diese Reaktion verläuft zwar unter homogenen Bedingungen, wodurch sie sich für die Untersuchung von Vorstufen eignet, der Einfluss des Enzyms auf den Kristallisationsverlauf ist jedoch nicht geklärt. Zur Untersuchung der Wirkung von Polymeren, die mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation hergestellt worden sind, kann diese Methode nicht eingesetzt werden, da die Urease durch Schwermetallionen wie Kupfer(II)-ionen inhibiert wird.⁵⁰

Es zeigt sich, dass man prinzipiell drei Arten der Calciumcarbonatsynthese im Labormaßstab unterscheiden kann. Auf der einen Seite finden sich die rasch verlaufenden Methoden der Zwei-Komponenten Mischung und dem gegenüber stehen die diffusionskontrollierten Methoden, bei denen in der Regel die Bildung von Calcit beobachtet wird. Betrachtet man die Reaktionsgeschwindigkeit, so bewegt sich die homogene Fällungsmethode zwischen diesen beiden. Je nach Wahl der Reaktionsparameter kann amorphes Calciumcarbonat als Intermediat beobachtet werden.

Bisher erwies sich nur die „Stopped-Flow“ Methode als geeignet, die Partikelbildung von Calciumcarbonat in ihren frühen Stufen zu untersuchen. Wir sehen jedoch in der homogenen Reaktionsführung das Potential, die Reaktionsgeschwindigkeit zu verlangsamen und den Wachstumsprozess mittels Lichtstreuexperimenten zu verfolgen. Sondi hat diesen Reaktionsweg im Kontext der Biomineralisation gesehen, da die Urease und deren Abbauprodukt in der Natur in Pflanzen häufig anzutreffen sind. Die Bildung des amorphen

Calciumcarbonats führt er auf die Gegenwart und Wirkung des Enzyms zurück, das spezielle Aminosäuregruppen enthält.⁴⁹ Wir sehen jedoch in dieser Methode mehr das Potential einer homogenen Reaktionsführung, die unter bestimmten Bedingungen die Beobachtung des amorphen Calciumcarbonats als instabiles Intermediat ermöglicht.

3.2 Kontrollierte Freisetzung von Carbonat – ein neuer Weg

Zur Untersuchung der frühen Wachstumsstadien bei der Bildung von Calciumcarbonat suchen wir in Anlehnung an die enzymatische Harnstoffzerersetzung⁴⁹ eine Reaktion, die Carbonat liefern kann, ohne mit ihren Abbauprodukten den Wachstumsprozess zu beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit sind zwei alternative Wege überprüft worden. Eine Möglichkeit zur in situ Generierung von Carbonat bietet die photochemische Decarboxylierung und zum anderen die basische Hydrolyse eines Alkylcarbonats (vgl. Abbildung 3.3). Unter alkalischen Bedingungen führt die Bestrahlung von 2-Nitrophenylessigsäure zu 2-Nitrotoluol unter Freisetzung von Carbonat. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Carbonat in Lösung bietet die Bestrahlung von Brenztraubensäure oder einem carbonsäurefunktionalisierten Benzophenonderivat.⁵¹⁻⁵³ Mit all diesen Substraten ist es möglich, auf photochemischem Weg Calciumcarbonat in Lösung zu erzeugen, jedoch sind wie im Fall der Brenztraubensäure die Ausbeuten an Calciumcarbonat aufgrund der geringen Quantenausbeute sehr gering, da die Photodecarboxylierung der Brenztraubensäure hauptsächlich über die freie Säure verläuft; zur Herstellung von CaCO_3 muss der pH-Wert jedoch im alkalischen Bereich liegen.

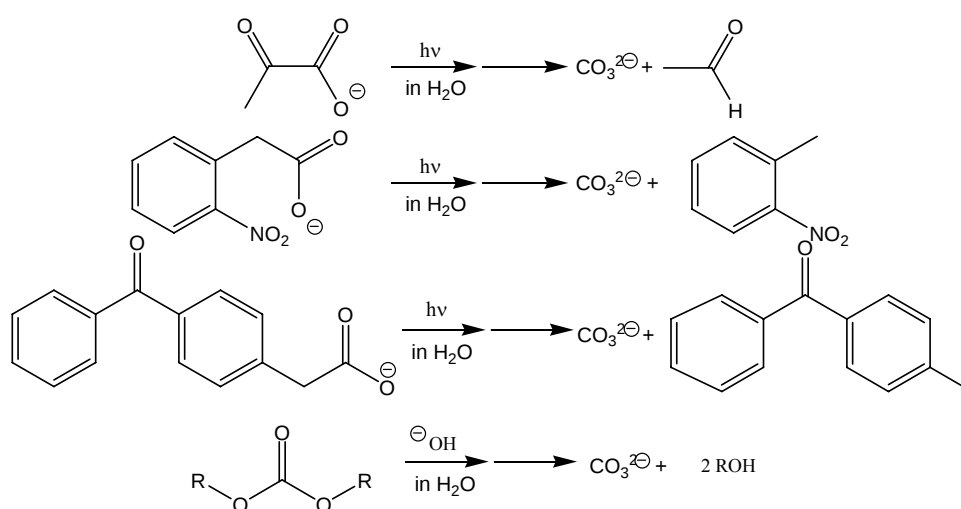


Abbildung 3.3 - In situ Erzeugung von Carbonat. Durch Decarboxylierung von Brenztraubensäure, 2-Nitrophenylessigsäure und 4-Benzoyl-Phenylessigsäure kann auf photochemischem Weg Carbonat erzeugt werden. Alternativ liefert die basische Hydrolyse von Alkylcarbonat ebenso Carbonat.

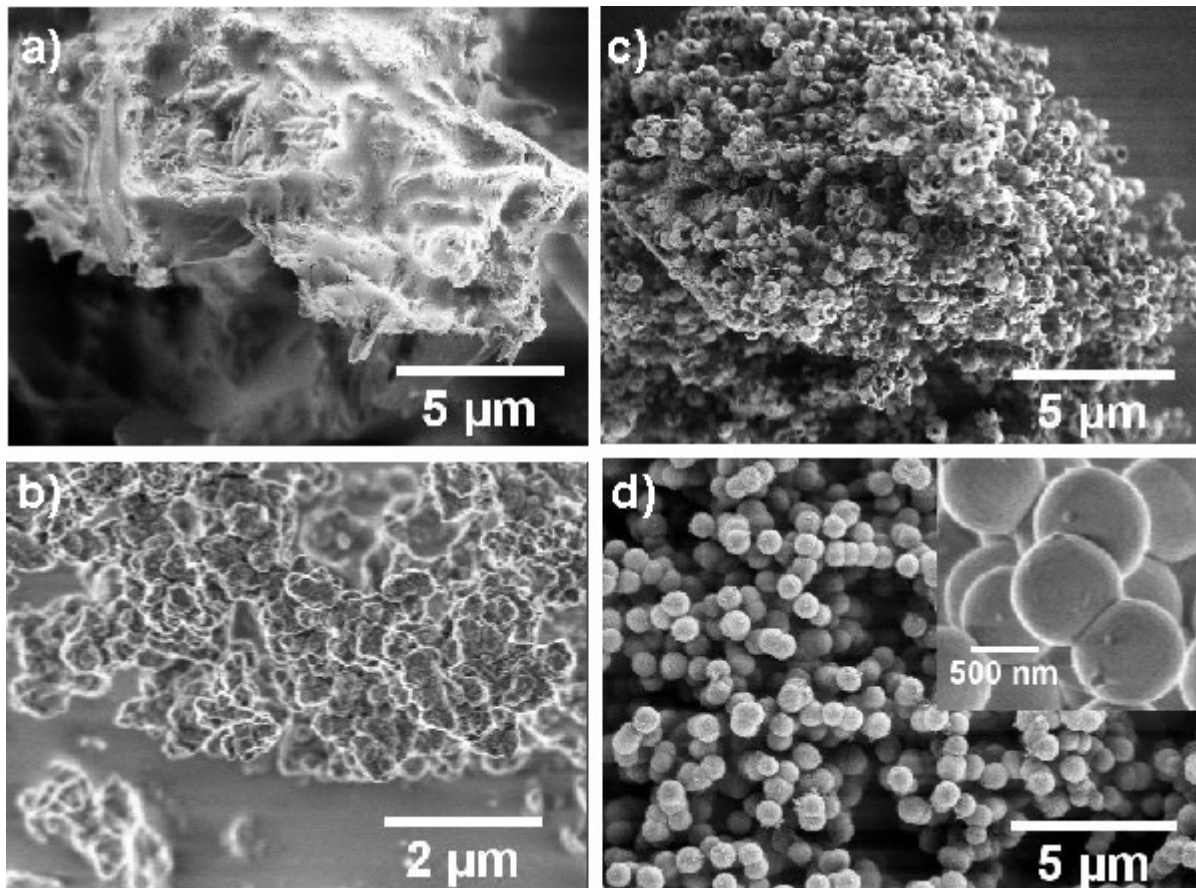


Abbildung 3.4 - SEM-Aufnahmen von CaCO_3 synthetisiert mittels photochemischer Decarboxylierung von (a) 2-Nitrophenylessigsäure, (b) Brenztraubensäure, (c) 4-Benzoyl-Phenylessigsäure und (d) mittels basischer Hydrolyse von Dimethylcarbonat.

In Abbildung 3.4 a-c) sind die SEM-Aufnahmen der einzelnen Fällungsprodukte dargestellt. Im Fall der 2-Nitrophenylessigsäure führt das Produkt der photochemischen Decarboxylierung zu gefärbtem Calciumcarbonat. Mittels SEM erkennt man nur beschichtete, nicht definierte Partikel. Im Fall des Benzophenonderivates fungiert das Abbauprodukt vermutlich als Templat, so dass Calciumcarbonat in Form von halb offenen Hohlkugeln gebildet wird.⁵⁴ Zur Untersuchung des Keimbildungsprozesses von Calciumcarbonat erscheint die Methode der photochemischen Decarboxylation als weniger geeignet.

Eine zweite Möglichkeit zur in situ Erzeugung von Carbonat stellt die alkalische Hydrolyse von Alkylcarbonaten dar.⁵⁵ Die Hydrolyse erfolgt unter nukleophilem Angriff des Hydroxylions in zwei Stufen, die zur Bildung von Alkohol und Carbonat führen. In den durchgeführten Fällungsversuchen wird hauptsächlich Dimethylcarbonat als Kohlensäureester eingesetzt. Die Verseifungsgeschwindigkeit von Dimethylcarbonat liegt über der von Diethylcarbonat. Die Löslichkeit von Alkylcarbonaten in Wasser ist trotz der drei vorhandenen Sauerstoffatome begrenzt; sie nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge ab. Für

Dimethylcarbonat (DMC) in Wasser wird ab einer Konzentration von 12,7 Gew.% ($T=20,7^\circ\text{C}$) und für die Diethylcarbonat (DEC) schon ab 1,9 Gew.% ($T=20,1^\circ\text{C}$) eine Phasenseparation beobachtet.⁵⁶

Wird die Hydrolyse entsprechend der Standardvorschrift (siehe Kapitel 8.2) mit einer entsprechenden Basenmenge durchgeführt, so beobachtet man nach einer gewissen Induktionsperiode eine Trübung der Reaktionslösung. Nach Zentrifugation und Trocknung des Niederschlags werden die in Abbildung 3.4 d) abgebildeten Partikeln erhalten. Es handelt sich hierbei um amorphes Calciumcarbonat. In Kapitel 4 wird näher auf die Charakterisierung dieser Substanz eingegangen. Die Induktionsperiode und die Kinetik des Partikelwachstums werden durch die Temperatur und die Hydrolysegeschwindigkeit des Alkylcarbonats gesteuert.

Im Gegensatz zur enzymatischen Harnstoffzersetzung, bei der Ammoniak zur Mitfällung von Ammoniumcarbonat führen kann, ist der bei der alkalischen Hydrolyse von Alkylcarbonaten entstehende Alkohol unproblematisch. Viele Studien bezüglich des Einflusses von Alkoholen auf die Bildung von Calciumcarbonat gibt es nicht. Manoli et al. haben die Kinetik der Vateritbildung mit Hilfe der „Constant-Composition“ Methode in Gegenwart von Ethanol, Isopropanol und Diethylenglykol untersucht.⁵⁷ Die Untersuchungen beschränkten sich auf 10 Vol.% Lösungen, jedoch wurde eine Änderung im Mechanismus der Kristallbildung nicht beobachtet. Die spontane Fällung führte immer zur Bildung von Vaterit. Der Alkohol unterbindet die Transformation des Vaterits zu Calcit und erhöht die Wachstumsrate von Vaterit. Dickinson hat den Einfluss von Methanol und Ethanol unter anderem mittels Ammoniumcarbonat-Methode untersucht.⁵⁸ Bei geringerem Methanolgehalt (1,7 Gew.%) entsteht überwiegend Calcit; bei 14 Gew.% Methanolanteil wird mehr Vaterit als Calcit erhalten und mit zunehmendem Alkoholgehalt kehrt sich dieses Verhältnis wiederum um. Zudem führt ein hoher Methanolgehalt zu bevorzugten Bildung von Punktdefekten in der Calcitmorphologie („hopper crystals“) an Stelle von rhomboedrischen Calcitwürfeln. Bei beiden Methoden wird die Stabilisierung von amorphem Calciumcarbonat nicht beobachtet, wie dies von Calciumphosphat bekannt ist.⁵⁹ Somit kann eine Stabilisierung von amorphem Calciumcarbonat durch Methanol in der von uns entwickelten Methode ausgeschlossen werden, da die auftretenden Produktkonzentrationen weit unter 14 Gew.% liegen.

Zur besseren Auswertung der Fällungsversuche, muss die Übersättigung zu jedem Zeitpunkt bekannt sein, bis die Partikelbildung einsetzt. Innerhalb der Induktionsperiode kann von konstanter Calciumkonzentration ausgegangen werden. Infolge der Alkylcarbonathydrolyse nimmt die Carbonatkonzentration zu. In guter Näherung kann zur Berechnung der

Übersättigung anstelle der Aktivitäten die Konzentration der Komponenten eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wird im nächsten Abschnitt auf die Kinetik der Dimethylcarbonat-hydrolyse näher eingegangen.

3.3 Kinetik der Hydrolyse von Dimethylcarbonat

Bisher wurde die alkalische Hydrolyse von Alkylcarbonaten nicht allzu sehr bearbeitet. Lediglich Skrabal hat den Reaktionsfortschritt mittels Säure-Base-Titration unter Verwendung unterschiedlicher Indikatoren verfolgt.⁶⁰ Jedoch wurde die Verseifung mittels Natriumcarbonat durchgeführt, so dass die erhaltenen Resultate nicht auf unser System übertragbar sind.

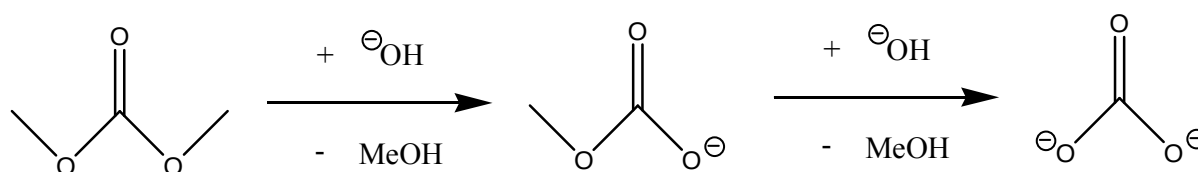


Abbildung 3.5 – Reaktionsschema der alkalischen Hydrolyse von Dimethylcarbonat

Der Reaktionsfortschritt (vgl. Abbildung 3.5) kann mittels Protonen-NMR verfolgt werden. Gemäß dem Reaktionsschema werden im Reaktionsverlauf drei verschiedene Signale beobachtet, die dem Dimethylcarbonat (DMC), dem Monomethylcarbonat (MMC) und dem Methanol (MeOH) zugeordnet werden. Mit Kenntnis der eingesetzten DMC-Konzentration lässt sich aus der Fläche der einzelnen Signale die jeweilige Produktkonzentration bestimmen, wobei zum Signal von DMC sechs Protonen und zum Signal von MMC bzw. MeOH jeweils drei Protonen beitragen. In Abbildung 3.6 ist der zeitliche Verlauf einer Esterhydrolyse bei konstanter Temperatur dargestellt. Zur Kalibrierung des NMR-Spektrums wird das Signal des Wassers herangezogen. Die Hydrolyse erfolgt in deuteriertem Lösungsmittel und als Base wird Natriumdeuteroxid eingesetzt.

Der Sinn dieser Kinetikreihe besteht nicht darin, Elementarreaktionen zu identifizieren und deren Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, sondern mittels apparanter Konstanten soll die Bestimmung des Carbonatgehalts ermöglicht werden. Strukturell ähnelt die Hydrolyse eines Alkylcarbonats der eines Dicarbonsäureesters und lässt sich deshalb unter Annahme gewisser Vereinfachungen kinetisch beschreiben. Intensiv hat sich Ingold mit der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten bei Diestern auseinandergesetzt, indem er eine Reihe von Approximationen verwendete.^{61,62} Für den Spezialfall stöchiometrischer Mengen von Base und Ester haben Frost et al. ein Verfahren entwickelt, mit dem die Konstanten numerisch berechnet werden können.⁶³ Zur Berechnung bei variablem Einsatzverhältnis

erscheint das Transformationsverfahren nach French geeignet. Durch Einführung einer konzentrationsabhängigen Zeitvariable lässt sich die Reaktionsordnung um eins erniedrigen, so dass beide Geschwindigkeitskonstanten zugänglich werden, was im folgenden näher erläutert und adaptiert wird.^{64,65}

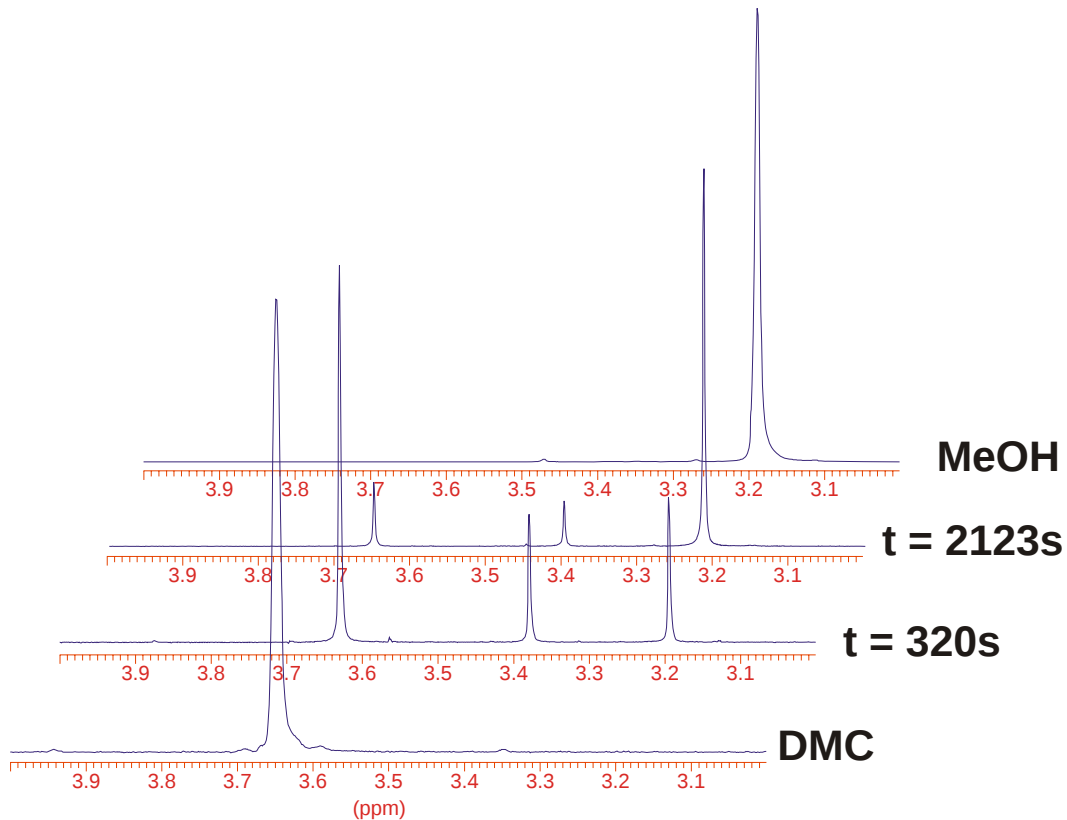


Abbildung 3.6 – NMR-Spektren von DMC und MeOH in D_2O als Referenz und Spektren zu verschiedenen Zeiten einer alkalischen Hydrolyse gemessen bei einer Temperatur von 302 K mit einem 300MHz-Spektrometer. Die Singulets werden von links nach rechts gesehen dem DMC, MMC und MeOH zugeordnet.

Durch Bestimmung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten ist zu zeigen, dass die alkalische Esterhydrolyse einer konkurrierenden Folgereaktion entspricht,



wobei A dem Dimethylcarbonat (DMC), B dem Hydroxylion (OH^-), C dem Intermediat Monomethylcarbonation (MMC), D dem Methanol (MeOH) und E dem Carbonation entspricht.

Für den Reaktionsfortschritt, der durch Umsatzvariable x_A dargestellt wird und den Verbrauch an Ester wiedergibt, ergeben sich folgende Bilanzgleichungen:

$$\begin{aligned}
 c_A &= c_{A,0} - x_A \\
 c_B &= c_{B,0} - c_D \\
 c_D &= 2 \cdot x_A - c_C \\
 c_E &= x_A - c_C
 \end{aligned}
 \tag{3-4}$$

Die mit Null indizierten Konzentrationsvariablen entsprechen der Anfangskonzentration der entsprechenden Edukte, hingegen die übrigen Variablen der Substanzmenge zum Zeitpunkt t . Für die zeitliche Änderung der Konzentration des Edukts und des Intermediats werden Zeitgesetze zweiter Ordnung erhalten.

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A c_B \\
 \frac{dc_B}{dt} &= -k_1 c_A c_B - k_2 c_C c_B \\
 \frac{dc_C}{dt} &= k_1 c_A c_B - k_2 c_C c_B
 \end{aligned}
 \tag{3-5}$$

Diese Zeitgesetze sind in allen Stufen zweiter Ordnung und ergeben ein nicht lineares Gleichungssystem, das sich nicht mehr geschlossen integrieren lässt. Zur Lösung des Systems wird eine Hilfsvariable

$$\tau = \int_0^{t_1} c_B dt
 \tag{3-6}$$

eingeführt und die Konzentration eines jeden Produktes durch eine reduzierte Größe dargestellt:

$$c_{A,red} = \frac{c_A}{c_{A,0}}; \quad c_{C,red} = \frac{c_C}{c_{A,0}}
 \tag{3-7}$$

Durch diese Transformation wird ein Zeitgesetz geringerer Ordnung erhalten:

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_{A,red}}{d\tau} &= -k_1 c_{A,red} \\
 \frac{dc_{C,red}}{d\tau} &= k_1 c_{A,red} - k_2 c_{C,red}
 \end{aligned}
 \tag{3-8}$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystems kann auf dem allgemein üblichen Weg mittels „Variation der Konstanten“ erfolgen.⁶⁶ Für die reduzierte Konzentration von DMC und MMC erhält man:

$$\begin{aligned}
 c_{A,red} &= e^{-k_1 \tau} \\
 c_{C,red} &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau})
 \end{aligned}
 \tag{3-9}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 wird aus der Steigung der Regressionsgeraden bestimmt, die sich aus folgendem Zusammenhang ergibt:

$$\ln c_{A,red} = -k_1 \cdot \tau \quad (3-10)$$

Zu diesem Zweck wird die Basenkonzentration über die Reaktionszeit t integriert, die sich gemäß Gleichung (3-4) aus der eingesetzten Basenkonzentration und der momentanen Methanolkonzentration berechnet. Zur Berechnung der zweiten Geschwindigkeitskonstante haben wir zwei Methoden überprüft. Die eine Methode ist in der Literatur als verbesserte Maximum Methode beschrieben.⁶⁶ Sie geht von folgender Gleichung aus, die sich durch Einsetzen der ersten Gleichung (3-9) in die zweite ergibt:

$$c_{C,red} = \frac{1}{1 - \chi_C} (c_{A,red} - c_{A,red}^{\chi_2}) \quad \text{mit} \quad \chi_C = \frac{k_2}{k_1} \quad (3-11)$$

In Abbildung 3.6 ist erkennbar, dass die Konzentration des Monomethylcarbonations ein Maximum durchläuft. Dieses Maximum wird durch Ableiten nach der Zeit t und Nullsetzen von Gleichung (3-11) unter Vernachlässigung des Trivialfalls $k_1 = k_2$ erhalten:

$$1 - \chi_C c_{A,red}^{\chi_2-1} = 0 \Leftrightarrow c_{A,red} = \chi_C^{\frac{1}{1-\chi_2}} \quad (3-12)$$

Setzt man den erhaltenen Wert für DMC-Konzentration in die zweite Gleichung von (3-9) ein, so kann für gegebene k_1 , k_2 Werte die maximale Konzentration des Zwischenprodukts berechnet werden:

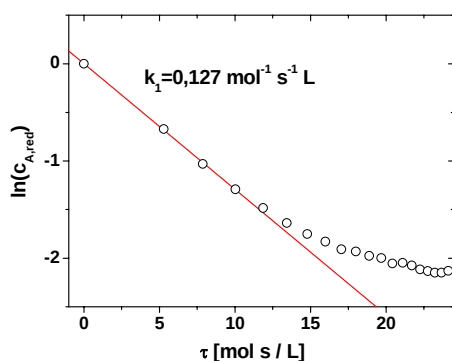
$$c_{C,red,max} = \chi_C^{\frac{\chi_2}{1-\chi_2}} \quad (3-13)$$

Auf diese Weise lässt sich durch die Maximalkonzentration von MMC und dem erhaltenen k_1 -Wert ein konstanter k_2 -Wert bestimmen. Dieser Weg ist jedoch nicht zu bevorzugen, da die Bestimmung des Peakmaximums der MMC-Konzentration recht ungenau ist. Außerdem kann auf anderem Wege gezeigt werden, dass k_2 von der Zeit abhängt. Die so erhaltene Konstante beschreibt das System nur zu Beginn der Reaktion recht gut, gegen Ende ergeben sich starke Abweichungen.

Die alternative Berechnung von k_2 ist dem vorzuziehen. Sie erfolgt unter Kenntnis von k_1 und mit Hilfe Gleichung (3-8) k_2 in Abhängigkeit von t :

$$k_2(t) = \frac{k_1 c_{A,red} - \frac{dc_{C,red}}{dt} \cdot \frac{1}{d\tau/dt}}{c_{C,red}} \quad (3-14)$$

a)



b)

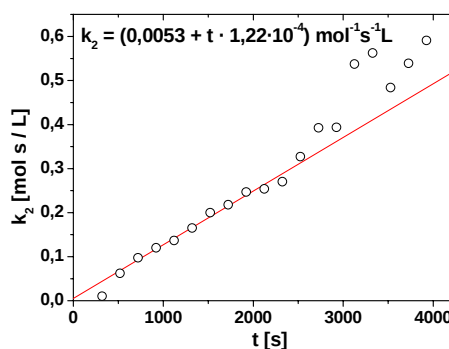


Abbildung 3.7 – Durch Auftragung von $\ln(c_{A,\text{red}})$ gegen t wird aus der Steigung der Regressionsgeraden die Geschwindigkeitskonstante k_1 bestimmt (a). Mit Hilfe von Gleichung (3-14) und k_1 wird zeitabhängig k_2 berechnet (b). Die Reaktionstemperatur beträgt 302 K.

In Abbildung 3.7 ist exemplarisch für die Messung bei einer Temperatur von 302 K die Bestimmung von k_1 und k_2 dargestellt. Die Berechnung von k_2 erfolgt zeitabhängig mit Hilfe von Gleichung (3-14) und der Geschwindigkeitskonstante k_1 . Im Fall der temperaturabhängigen Messungen erfolgt die Akquisition der Messdaten für das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum über einen Zeitraum von 80 s. Durch Einführung einer Induktionszeit wird erreicht, dass in der Auftragung zur Bestimmung von k_1 die Regressionsgerade mit der Anfangskonzentration des Esters zur Deckung kommt. Nach fortgeschrittenem Reaktionsverlauf weicht die Regressionsgerade in Abbildung 3.7 a) von den experimentellen Werten ab. Die Abweichung kann durch den zeitabhängigen Verlauf von k_2 gedeutet werden. Mit zunehmender Carbonatkonzentration nimmt k_2 zu; bei Esterverseifungen ist dieses Phänomen als Autokatalyse bekannt.⁶⁷ Infolge des zunehmenden Verbrauchs an Hydroxidionen wird die Geschwindigkeit der ersten Hydrolysestufe nach einiger Zeit verlangsamt. Für die Berechnungen der Produktkonzentrationen fällt diese Änderung in k_1 nicht stark ins Gewicht, da ein Großteil des Dimethylcarbonats zu Beginn umgesetzt wird. Eine genaue Erklärung für das lineare Verhalten des Geschwindigkeitsparameters k_2 bei dieser komplexen Folgereaktion kann nicht gegeben werden.

Tabelle 3.1 – Alkalische Hydrolyse einer 0,01 M Dimethylcarbonat-Lösung in D_2O bei verschiedenen Temperaturen ($[\text{OD}^-] = 0,02 \text{ M}$). Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten dieser Folgereaktion ist im Text näher beschrieben.

Temperatur [K]	$k_1 [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k_2(t) [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$
288	0,065	$0,004 + 1,98 \cdot 10^{-5} \cdot t$
302	0,127	$0,005 + 1,22 \cdot 10^{-4} \cdot t$
310	0,165	$0,115 + 5,29 \cdot 10^{-4} \cdot t$

Zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsparameter wird die Reaktion mit dem gleichen Ansatz bei zwei weiteren Temperaturen durchgeführt. Zur Bestimmung der entsprechenden Konstanten wird in der bisher beschriebenen Weise verfahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsparameter wird recht gut durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben. Für $k_2(t)$ lässt sich dieser Vergleich nur unter der Näherung durchführen, dass dieser Parameter beim Startpunkt Null entspricht. Im Arrhenius-Plot werden lediglich die Geradensteigungen von $k_2(t)$ aufgetragen. Für beide Parameter erreicht man in der Auftragung von $\ln k$ versus reziproke Temperatur eine Linearisierung gemäß dem Gesetz von Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3-15)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante bei einer Temperatur T , R die allgemeine Gaskonstante, E_a die Aktivierungsenergie der entsprechenden Elementarreaktion und A eine Proportionalitätskonstante darstellt. Mit den in Abbildung 3.8 angegebenen Werten können für eine beliebige Temperatur die Geschwindigkeitsparameter berechnet werden. Mit Formel (3-15) ergibt sich für die erste Reaktionsstufe eine Aktivierungsenergie von 31 kJ/mol. Dieser Wert liegt etwas unter dem, was z.B. für die Verseifung von Ethylacetat mit einer Aktivierungsenergie von 59 kJ/mol gefunden wird.⁶⁸ In einer weiteren Kinetikserie wird die Unabhängigkeit von k_1 von der Basenkonzentration geprüft, damit später der Verlauf auch für andere Startkonzentrationen berechnet werden kann. Zu diesem Zweck ist die in Tabelle 3.2 aufgelistete Kinetikreihe in einem 250 MHz-NMR Gerät bei Raumtemperatur aufgenommen worden. Die Auswertung der Messung erfolgt entsprechend der bisher beschriebenen Methode.

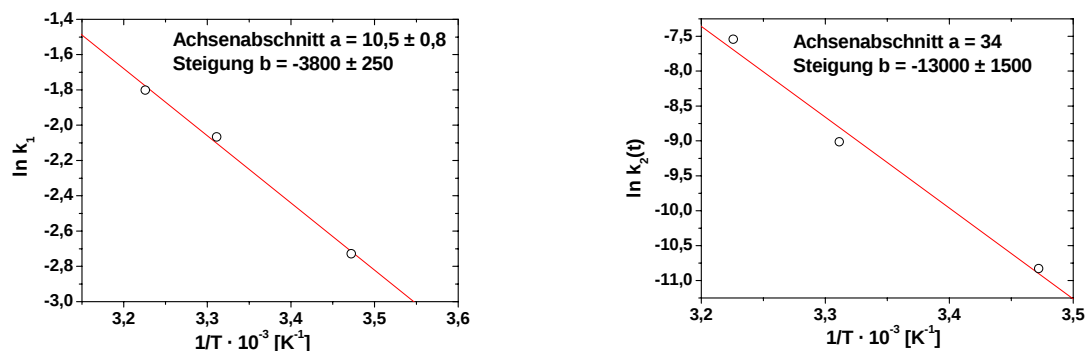


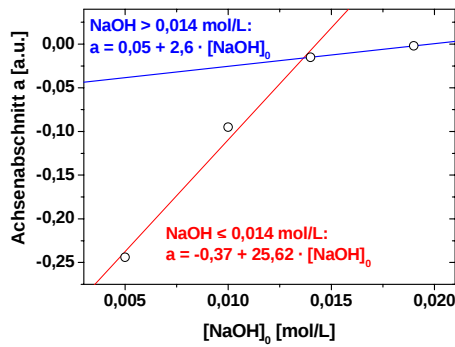
Abbildung 3.8 – Arrhenius Auftragung der Geschwindigkeitsparameter k_1 und $k_2(t)$ gibt die Temperaturabhängigkeit wieder. Aus der Steigung der Regressionsgeraden wird die Aktivierungsenergie der entsprechenden Reaktionsstufe berechnet.

Tabelle 3.2 – Kinetikreihe mit konstanter Ester- aber variierender Basenkonzentration. Die berechnete Geschwindigkeitskonstante k_1 verhält sich in Abhängigkeit der eingesetzten Basenkonzentration konstant, lediglich der Geschwindigkeitsparameter $k_2(t)$ weist einen Trend auf.

c_{DMC} [mol/L]	c_{NaOD} [mol/L]	k_1 [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	$k_2(t)$ [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]
0,01	0,019	0,115	$-0,002 + 1,14 \cdot 10^{-4} \cdot t$
0,01	0,014	0,116	$-0,015 + 1,91 \cdot 10^{-4} \cdot t$
0,01	0,010	0,120	$-0,095 + 4,78 \cdot 10^{-4} \cdot t$
0,01	0,005	0,101	$-0,244 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot t$

Die Werte der Geschwindigkeitskonstante der ersten Verseifungsstufe fluktuieren statistisch um einen Mittelwert und weisen in Abhängigkeit von der eingesetzten Basenkonzentration keinen Gang auf. Hingegen weist die zeitabhängige Funktion $k_2(t)$ den Trend auf, mit abnehmender Basenkonzentration zu einer größeren Steigung und zu einem kleineren Achsenabschnitt tendieren. Da jedoch die Elementarreaktionen, die hinter dieser zweiten Reaktionsstufe stehen, nicht bekannt sind und zudem autokatalytisches Verhalten hervorrufen, kann diese Beobachtung nicht einfach erklärt werden. Zur Berechnung der gebildeten Carbonatmenge wird die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit von k_2 berücksichtigt. Zu diesem Zweck wird die Abhängigkeit des Achsenabschnitts der $k_2(t)$ -Funktion von der Anfangskonzentration der Base durch zwei lineare Regressionen approximiert. Für die Abhängigkeit der Geradensteigung von der Basenkonzentration wird durch die Auftragung der logarithmierten Steigung gegen die Basenkonzentration eine Linearisierung erhalten (vgl. Abbildung 3.9). Für die Bestimmung eines $k_2(t)_{T,c}$ wird der Achsenabschnitt gemäß Abbildung 3.9 a) durchgeführt, da diese Variable nur von Konzentration der Base abhängt. Die Steigung von $k_2(t)_{T,c}$ hängt im Gegensatz zum Achsenabschnitt sowohl von der Temperatur als auch von der Konzentration ab, so dass zur Abschätzung der Steigung von $k_2(t)$ diese entsprechend aus dem Zusammenhang der rechten Abbildung 3.8 berechnet wird. Anschließend wird die Steigung bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit, die sich aus der Abbildung 3.9 b) ergibt, relativ gewichtet. Bei geringer Basenkonzentration ergeben sich zu Beginn negative Werte für $k_2(t)$, die aufgrund der angenommenen Irreversibilität der Reaktionsschritte nicht sinnvoll erscheinen und deshalb gleich Null gesetzt werden.

a)



b)

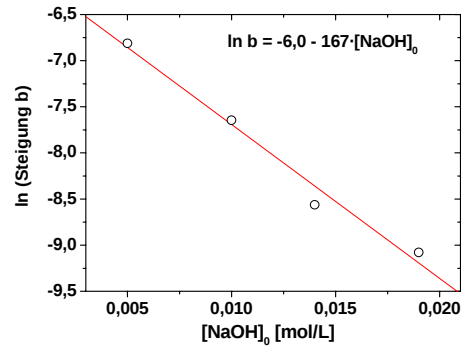


Abbildung 3.9 - Konzentrationsabhängigkeit des kinetischen Parameters $k_2(t)$ mit $k_2(t) = a + b \cdot t$. Die Abhängigkeit des Achsenabschnittes wird mit Hilfe von zwei linearen Regressionen approximiert und die Abhängigkeit der Steigung kann durch logarithmische Auftragung gegen die Anfangskonzentration der Base in einen linearen Zusammenhang transformiert werden.

Die Güte der bisherigen Kalkulationen kann durch die Berechnung der zeitlichen Änderung der beteiligten Komponenten anhand der Startkonzentrationen und der jeweiligen Geschwindigkeitsparameter überprüft werden, in dem diese mit Messwerten verglichen werden. Entsprechend der Vorgehensweise bei der Berechnung der Geschwindigkeitsparameter würde es sich anbieten, die Konzentrationsänderung gemäß Gleichung (3-9) vorzunehmen. Dieser Weg hat jedoch das Problem, dass zur Berechnung der Produktkonzentration die Größe τ benötigt wird, die sich wiederum aus der Basenkonzentration ergibt. Zur Berechnung der Basenkonzentration wird der Reaktionsumsatz benötigt, wodurch ein Zirkelbezug entsteht, weil zur Berechnung des Umsatzes die momentane Produktkonzentration bekannt sein muss. Abhilfe verschafft eine numerische Vorgehensweise unter Verwendung von Gleichung (3-5). Zu diesem Zweck wird die Änderung der drei Komponenten DMC, MMC und OD^- in einem Zeitraum von 1s berechnet. Für die Konzentration werden zu Beginn die Anfangswerte eingesetzt und für folgende Berechnung wird jeweils das Ergebnis der vorherigen Berechnung gewählt. Die aktuelle Konzentration ergibt sich schließlich durch Summation der vorherigen Konzentration und der zeitlichen Änderung der Konzentration:

$$c_A(t=0) = c_{A,0}$$

$$c_A(t=n+1) = c_A(t=n) + \frac{dc_A(t=n)}{dt} \quad (3-16)$$

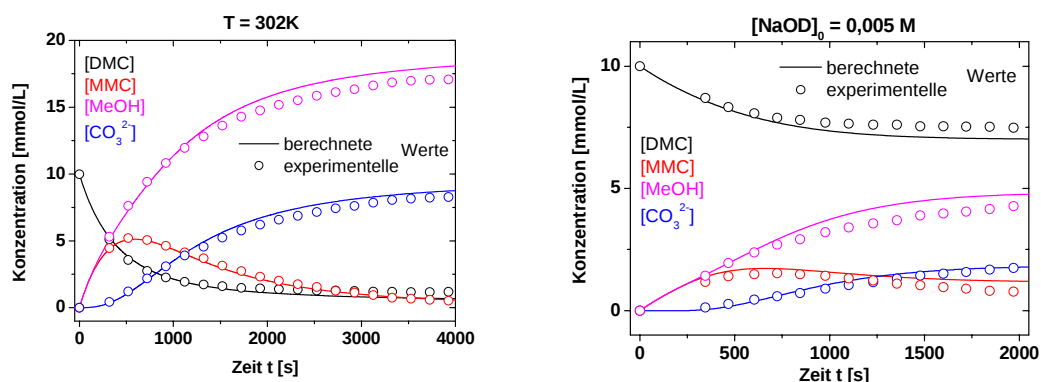


Abbildung 3.10 – Darstellung experimenteller und berechneter Hydrolyse- und Verseifungsreaktionen unter verschiedenen Bedingungen. In der linken Abbildung ist die alkalische Hydrolyse bei einer Temperatur von 302 K dargestellt. Rechts sieht man exemplarisch die Verseifung mit geringster Basenkonzentration.

In Abbildung 3.10 sind exemplarisch die Berechnungen für die erste Kinetikreihe bei 302 K und für die zweite mit geringster Basenkonzentration durchgeführt. Die Verläufe der übrigen Experimente sind hier nicht dargestellt. Sie entsprechen tendenziell den hier abgebildeten Graphen. Nach Gleichung (3-5) wird die Bildung von Carbonat durch die Differenz aus dem DMC-Umsatz und der Konzentration des Intermediats bestimmt.

Für eine beliebige Temperatur bzw. Basenkonzentration lässt sich nach diesem Schema der Verlauf der Carbonatfreisetzung abschätzen. Die reale Hydrolysegeschwindigkeit wird aufgrund des Isotopeneffekts etwas schneller sein. Im Rahmen dieser Dissertation kann auf diesen Effekt nicht eingegangen werden und in den nachfolgenden Berechnungen wird dieser systematische Fehler vernachlässigt.

3.4 Schlussfolgerung

Eine Vielzahl von Synthese-Methoden ist für die Herstellung von Calciumcarbonat bekannt. Bereits durch Wahl der Reaktionsführung wird in einem entscheidenden Maße Einfluss auf die Phase und die Morphologie des entstehenden Produktes genommen. Großer Beliebtheit erfreut sich CO_2 -Diffusionsmethoden im Bereich der Biomineralisation, in dem die Wirkungsweise von Glykoproteinen, etc. auf einer langen Zeitskala in Anlehnung an biologische Prozesse beobachtet wird. Als Pendant erweisen sich die Double-Jet-Experimente und deren Variationen, bei denen Keimbildung und Kristallwachstum auf einer sehr kurzen Zeitskala beobachtet werden. Zur Beobachtung von Keimbildungs- und Wachstumsprozessen

mittels Streumethoden, haben wir eine neue Methode entwickelt, die unter homogenen Bedingungen Carbonat freisetzt. In Gegenwart von Calciumionen führt die langsame Freisetzung von Carbonat unter nicht-turbulenten Bedingungen zur Bildung von amorphem Calciumcarbonat. Auf die Eigenschaften und die Synthesebedingungen wird im kommenden Kapitel näher eingegangen. Die Zeit bis zur Partikelbildung hängt von der Hydrolysegeschwindigkeit des Dimethylcarbonats ab, die durch Temperatur und Basenmenge gesteuert wird. Die Kinetik der Alkylcarbonathydrolyse ist mit Hilfe von ^1H -NMR-Messungen erfasst worden und lässt sich mit den hier aufgestellten Zeitgesetzen für eine beliebige Temperatur und Basenkonzentration abschätzen. Mit dieser Kenntnis kann in Fällungsexperimenten die Übersättigung zum Zeitpunkt der Bildung von amorphem Calciumcarbonat bestimmt werden.

Amorphes Calciumcarbonat ist die instabilste Phase und es wird angenommen, dass es bei allen Prozessen als erstes gebildet wird. Über die frühen Stadien der Bildung ist jedoch wenig bekannt, so dass wir in dieser Methode die Chance sehen, mehr Information über externe Einflüsse auf den Reaktionsverlauf zu erhalten.

3.5 Literatur

- (1) Fakeev, A. A. *Russ. J. Appl. Chem.* **2004**, 77, 869-874.
- (2) Aumann, G.; Thieme, C. *Tiz* **1987**, 111, 385-390.
- (3) <http://www.solvaypcc.com>.
- (4) Ogino, T.; Suzuki, T.; Sawada, K. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, 51, 2757-2767.
- (5) Kawaguchi, H.; Hirai, H.; Sakai, K.; Sera, S.; Nakajima, T.; Ebisawa, Y.; Koyama, K. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, 270, 1176-1181.
- (6) Yu, J.; Zhao, X.; Cheng, B.; Zhang, Q. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 861-867.
- (7) Kabasci, S.; Althaus, W.; Weinspach, P. M. *Chem. Eng. Res. Des.* **1996**, 74, 765-772.
- (8) Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th. Auflage; CRC Press: Washington, D.C., 2004.
- (9) Richter, A.; Petzold, D.; Hofman, H.; Ullrich, B. *Chem. Tech.* **1995**, 47, 306-313.
- (10) Wray, J. L.; Daniels, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2031-2034.
- (11) Marentette, J. M.; Norwig, J.; Stockelmann, E.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 647-651.
- (12) Kitano, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, 35, 1973-1980.
- (13) Kitano, Y.; Hood, D. W.; Park, K. *J. Geophys. Res.* **1962**, 67, 4873-4874.
- (14) Folk, R. L. *J. Sediment. Petrol.* **1974**, 44, 40-53.
- (15) Berner, R. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1975**, 39, 489-504.
- (16) Kralj, D.; Kontrec, J.; Brecevic, L.; Falini, G.; Nothig-Laslo, V. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1647-1656.
- (17) Tomson, M. B.; Nancollas, G. H. *Science* **1978**, 200, 1059-1060.
- (18) Kazmierczak, T. F.; Tomson, M. B.; Nancollas, G. H. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 103-107.
- (19) Tai, C. Y.; Chen, F.-B. *Aiche J.* **1998**, 44, 1790-1798.

- (20) Reddy, M. M.; Nancollas, G. H. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, 36, 166-172.
- (21) Stavek, J.; Sipek, M.; Hirasawa, I.; Toyokura, K. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 545-555.
- (22) Gutoff, E. B.; Cottrell, F. R.; Margolis, G.; Denk, E. G.; Wallace, C. H. *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, 18, 8-11.
- (23) Berry, C. R. *Photogr. Sci. Eng.* **1976**, 20, 1-4.
- (24) Her, Y. S.; Matijevic, E.; Chon, M. C. *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 3106-3114.
- (25) Zhong, Q. P.; Matijevic, E. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 443-447.
- (26) Lee, S. H.; Her, Y. S.; Matijevic, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 186, 193-202.
- (27) Kim, W. S.; Tarbell, J. M. *Chem. Eng. Commun.* **1999**, 176, 89-113.
- (28) Chen, P. C.; Cheng, G. Y.; Kou, M. H.; Shia, P. Y.; Chung, P. O. *J. Cryst. Growth* **2001**, 226, 458-472.
- (29) Oliveira, A. P. A.; Hocheplied, J. F.; Grillon, F.; Berger, M. H. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3202-3207.
- (30) Sedlak, M.; Antonietti, M.; Cölfen, H. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 247-254.
- (31) Naka, K.; Tanaka, Y.; Chujo, Y. *Langmuir* **2002**, 18, 3655-3658.
- (32) Nielsen, A. E. *Kristall und Technik* **1969**, 4, 17-38.
- (33) Rieger, J.; Thieme, J.; Schmidt, C. *Langmuir* **2000**, 16, 8300-8305.
- (34) Bolze, J.; Peng, B.; Dingenouts, N.; Panine, P.; Narayanan, T.; Ballauff, M. *Langmuir* **2002**, 18, 8364-8369.
- (35) Liu, X. Y.; Tsukamoto, K.; Sorai, M. *Langmuir* **2000**, 16, 5499-5502.
- (36) Heeley, E. L.; Poh, C. K.; Li, W.; Maidens, A.; Bras, W.; Dolbnya, I. P.; Gleeson, A. J.; Terrill, N. J.; Fairclough, J. P. A.; Olmsted, P. D.; Ristic, R. I.; Hounslow, M. J.; Ryan, A. J. *Faraday Discuss.* **2002**, 122, 343-361.
- (37) Becker, A.; Becker, W.; Marxen, J. C.; Epple, M. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2003**, 629, 2305-2311.
- (38) Küther, J.; Seshadri, R.; Tremel, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3044-3047.
- (39) Falini, G.; Albeck, S.; Weiner, S.; Addadi, L. *Science* **1996**, 271, 67-69.
- (40) Walker, J. B. A.; Heywood, B. R.; Mann, S. *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 889-890.
- (41) Kirov, G. K.; Veselinov, I.; Cherneva, Z. *Kristall und Technik* **1972**, 7, 497-509.
- (42) McCauley, J. W.; Roy, R. *Am. Miner.* **1974**, 59, 947-963.
- (43) Estroff, L. A.; Addadi, L.; Weiner, S.; Hamilton, A. D. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 137-141.
- (44) Pastero, L.; Costa, E.; Alessandria, B.; Rubbo, M.; Aquilano, D. *J. Cryst. Growth* **2003**, 247, 472-482.
- (45) Richter, A.; Petzold, D.; Hofmann, H.; Ullrich, B. *Chem. Tech.* **1996**, 48, 271-275.
- (46) Gordon, L. *Anal. Chem.* **1952**, 24, 459-462.
- (47) Kato, A.; Jonosono, K.; Nagashima, S. *Gypsum & Lime* **1993**, 245, 234-238.
- (48) Wang, L. F.; Sondi, I.; Matijevic, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 218, 545-553.
- (49) Sondi, I.; Matijevic, E. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 238, 208-214.
- (50) Prakash, O.; Vishwakarma, D. K. *J. Plant Biochem. Biotechnol.* **2001**, 10, 147-149.
- (51) Closs, G. L.; Miller, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3483-3494.
- (52) Xu, M. S.; Wan, P. *Chem. Commun.* **2000**, 21, 2147-2148.
- (53) Margerum, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3772-3773.
- (54) Faatz, M.; Gröhn, F.; Wegner, G. *Mater. Sci. Eng. C* **2005**, 25, 153-159.
- (55) Anton, S. *Monatshefte für die Chemie* **1917**, 38, 305-318.
- (56) Stephenson, R.; Stuart, J. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1986**, 31, 56-70.
- (57) Manoli, F.; Dalas, E. *J. Cryst. Growth* **2000**, 218, 359-364.
- (58) Dickinson, S. R.; McGrath, K. M. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 928-933.
- (59) Tung, M. S.; Ofarrell, T. J. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 110, 191-198.
- (60) Skrabal, A. *Monatshefte für die Chemie* **1917**, 38, 305-318.

- (61) Ingold, C. K. *J. Chem. Soc.* **1930**, 1375-1386.
- (62) Ingold, C. K. *J. Chem. Soc.* **1931**, 2170-2179.
- (63) Frost, A. A.; Schwemer, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1268-1273.
- (64) French, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4806-4807.
- (65) Saville, B. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 2215-2217.
- (66) Bittrich, H.-J.; Haberland, D.; Just, G. In *Leitfaden der chemischen Kinetik*, 2. Auflage.: Berlin, 1986; 70-84.
- (67) Bittrich, H.-J.; Haberland, D.; Just, G. In *Leitfaden der chemischen Kinetik*, 2. Auflage.: Berlin, 1986; 91-94.
- (68) Smith, H. A.; Levenson, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1172-1175.

Kapitel 4 – Synthese und Eigenschaften von amorphem Calciumcarbonat

In der Natur tritt Calciumcarbonat in verschiedenen Phasen in Erscheinung. Prinzipiell wird zwischen den wasserhaltigen und wasserfreien Phasen differenziert. Calcit, Vaterit und Aragonit sind Strukturen ohne Einlagerung von Wasser und weisen die gleiche Stöchiometrie auf (Polymorphie). Des Weiteren sind zwei kristalline Hydratphasen von Calciumcarbonat bekannt: Das Monohydrat und ein Hexahydrat (Ikait). Amorphes Calciumcarbonat ist eine metastabile Phase, welche mit variablem Wassergehalt auftritt, der vom Syntheseweg und der Alterung abhängt. Als amorph werden Stoffe bezeichnet, die eine flüssigkeitsähnliche Nahordnung aufweisen, bei denen aber keine zeitliche Variation der Position der Moleküle auftritt („eingefrorene Schmelzen $\equiv$ Gläser“); daraus folgen z.B. isotrope physikalische Eigenschaften. Der bei Gläsern und amorphen Polymeren auftretende kinetische Effekt des Glasübergangs, der mit der Änderung der Viskosität und anderer physikalischer Größen verbunden ist, kann im Fall von amorphem Calciumcarbonat nicht beobachtet werden. Amorphes Calciumcarbonat ist instabil und wandelt sich durch Erhitzen auf über 300°C in Calcit um. Durch die Gegenwart von Wasser wird dieser Prozess beschleunigt und die Kristallisation findet bei niedriger Temperatur statt (siehe Kapitel 4.3.4). Die Stabilisierung in wässrigem Medium kann durch spezielle Substanzen erreicht werden, die die Keimbildung von Calcit verhindern, wie man es zum Beispiel in der Natur beobachten kann.¹ Aus Kapitel 3 ist bekannt, dass die alkalische Hydrolyse von Dimethylcarbonat in Gegenwart von Calciumionen zur Bildung von amorphem Calciumcarbonat führen kann. In diesem Kapitel wird zunächst auf die bekannten Methoden zur Synthese von amorphem Calciumcarbonat eingegangen und anschließend wird die Charakterisierung des nach der neuen Methode erhaltenen amorphen Calciumcarbonats beschrieben.

4.1 *Bildung von amorphem Calciumcarbonat*

In der Vergangenheit sind verschiedene Strategien entwickelt worden, um amorphes Calciumcarbonat herzustellen. Sie beruhen entweder auf einer temporären Stabilisierung des erhaltenen Produkts durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur, oder auf Inhibierung der Kristallisation durch spezielle Additive.

Ohne Additive kann amorphes Calciumcarbonat synthetisiert werden, in dem eine Lösung aus Calciumchlorid mit einer aus Natriumcarbonat und Natriumhydroxid bestehenden Lösung im pH-Bereich von 11,2 bis 13,0 bei einer Temperatur von 5°C gemischt werden. Bei dieser Synthesemethode zeigt der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Lage der Temperatur, bei der sich das amorphe CaCO_3 in Calcit umwandelt. So liegt dieser Temperaturwert für amorphes Calciumcarbonat, welches bei einem pH-Wert von 11,2 gefällt wird, bei 207°C und für pH 13,2 bei 347°C. Entsprechend zeigt sich ein Einfluss auch auf die Partikelgröße und in der Wärmetönung. Ein niedrigerer pH-Wert führt zu einer größeren Kristallitgröße.² In analoger Weise haben Tlili et al. amorphes Calciumcarbonat hergestellt, indem er sukzessiv eine Calciumchloridlösung in eine Natriumcarbonatlösung gegeben hat, wobei das Reaktionsgefäß auf 0° bis 3°C temperiert war. Die Niederschlagsbildung erfolgte spontan in Form eines viskosen Gels.³

Unter homogenen Bedingungen wird die Bildung von amorphem Calciumcarbonat bei dem enzymatischen Abbau von Harnstoff in Gegenwart von Calciumionen beobachtet, wobei die Reaktionslösung nicht durchmischt wird. Die Bildung amorphen Calciumcarbonats wird durch das Ergebnis der Röntgenstreuung bekräftigt. Im Pulverdiagramm treten lediglich „amorphe Halos“ auf; nach dem Trocknen des Reaktionsprodukts zeigen sich Reflexe des Calcits und Vaterits im Pulverdiagramm.⁴

Kurzzeitige Stabilisierung des amorphen Calciumcarbonats kann ebenso durch das Reaktionsmedium erfolgen, in welchem Calciumcarbonat unlöslich ist und somit die nachfolgende Bildung von Calcit erschwert wird. Durch die langsame Diffusion von Ammoniak und CO_2 in eine ethanolische Calciumchloridlösung konnte Lee ein Fällungsprodukt isolieren, das reich an Ammonium und Kohlenstoffdioxid war und beim Erhitzen auf 100°C unter Abgabe von Ammoniak amorphes CaCO_3 bildete.⁵ Die Gegenwart von Ammoniak ist einerseits notwendig, um den pH-Wert zu erhöhen und so die Bildung des CaCO_3 zu ermöglichen, andererseits führen die Autoren die Stabilität des entstandenen ACC auf Einschlüsse von Ammoniak zurück. Bestätigt werden diese Ergebnisse durch die Arbeit von Wee, der ebenso die Fällung in Ethanol untersucht hat, jedoch von einer Calciumhydroxid-Suspension ausgegangen ist und die Bildung eines Gemischs von Polymorphen beobachtet hat. In diesem Fall kann das Nichtauftreten des ACC auf Gegenwart von heterogenen Keimen geschoben werden, an denen die Bildung der kristallinen Phasen beobachtet wird.⁶

L. Addadi unterscheidet bei amorphem Calciumcarbonat zwischen zwei Produkten, dem stabilisierten und dem nichtstabilisierten („transient“) amorphen Calciumcarbonat. Im Fall der

Bildung des Nichtstabilisierten wird angenommen, dass durch Adsorption von Zusätzen auf den entstandenen Kristallisationskeimen das Wachstum kristalliner Phasen verzögert wird. Infolge kann das Löslichkeitsprodukt von amorphem Calciumcarbonat überschritten werden, so dass es zunächst zur Bildung von amorphem Calciumcarbonat kommt und mit fortschreitender Reaktion das amorphe Calciumcarbonat sich auflöst und kristalline Phasen gebildet werden.¹

Bei stabilisiertem amorphem Calciumcarbonat wird die Umwandlung in die Anhydratphasen erst nach mehreren Tagen beobachtet, in einigen Fällen sogar im getrockneten Zustand. Eine Möglichkeit der Synthese besteht in der Verwendung von Polyphosphonaten.^{7,8} Es wird vermutet, dass diese starken Polyelektrolyte vorzugsweise mit den Kanten der Keime von kristallinen Phasen wechselwirken und so die Bildung von Calcit u. a. verhindern.

Gal hat in seinen Fällungsversuchen mit Tripolyphosphaten das Ausbleiben der Niederschlagsbildung bei überschrittenem Löslichkeitsprodukt für Ikaite und amorphes Calciumcarbonat mit der Existenz einer hydratisierten Calciumcarbonat Spezies ($\text{CaCO}_3^0(\text{aq})$) gedeutet.⁹ Die Wirkung des Inhibitors führt er nicht auf Adsorptionsprozesse an bereits gebildeten Calcitkristallen zurück, sondern auf die Wechselwirkung von Calcium/Inhibitor-Komplexen mit den hydratisierten Calciumcarbonat Spezies. Der direkte Nachweis dieser Spezies ist nicht erfolgt, es handelt sich lediglich um Plausibilitätsbetrachtungen zur besseren Interpretation der gemessenen Löslichkeitsprodukte.

Im Gegensatz zu dieser kinetischen Stabilisierung wird für die Wirkungsweise des Proteins, dass Aizenberg aus einer *Ascidiana Pyrua Pachydematina* extrahieren und mit dem sie erfolgreich in-vitro amorphes Calciumcarbonat herstellen konnte, ein anderer, unbekannter Mechanismus vermutet, da die Proteinkonzentration in Bezug auf Calciumcarbonat sehr klein war.¹⁰

4.2 Einfluss von Temperatur und Homogenisierung bei in situ Fällung

Wie bereits in Kapitel 3 gezeigt wurde, führt die in situ Erzeugung von Carbonat durch die Hydrolyse von Dimethylcarbonat zur Bildung von amorphem Calciumcarbonat. Die Geschwindigkeit der Bildung des Reaktionsproduktes wird durch die Basenmenge und die Konzentration des Dimethylcarbonats geregelt. Im Rahmen dieser Arbeit sind zwei verschiedene Ansätze betrachtet worden (vgl. Kapitel 8.2): In beiden Fällen beträgt die Konzentration des Calciumchlorids 0,01 M und die Base sowie das DMC werden in zwei

unterschiedlichen Mengen zugesetzt. In einem Ansatz entsprechen die DMC-Konzentration mit 0,01 M und die NaOH-Konzentration mit 0,02 M dem stöchiometrischen Ansatz, wobei der zweifache Hydrolyseschritt von Dimethylcarbonat berücksichtigt wird. Das nach dieser Vorschrift erhaltene Reaktionsprodukt wird im Folgenden als „ACC“ (amorphes Calciumcarbonat) bezeichnet. Im zweiten Ansatz werden das Alkylcarbonat (0,05 M) und die Base (0,1 M) im Überschuss zugegeben und das auf diese Weise synthetisierte Material wird treffend als „*alkalisches ACC*“ bezeichnet. Im Laufe dieser Arbeit sind verschiedene Methoden erprobt worden, die beiden Agenzien zu mischen. Signifikante Unterschiede zwischen dem Ansatz, bei dem die Zugabe einer konzentrierten NaOH-Lösung zur Calciumchlorid/DMC-Lösung mit entsprechend hoher Verdünnung erfolgt und dem Ansatz, bei dem die Reaktion durch Mischen gleicher Volumina mit entsprechender Eduktkonzentration erfolgt, waren nicht zu erkennen. Die Reaktion wird bei 20° bis 25°C durchgeführt, wobei die Trübung nach 1 bis 2 min eintritt und die Aufarbeitung nach 3-4 min erfolgt. Bei der Fällung des ACC erfolgt aufgrund der geringeren Basenkonzentration und der damit verbundenen niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit die Trübung der Reaktionslösung erst nach etwa 11 min ($T=20^{\circ}\text{C}$), wobei die Aufarbeitung nach 20 min erfolgt.

Bei der Synthese des ACC hat sich gezeigt, dass die Reaktionstemperatur und die Homogenisierung der Lösung zum Zeitpunkt der Partikelbildung destabilisierend auf die ACC-Phase wirken. In Abbildung 4.1 sind Reaktionsprodukte dargestellt, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden. Bei einer Reaktionstemperatur von 90°C kommt es instantan nach Zusammenführen beider Reaktionslösungen zur Bildung eines Niederschlags. Unter dem SEM zeigt sich, dass hauptsächlich Nadeln sowie vereinzelt auftretend perfekt rhomboedrische Calcitkristalle (Abbildung 4.1 a) gebildet wurden. Mittels Pulverdiffraktometrie kann eindeutig nachgewiesen werden, dass unter diesen Bedingungen neben Calcit, Aragonit entstanden ist. Bei einer Temperatur von 50°C wird eine Mischung der Polymorphen bestehend aus Calcit, Vaterit und Aragonit neben den sphärischen ACC-Partikeln beobachtet (Abbildung 4.1 b). Hingegen dominiert die Bildung von amorphem Calciumcarbonat bei einer Reaktionstemperatur unter 30°C. Wird die Reaktionslösung im Laufe der Partikelbildung durchmischt, so führt dies ebenso zur Destabilisierung der amorphen Form. Anstelle der sphärischen Partikel bilden sich ineinander verwachsene Calcitkristalle (siehe Abbildung 4.1 c). Die Fällung von alkalischen ACC, bei dem die Partikelbildung rasch nach dem Zusammengeben der Reagenzien bereits bei Raumtemperatur auftritt, wird nicht durch die Durchmischung der Reaktionslösung beeinflusst (vgl. Abbildung 4.1 d).

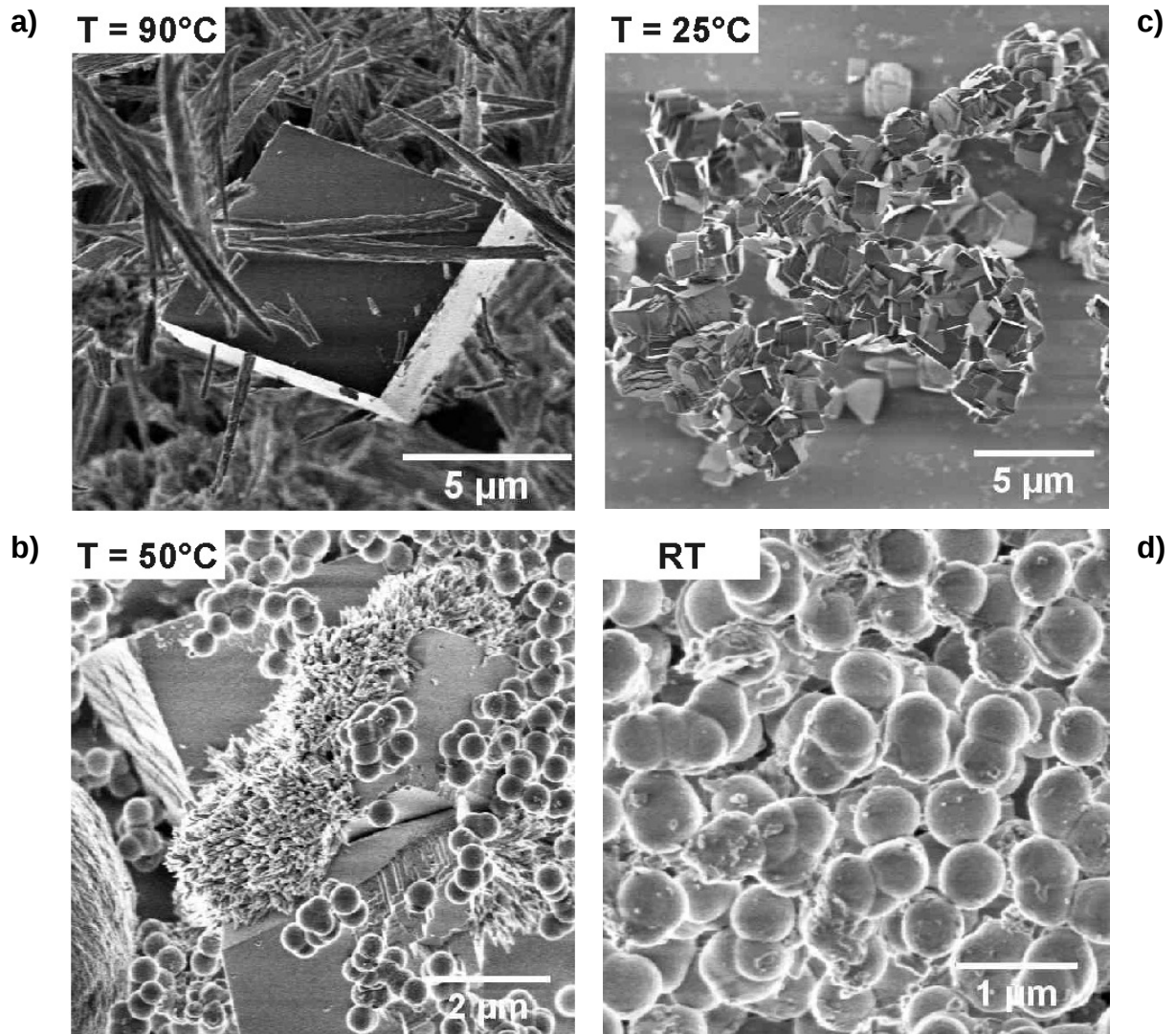


Abbildung 4.1 - SEM-Aufnahmen von CaCO₃ gefällt durch in situ erzeugtes Carbonat unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Fällung von ACC im Bereich oberhalb von 30°C können im Sinne der Theorie über die Breite der metastabilen Zone von Calcit interpretiert werden (Siehe Kapitel 2.2). In Analogie zu KCl-Wasser System, bei dem die Breite der metastabilen Zone mit zunehmender Temperatur kleiner wird, führt die Erhöhung der Reaktionstemperatur zur Begünstigung der Bildung der Calcit bzw. Hydratphase, die auf Kosten der amorphen Phase wachsen können.¹¹ Bei Raumtemperatur bewirkt die Durchmischung des Reaktionsgemisches ebenso eine Verkleinerung der Breite der metastabilen Zone, wodurch anstelle des ACC die Bildung von Calcit beobachtet wird.¹² Bei höherer Hydrolysegeschwindigkeit wird eine größere Übersättigung erzielt, von der angenommen wird, dass diese via homogener Keimbildung zur Entstehung von amorphem Calciumcarbonat führt.^{13,14}

4.3 Charakterisierung des synthetisierten ACC

Zur Charakterisierung des alkalischen ACC und ACC werden verschiedene Methoden herangezogen. Aufschluss über die chemische Zusammensetzung gibt die Elementaranalyse, die Atomabsorptionsspektroskopie und die thermogravimetrische Analyse. Der Nachweis, dass das Calciumcarbonat amorph ist, liefert die Röntgenpulverdiffraktometrie und die IR-Spektroskopie. Neben dem Nachweis des amorphen Charakters sind die Bedingungen der Umwandlung in die kristallinen Phasen von Interesse, die durch die eben genannten Methoden untersucht werden können. Die Freisetzung von Wasser kann mittels Festkörper NMR-Spektroskopie nachvollzogen werden. Die Methode der Wahl zur Untersuchung von Phasenumwandlungen stellt jedoch die dynamische Differenz-Kalorimetrie dar. Aufgrund der sphärischen Morphologie des ACC können mittels Brillouinspektroskopie die mechanischen Eigenschaften bestimmt werden. Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Methoden für die Charakterisierung des ACC und des alkalischen ACC dargelegt und interpretiert.

4.3.1 Chemische Zusammensetzung

Information über die Zusammensetzung des amorphen Calciumcarbonats liefert die Elementaranalyse, bei der die Probe thermisch zersetzt wird und die Menge an entstandenem Kohlenstoffdioxid und Wasser gemessen wird. In Tabelle 4.1 sind Ergebnisse der Elementaranalyse in Bezug auf Wasserstoff und Kohlenstoffgehalt für zwei verschiedene Proben angegeben. Beide Proben weisen einen Wasserstoffgehalt auf, der entweder im Sinne von Hydrogencarbonat interpretiert werden kann, oder als gebundenes Wasser verstanden werden kann. Die Bildung von Hydrogencarbonat muss zunächst in Erwägung gezogen werden, da mit zunehmender CaCO_3 -Bildung der pH-Wert abnimmt und das Carbonat-Hydrogencarbonat-Gleichgewicht sich zu Gunsten des Hydrogencarbonats verschiebt (vgl. Abbildung 3.1). Die Elementaranalyse liefert für beide Proben einen Kohlenstoffanteil, der prozentual unter dem Gehalt von CaCO_3 liegt, so dass auch eine partielle Substitution von Carbonat durch zwei Hydrogencarbonat-Moleküle ausgeschlossen werden kann. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der amorphen CaCO_3 Proben sprechen für die Einlagerung von Wasser. Da der Wasserstoffgehalt niedriger als der für Monohydrocalcit berechnete ausfällt, kann man annehmen, dass das Wasser in einem nichtstöchiometrischen Verhältnis zu CaCO_3 vorliegt. Unter der Prämisse, dass der Kohlenstoff nur aus Carbonat und der Wasserstoff aus gebundenem Wasser stammen, beträgt das molare Verhältnis H_2O zu CaCO_3 im Fall des alkalischen ACC 0,7 und für ACC ergibt sich ein Wert von 0,6.

Tabelle 4.1 - Elementaranalyse des synthetisierten ACC bezüglich des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts.

Probe	C-Gehalt [Gew%]	H-Gehalt [Gew%]
alkalisches ACC	$9,9 \pm 1,0$	$1,2 \pm 0,2$
ACC	$10,4 \pm 1,0$	$1,0 \pm 0,2$
Calcit	12^*	0^*
Monohydrocalcit	$10,2^*$	$1,7^*$

* auf CaCO_3 bzw. $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnete Referenzwerte

Tabelle 4.2 - Bestimmung des Natrium- und Calciumionengehalts mittels Atomabsorptionsspektroskopie. Die Kalibrierung der Messwerte wird mit drei Eichkonzentrationen durchgeführt. Bei den in Klammern gesetzten Werten wird die Standardadditionsmethode angewendet.

Probe	Ca-Gehalt [Gew%]	Na-Gehalt [Gew%]
alkalisches ACC	$32,0 \pm 0,5$ ($35,7 \pm 1,0$) [‡]	$3,4 \pm 0,2$
ACC	$35,6 \pm 0,5$ ($36,7 \pm 1,0$) [‡]	0,15
Calcit	$40,0^*$ $40,8 \pm 0,5$ ($41,1 \pm 1,0$) [‡]	0^* $0,82 \pm 0,2$
Monohydrocalcit	$33,9^*$	0^*

* theoretische Referenzwerte

‡ externe Kalibrierung

Diese Werte bewegen sich in den Bereichen, die bei biogen stabilisiertem^{15,16} mit 1 mol und bei nicht-stabilisiertem amorphen Calciumcarbonat mit 0,3 mol gefunden werden. Das nicht-stabilisierte amorphe Calciumcarbonat wird durch Mischen zweier konzentrierter Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -Lösungen und durch rasche Aufarbeitung erhalten.¹⁷

Der Calciumgehalt kann mittels Atomabsorptionsspektroskopie überprüft werden. Die Kalibrierung der Messergebnisse erfolgt mittels externer Kalibrierung und der Standardadditionsmethode. Die Methoden werden wie folgt erläutert: Bei externer Kalibrierung werden verschiedene Stammlösungen mit bekannter Calciumionenkonzentration vermessen, so dass einer unbekannten Lösung anhand der Absorptionsintensität eine Konzentration zugeordnet werden kann. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass der Einfluss von

Fremdionen auf die Atom-Absorption vernachlässigt wird. Diese Interferenzen werden durch die Standardadditionsmethode minimiert, bei der sukzessiv eine definierte Menge eines Calciumsalzes zur Probe zugegeben und die Absorption bestimmt wird. Aus der Auftragung der zugesetzten Calciumionenmenge gegen die Signalintensität, erhält man durch Extrapolation auf die Abszisse die Calciumionenkonzentration der ursprünglichen Probe. In Tabelle 4.2 sind die erhaltenen Werte für ACC, alkalisches ACC- und eine Calcit-Probe dargestellt. Die Calcit-Probe wird durch Mischen einer 0,01 M CaCl_2 -Lösung mit einer 0,01 M Sodalösung unter Rühren hergestellt. Die Aufarbeitung nach 15 Minuten entspricht der Vorgehensweise bei den anderen beiden Proben. Die Ergebnisse der Calcit-Probe zeigen, dass beide Kalibrierungsmethoden im Rahmen des Messfehlers zu gleichem Ergebnis führen. Die Calcit-Probe weist einen geringen Natriumgehalt auf, dessen Ursache wahrscheinlich auf die Mitfällung von Natriumsalzen durch das Waschen mit Aceton beruht. Entsprechend weisen auch die amorphen Proben einen geringen Natriumgehalt auf. Durch die höhere Basenkonzentration fällt dieser Wert beim alkalischen ACC entsprechend groß aus. In der Messung mit externer Kalibrierung wird deshalb ein geringerer Ca-Gehalt detektiert, als bei der Standardadditionsmethode. Zum Vergleich der Proben beziehen wir uns im Folgenden auf die Werte, die mittels Standardadditionsmethode bestimmt wurden.

Berechnet man auf Grundlage des stöchiometrischen Verhältnisses $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCO}_3$, das die Elementaranalyse liefert, den theoretischen Calciumgehalt, so entsprechen diese Werte recht gut den experimentell bestimmten Werten. So berechnet sich für alkalisches ACC ein Ca-Gehalt von 35,6% und für ACC ein Wert von 36,4%. Im Fall des alkalischen ACC täuscht die zufällige Übereinstimmung des Ca-Wertes mit dem aus den Ergebnissen der Elementaranalyse berechneten Wert eine Genauigkeit vor, die aufgrund des gefundenen Na-Gehalts nicht vorliegen kann. Wie bereits bei der Fällung von Calcit angenommen wurde, kann Natrium in Form von NaCl vorliegen, was sich im Falle der Elementaranalyse auf den Gewichtsanteil von Kohlenstoff und Wasserstoff niederschlägt, nicht jedoch das berechnete Verhältnis von Wasser zu Calciumcarbonat tangiert. Zusätzliche Informationen liefert die thermogravimetrische Analyse, die mit einem Massendetektor gekoppelt ist.

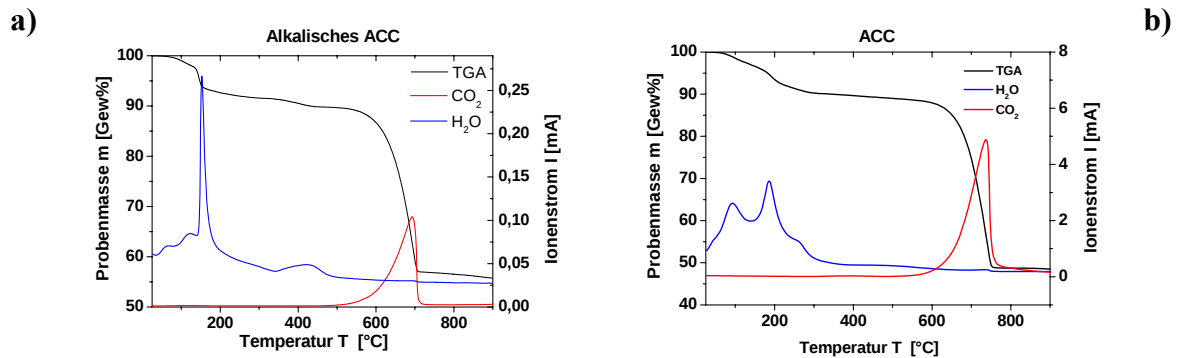


Abbildung 4.2 - Thermogravimetrische Analyse des alkalischen ACC (a) und des ACC (b) gekoppelt mit der Massendetektion von Wasser ($m/z=18$) und Kohlenstoffdioxid ($m/z=44$).

In Abbildung 4.2 sind die Verläufe der Massenabnahme und die zugehörigen massenspezifischen Signale für Wasser ($m/z=18$) und Kohlenstoffdioxid ($m/z=44$) dargestellt. Sowohl bei ACC als auch bei alkalischem ACC erfolgt zunächst die Abgabe von Wasser bis zu einer Temperatur von 330°C und ab etwa 500°C wird die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid beobachtet. Da sich die Signale von Wasser und Kohlenstoffdioxid nicht überlappen und die Wendepunkte der TGA-Kurve den Peakmaxima entsprechen, kann aus den Masseverlusten die Zusammensetzung berechnet werden. Bei dem alkalischen ACC wird zusätzlich eine Stufe zwischen 350°C und 450°C beobachtet. Das Signal des Massendetektors zeigt, dass dieser Massenverlust mit der Freisetzung von Wasser verbunden ist. Aufgrund der alkalischen Startbedingungen lässt sich die Massenabnahme mit der Zersetzung von Portlandit d.h. $Ca(OH)_2$ erklären, dessen thermische Zersetzung in diesem Bereich beobachtet wird.¹⁸ Unter Abgabe von Wasser führt dessen Zersetzung zur Bildung von Calciumoxid entsprechend der Zersetzung von Calciumcarbonat, bei der Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird. Aus dem Verhältnis von freigesetztem Wasser zu freigesetztem Kohlenstoffdioxid ergibt sich für das molare Verhältnis von $H_2O/CaCO_3$ in beiden Fällen ein Wert von 0,6. Aus dem Verlust, bedingt durch die Zersetzung von Calciumhydroxid, berechnet sich ein Massengehalt von etwa 8 bis 11%. Bei Wiederholung der Messung werden für das alkalische ACC Werte für den stöchiometrischen Wassergehalt im Bereich vom 0,4 bis 0,6 mol gemessen und der Calciumhydroxidanteil schwankt im Bereich von 8 bis 11%. Unter Berücksichtigung eines Na-Anteils, der wahrscheinlich durch NaCl hervorgerufen wird, liegt der Fehler bezüglich der Massenbilanz unter 3%.

Für ACC ergibt sich ein ähnliches Bild: Das molare Verhältnis schwankt ebenso zwischen 0,4 und 0,6 mol pro Mol $CaCO_3$. Im Gegensatz zu der hier dargestellten Messung weisen die

übrigen eine Diskrepanz in der Massenbilanz von 4% bis 6% auf, die jedoch durch den geringen Na-Gehalt nicht erklärt werden kann. Die Vermutung liegt nahe, dass infolge der Zugabe von Aceton ein kleiner Anteil CaCl_2 kopräzipitiert, da die Hydrolyse von DMC bei 20°C nach 20 min nicht zur vollständigen Umsetzung führt. Aufgrund des hohen Molekulargewichts von CaCl_2 bewegt sich bei allen Messungen der theoretisch berechnete Calciumgehalt im Fehlerbereich des Messwertes, der mittels Atomabsorptionsspektroskopie erhalten wird. Die Freisetzung von Wasser bei 200°C kann aufgrund des fehlenden CO_2 -Signals nicht auf die Bildung von Calciumhydrogencarbonat zurückgeführt werden, das sich im gleichen Temperaturbereich unter Abgabe von Wasser und Kohlenstoffdioxid zersetzt.

Als Resümee lässt sich ziehen, dass bei beiden Methoden ein amorphes Calciumcarbonat entsteht, das einen Wassergehalt von ca. 0,5 mol besitzt. Aufgrund der gewählten Fällungsmethode kann die Mitfällung von Salzen nicht verhindert werden. Abhilfe könnte durch Spülen mit Wasser erreicht werden, dies würde jedoch die Gefahr bergen, dass das entstandene Produkt sich auflöst bzw. kristallisiert.

4.3.2 IR - und Ramanspektroskopie

Aufschluss über die gebildete Phase liefert die IR-Spektroskopie und Ramanspektroskopie. Diese Methoden basieren auf der Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen, die durch Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums verursacht werden. In der IR-Spektroskopie wird der Anregungsprozess direkt als Absorption der eingestrahlenen Welle detektiert und im Fall der Ramanspektroskopie durch Streustrahlung. Die Wechselwirkung des Photons mit dem Molekül kann elastisch erfolgen, so dass die Wellenlänge des gestreuten Lichts dem der Primärquelle entspricht (Rayleigh-Strahlung). Bei der Ramanspektroskopie wird ein kleiner Anteil des gestreuten Lichts beobachtet, bei dem diese Wechselwirkung inelastisch erfolgt und je nach Schwingungszustand des Moleküls dem Lichtquant Energie zugeführt wird, oder es verliert Energie. Trifft das Lichtquant auf ein Molekül in einem angeregten Schwingungszustand, so geht die Schwingungsenergie auf das Photon über und ein energiereicheres Photon wird emittiert (anti-Stokes Linie). Entsprechend kann die Kollision des Photons mit einem Molekül in niedrigerenergetischen Schwingungszustand den Übergang in einen höheren angeregten Schwingungszustand induzieren und das Photon wird unter Mitnahme des entsprechenden Energiebetrags gestreut (Stokes Linien). Aus quantenmechanischer Sicht kann ein Schwingungszustand nur IR-aktiv sein, wenn dieser zur Änderung des Dipolmoments führt, bzw. Raman-aktiv sein, wenn sich dabei die Polarisierbarkeit ändert. Danach sind für ein Molekül mit einem Symmetriezentrum

alle Schwingungen IR-inaktiv, die die Molekülsymmetrie erhalten. Diese Schwingungen führen jedoch zu einer Änderung der Polarisierbarkeit, so dass sie im Ramanspektrum beobachtet werden.¹⁹ Diese Auswahlregeln sind sehr allgemein formuliert; eine Antwort auf die Frage, welche Schwingungen bei einem Calcitkristall im Raman- bzw. IR-Spektrum zu detektieren sind, liefert die Anwendung der Gruppentheorie auf die Kristallstruktur in einer Normalkoordinatenanalyse.

Zur Analyse der IR- und Raman-Spektren des Calcits werden in der Literatur zwei Ansätze beschrieben. Halford führt den Unterschied, der im IR-Spektrum von Aragonit und Calcit beobachtet wird, auf die Symmetrie der Punktlage („site symmetry“) des Carbonations zurück.²⁰ Generell werden gerne nur die Fundamentalmoden des Carbonats besprochen. Entsprechend den Freiheitsgraden der Carbonatgruppe sind abzüglich Translations- und Rotationsbewegungen sechs fundamentale Moden zu erwarten. Mittels Punktlagensymmetrieanalyse wird gezeigt, dass für Calcit nur vier beobachtet werden. Bei ν_1 handelt es sich um eine symmetrische C-O Valenzschwingung, ν_2 repräsentiert eine Kipp-Deformationschwingung, ν_3 stellt die asymmetrische Valenzschwingung und ν_4 die O-C-O Spreizdeformationschwingung dar.²¹ Die letzten beiden sind doppelt entartet und werden beide sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum beobachtet, wogegen ν_1 nur im Raman und ν_2 nur im IR-Spektrum auftritt.

Tabelle 4.3 - Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse für Calcit.²⁴

	Raman-aktiv		IR-aktiv		optisch-aktiv	
Typ	A_{1g}	E_g	A_{2u}	E_u	A_{1u}	A_{2g}
interne Mode	1	2	1	2	1	1
externe Rotationsmode	0	1	1	1	0	1
externe Translationsmode	0	1	1	2	1	1
Polarisationstensor Dipolmoment	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}$ α_{zz}	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy},$ $\alpha_{zz})$ $(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	μ_z	μ_y, μ_x		

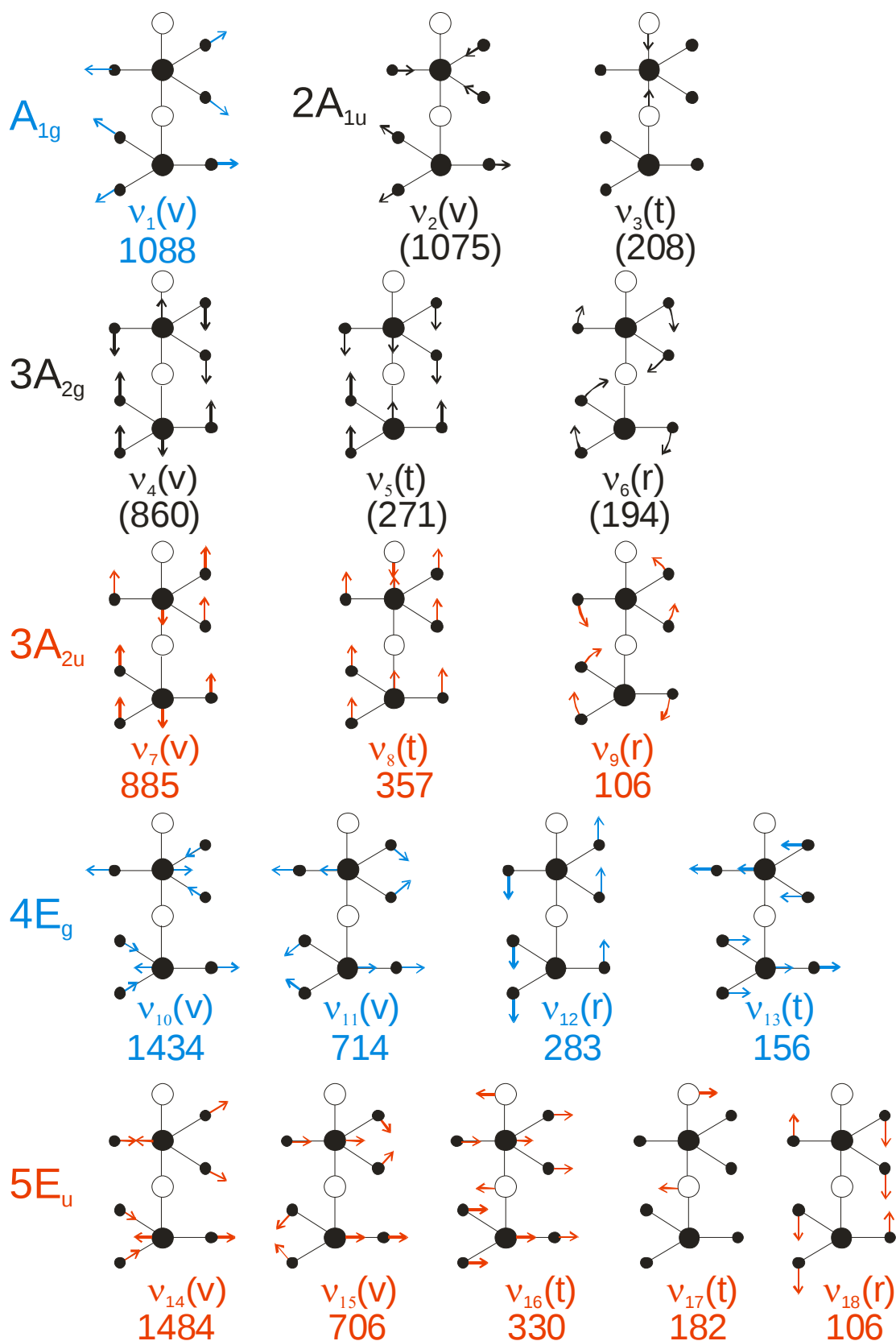


Abbildung 4.3 - Vibrationsmoden von Calcit. Die Raman-aktiven Moden sind blau dargestellt und die IR-aktiven Moden rot. Die in Klammern gesetzten Werte sind theoretisch berechnete Wellenzahlen (in cm^{-3}), bei denen die Banden in den Spektren auftreten.²⁴

Die alleinige Betrachtung der internen Vibrationsbanden des Carbonats führt im Hinblick auf die Gitterschwingungsmoden zu einem unvollständigen Ergebnis. Eine vollständigere Analyse inklusive der Gitterschwingungsmoden liefert die Faktorgruppenanalyse, die auf Bhagavantam und Venkatarayudu zurückgeht.^{22,23} Auch hier wird von der Bravaiszelle ausgegangen und die Irreduzible für die Gitterschwingungen gebildet. Die Bravaiszelle besteht aus zwei CaCO_3 -Molekülen und besitzt folgende Symmetrieelemente: I , $2 S_6$, $2 S_6^2 = 2 C_3$, $S_3^6 = i$, $3 C_2$ und $3 \sigma_v$. Die Einheitszelle besteht aus 10 Molekülen, die abzüglich der Translation der Gesamtzelle in alle drei Raumrichtungen 27 Normalschwingungen besitzt. Auf die Einteilung dieser Schwingungen in die verschiedenen Symmetrieklassen der Faktorgruppe wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen und kann in der Literatur nachgelesen werden.^{24,25} Das Ergebnis der Faktoranalyse ist in Tabelle 4.3 dargestellt.

Damit eine Normalschwingung im IR aktiv ist, muss durch die Symmetrieoperation eine Komponente des Dipolmoments in Richtung der Normalkoordinaten x , y , z transformiert werden. Im Gegensatz dazu müssen sich die Komponenten des Polarisationsensor als quadratische Funktion der Normalkoordinaten transformieren. Demnach sind drei interne Moden, drei Translationsmoden und zwei Rotationsmoden IR-aktiv. Als Raman-aktiv werden drei Schwingungsmoden, eine Translationsmode und eine Rotationsmode gefunden. Die gleichen Ergebnisse, jedoch auf einfacherem Wege, werden durch die Korrelationsmethode nach Fateley erhalten.²⁶ Ein Vergleich dieser Irreduziblen mit der von Ferraro publizierte zeigt, dass zusätzlich zwei akustische Moden mit der Symmetriegruppe E_u und A_{2u} existieren.²⁷

In Abbildung 4.3 sind die Vibrationsmoden von Calcit mit deren Wellenzahl dargestellt. Die Werte der optisch aktiven Moden sind theoretisch berechnet worden.²⁴ Man erkennt, dass sich hinter der allgemein üblichen Bezeichnung der „ ν_4 -Bande“ die $\nu_{11}(\nu)$ und $\nu_{15}(\nu)$ Vibrationschwingungen verbergen, deren Wellenzahlen nicht exakt identisch sind. Entsprechend verbirgt sich hinter der ν_3 -Bande die Vibrationschwingungen $\nu_{10}(\nu)$ und $\nu_{14}(\nu)$. In den folgenden IR- und Raman-Spektren wird auf eine exakte Indizierung verzichtet, und die Benennung der vier wichtigsten Schwingungsmoden des Carbonats erfolgt gemäß der üblichen, vereinfachten Notation. Die Polymorphe Vaterit und Aragonit weisen eine andere Kristallstruktur auf, wodurch sich eine andere Irreduzible ergibt. Brecevic hat diese zusammen mit dem amorphen Calciumcarbonat eingehend untersucht.²⁸ In Tabelle 4.4 ist ersichtlich, dass sowohl für die Polymorphe Vaterit und Aragonit als auch für das amorphe CaCO_3 die Entartung der ν_3 - und ν_4 -Bande aufgehoben wird und sie als Doppellbande detektiert werden. Die Aufhebung der Entartung bei Vaterit und Aragonit führt er auf die

Erniedrigung der Symmetrie von der D_{3h} (freies Carbonat) auf die C_s -Gruppe für das koordinierte Carbonat in der entsprechenden Kristallstruktur zurück. Im Fall des amorphen Calciumcarbonats kann natürlich nicht direkt über eine Kristallstruktur argumentiert werden, jedoch liegt das Calciumion in einer mehr oder minder zufälligen Anordnung vor, wodurch ebenso eine Erniedrigung der Symmetrie resultiert. Neben den Schwingungsmoden des Carbonats werden bei amorphen CaCO_3 aufgrund des Wassergehalts, der weniger als ein H_2O -Molekül pro CaCO_3 beträgt, zusätzlich symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingungen von OH bei 3375 cm^{-1} und 3230 cm^{-1} und bei 1640 cm^{-1} beobachtet.²⁸

Tabelle 4.4 - IR-Normalschwingungsmoden des Carbonations in amorphem CaCO_3 und in den Polymorphen Vaterit, Aragonit und Calcit.²⁸

Mode	ACC	Vaterit	Aragonit	Calcit
$\nu_1 [\text{cm}^{-1}]$	1067	1089	1083	--
$\nu_2 [\text{cm}^{-1}]$	864	877	854	877
$\nu_3 [\text{cm}^{-1}]$	1490	1487	1488	1420
	1425	1445	1440	
$\nu_4 [\text{cm}^{-1}]$	725	746	713	713
	690	738	700	

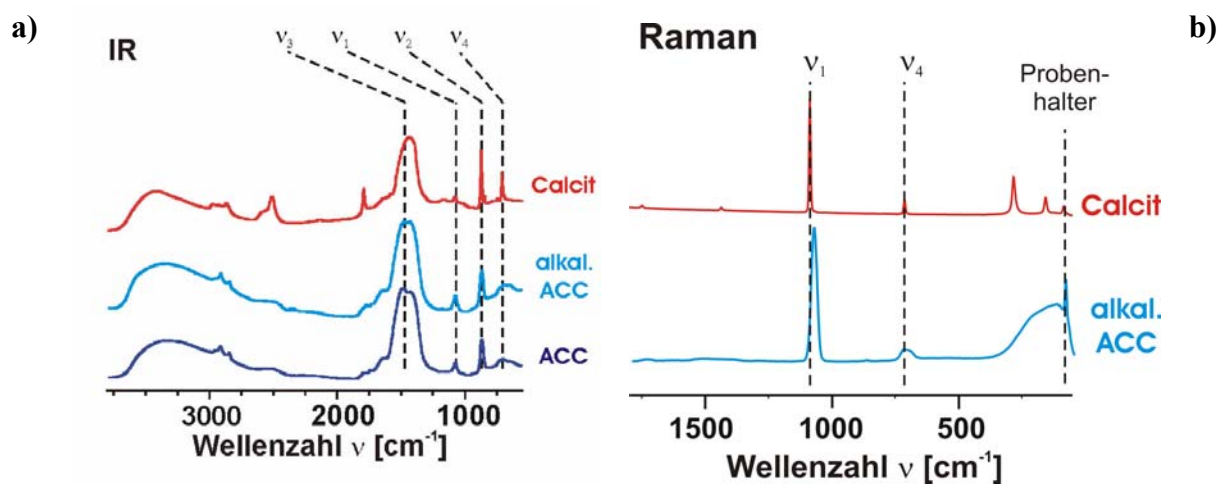


Abbildung 4.4 - IR- und Raman-Spektren von Calcit, ACC und alkalischem ACC.

Die IR-Spektren von ACC und alkalischem ACC sowie einer Calcitreferenzprobe, die mittels DRIFT-Spektroskopie (Diffused Reflection Fourier Transformed Infrared) in Reflexion aufgenommen werden, sind in Abbildung 4.4 a) dargestellt. Zu diesem Zweck werden die Proben in KBr verdünnt (5-10 Gew.%), wobei auf eine mechanische Homogenisierung verzichtet wird, die eventuell zur Kristallisation des ACC führen könnte. Im Fall der Referenzprobe Calcit werden die erwarteten drei Moden gefunden. Die Banden ν_4 mit einer Wellenzahl von 713 cm^{-1} und ν_2 mit 875 cm^{-1} stimmen gut mit den in der Literatur berichteten Werten überein. Die ν_3 -Bande, die monomodal auftritt, weist einen kleinen Unterschied zu dem von Brecevic berichteten Wert auf. Das Calcit-Spektrum deckt sich jedoch mit den von Aizenberg berichteten Werten.²⁹ Im Fall der amorphen Probe tritt zusätzlich die ν_1 -Bande bei einer Wellenzahl von 1076 cm^{-1} in Erscheinung. Die Lage der ν_2 -Bande verschiebt sich auf 865 cm^{-1} Wellenzahlen. In der Lage der Doppelbande ν_3 unterscheiden sich die alkalische ACC und die ACC-Probe ein wenig. Für ACC wird die Doppelbande bei 1485 cm^{-1} und 1428 cm^{-1} beobachtet und für das alkalische ACC bei 1471 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} . Bei 1660 cm^{-1} bis 1640 cm^{-1} tritt die Deformationsschwingung des Wassers auf, von dem nur eine Valenzschwingung in einem breiten Peak bei 3340 cm^{-1} zu sehen ist. Bei der Calcit-Probe ist zu vermuten, dass die breite Vibrationsbande bei 3420 cm^{-1} durch adsorbiertes Wasser hervorgerufen wird. Die von Brecevic beschriebene ν_4 -Bande ist beim alkalischen ACC nur sehr schwach zu erkennen und beim ACC gar nicht. Als Fazit lässt sich ziehen, dass der Nachweis von amorphem Calciumcarbonat anhand der ν_1 -Bande, der verschobenen ν_2 -Bande und der fehlenden, scharfen ν_4 -Bande erbracht werden kann.

Die Abbildung 4.4 b) zeigt die bandenärmeren Ramanspektren von Calcit und des alkalischen ACC. Für Calcit wird die ν_1 -Bande bei 1087 cm^{-1} mit einer Peakhalbwertsbreite von 9 cm^{-1} beobachtet und die ν_4 -Bande tritt bei 715 cm^{-1} auf. Zusätzlich sieht man bei 283 cm^{-1} und 157 cm^{-1} die $4E_g$ -Rotationsschwingung und die Translationsschwingung. Schwach zu erkennen ist die ν_3 -Bande ($4E_g: \nu_{11}(v)$) bei 1435 cm^{-1} . Die Bande bei 84 cm^{-1} wird sowohl im Calcit-Spektrum als auch beim alkalischen ACC beobachtet. Dieses Signal lässt sich auf den Probenhalter zurückführen, der aus Aluminium gefertigt ist. Im Ramanspektrum des alkalischen ACC zeigen sich nur die ν_1 - und die ν_4 -Bande (vgl. Abbildung 4.4 b). Im Vergleich zum Calcit ist analog den Ergebnissen der IR-Spektroskopie die ν_1 -Bande zu kleinerer Wellenzahl verschoben; sie tritt bei einer Wellenzahl von 1080 cm^{-1} auf und weist mit 27 cm^{-1} eine dreimal so breite Halbwertsbreite wie die entsprechende Calcitschwingung auf. Die ν_1 -Bande tritt als Überlagerung von zwei Schwingungsmoden in Erscheinung. Eine

genaue Peakanalyse, bei der der Verlauf der Banden mittels Gauß'scher Normalverteilungsfunktion angenähert wird, ergibt für die Bande mit der größeren Amplitude ein Maximum bei 724 cm^{-1} und entsprechend für die zweite Mode bei 694 cm^{-1} . Die Peakhalbwertsbreite liegt bei etwa 32 cm^{-1} . Neben den großen Peakhalbwertsbreiten spricht für den amorphen Charakter der Probe auch die breite Schwingungsbande im Bereich der Gitterschwingungen. Ein Vergleich mit den Literaturwerten zeigt eindeutig, dass es sich bei der vorliegenden Probe um amorphes CaCO_3 handelt und nicht um Monohydrocalcit oder Ikaite.³

Sowohl IR- als auch Raman-Spektroskopie erweisen sich als eine geeignete Methode zur genauen Identifizierung der vorliegenden Phase. Mit Hilfe dieser Methoden lässt sich die thermische Umwandlung des amorphen CaCO_3 indirekt verfolgen. Dazu werden die beiden amorphen Proben in einer TGA-Anlage mit einer Heizrate von 10 K/min auf verschiedene Temperaturen erhitzt und anschließend wird bei Raumtemperatur das IR-Spektrum aufgenommen.

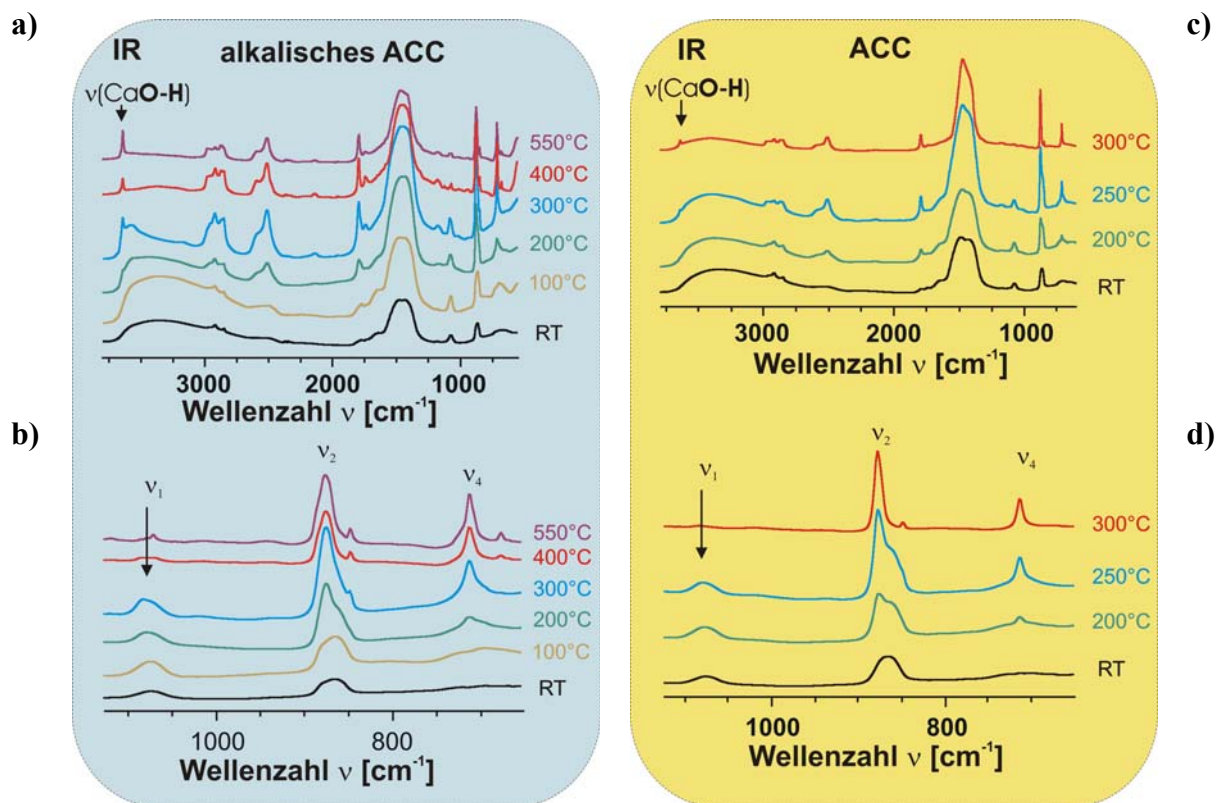


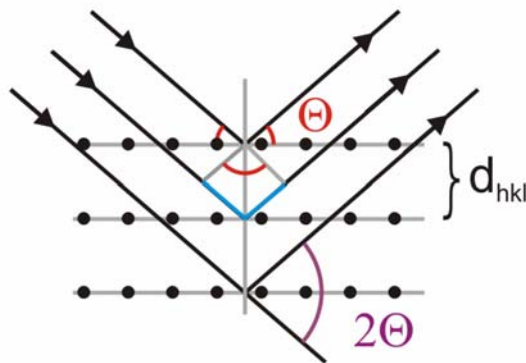
Abbildung 4.5 - IR-Spektren von alkalischem ACC (a,b) und ACC (c,d) nach Erhitzen auf die angegebene Temperatur. Das IR-Spektrum wird bei Raumtemperatur mittels DRIFT-Messung aufgenommen, wobei das getrocknete Pulver in KBr verdünnt wird (~10 Gew.%). Die Abbildungen b) und d) zeigen eine Vergrößerung des Bereichs von $1100\text{ bis }650\text{ cm}^{-1}$ der Spektren aus a) und c).

In Abbildung 4.5 sind die mittels DRIFT-Messung erhaltenen Spektren des alkalischen ACC und des ACC dargestellt, die zuvor auf die dort angegebene Temperatur erhitzt worden waren. Der Blick auf die ν_4 -Bande zeigt, dass bei beiden Probe die Bildung von Calcit bereits bei 200°C eingesetzt hat. Hingegen verschwindet die für amorphes Calciumcarbonat charakteristische Bande ν_1 im Fall des ACC erst bei 300°C und bei alkalischem ACC erst bei 400°C. Diese Beobachtung deckt sich mit dem von Tanaka beschriebenen alkalischen amorphen CaCO_3 , dessen Kristallisationstemperatur mit zunehmendem pH-Wert ebenfalls zunimmt.²

Bei alkalischem ACC wird außerdem ab 200°C die Ausbildung einer scharfen Schwingungsbande bei 3643 cm^{-1} beobachtet. Bei der ACC-Probe tritt diese Schwingungsbande nur ganz schwach auf. Die Schwingungsbande kann der O-H Valenzschwingung von Calciumhydroxid zugeordnet werden.¹⁸ Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der TGA, bei der der Gewichtsverlust im Fall des alkalischen ACC im Bereich von 400-500°C als Zersetzung von Portlandit interpretiert worden ist. Unklar ist, ob das Portlandit zu Beginn des Fällungsprozesses gebildet wird oder hydrothermal in Folge der Freisetzung von Wasser entsteht.

4.3.3 Nachweis des amorphen Charakters durch Röntgenbeugung

Der klassische Weg des Nachweises der Kristallinität einer Probe erfolgt mittels Röntgenbeugung. Im Unterschied zu einer amorphen Probe sind in einer kristallinen die Atome in einem Gitter periodisch angeordnet und es lassen sich Netzebenen definieren, auf denen sich immer die gleichen Atome befinden. Zur Röntgenbeugung an Materie wird Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 0,03 nm bis 0,5 nm eingesetzt. Diese Wellenlänge liegt im Bereich der Atom- und Gitterabstände von Molekülverbindungen. Die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie beruht auf der Streuung der elektromagnetischen Wellen an den Elektronen der Atome. Die durch die Röntgenstrahlung angeregten Elektronen fungieren als Ausgangspunkt von Sekundärwellen gleicher Frequenz und Wellenlänge. Nach Bragg kann diese Wechselwirkung als partielle Reflexion an den Netzebenenscharen des Atomgitters interpretiert werden. Trifft eine Röntgenwelle unter einem Winkel Θ auf eine Netzebenenschar, so wird ein Teil reflektiert. Aufgrund des Abstandes d_{hkl} der Netzebenen überlagern sich die Wellen, und bei einem Gangunterschied, der ein ganzzahliges Vielfach der Wellenlänge beträgt, kommt es zur positiven Interferenz.



$$2 d_{hkl} \sin \Theta = n \cdot \lambda$$

Abbildung 4.6 - Bragg'sche Reflexionsbedingung für eine Röntgenwelle, die unter einem Winkel Θ auf eine Netzebenenschar trifft. Die reflektierten Röntgenstrahlen weisen einen Gangunterschied auf, der durch das Produkt des Netzebenenabstands und des Sinus des Reflexionswinkels gegeben ist.³⁰

Bragg hat für das Zustandekommen der Reflexion die in Abbildung 4.6 dargestellte Bedingung formuliert, die einen Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d_{hkl} und dem Reflexionswinkel bei gegebener Wellenlänge λ herstellt.³⁰

Es sind verschiedene röntgenografische Aufnahmemethoden bekannt. Bei der Laue-Methode wird ein orientierter Einkristall mit einem kontinuierlichen Röntgenspektrum bestrahlt. Reflexion erfolgt an jeder Netzebene, für die die Bragg'sche Bedingung mit der entsprechenden Röntgenwellenlänge erfüllt ist. Die auf diese Weise zustande kommenden Reflexe werden auf einer Photoplatte abgebildet und entsprechend ihrer Lage können die Reflexe indiziert werden. Eine weitere Methode, für die ebenfalls ein Einkristall benötigt wird, stellt die Drehkristallmethode dar. Der Einkristall wird entlang einer Kristallhauptachse ausgerichtet und mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Die Abbildung erfolgt auf einer Photoplatte, wobei der Kristall rotiert wird. Auf die Auswertung der erhaltenen Beugungsbilder und deren Interpretation sei auf die Literatur verwiesen.³¹ Die beiden bisher genannten Proben können nur zur Charakterisierung von größeren Kristallen (~ 1 mm) herangezogen werden, bei kleineren Kristalliten versagen sie jedoch. In diesen Fällen kommt die Pulvermethode (Debye-Scherrer-Verfahren) zum Einsatz, bei der die Probe sich in einer Glaskapillare befindet und monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt wird. Im Pulver sind die Kristallite zufällig angeordnet, so dass für jede Netzebenenschar die Bragg'schen Bedingungen erfüllt sind. Die Reflexion an den Netzebenenscharen erfolgt unter dem Glanzwinkel 2Θ , so dass die Reflexe in einer zylindrischen Anordnung eines Photostreifens

oder eines Zählrohrs simultan detektiert werden. Die daraus ermittelten Glanzwinkel 2Θ sind für die Reflexe bekannter kristalliner Phasen referenziert und eine entsprechende Einordnung der vorliegenden Probe kann erfolgen.³⁰

In Abbildung 4.7 sind die Pulverdiffraktogramme von ACC und alkalischem ACC dargestellt. In beiden Fällen wird ein Doppelhalo beobachtet, der Maxima bei 2Θ gleich 30° und 45° besitzt, worin sich der amorphe Charakter beider Proben widerspiegelt. Beim ACC sind deutlich zwei Reflexe zu sehen, die in ihrer Lage dem Halit (NaCl) zugeordnet werden können. Beim alkalischen ACC sind bei $38,2^\circ$, $44,4^\circ$ und $61,7^\circ$ schwache Reflexe zu sehen, die auf Aluminium schließen lassen, aus dem der Probenträger gefertigt ist. In Analogie zur IR-Messung wird am Beispiel des ACC die temperaturinduzierte Kristallisation beobachtet. Auch in diesem Fall wird die Probe in der TG mit einer Heizrate von 10 K/min auf die angegebene Temperatur gebracht und anschließend bei Raumtemperatur vermessen. Anhand der ausgeprägten Halos wird deutlich, dass die Kristallinität zwischen 80°C und 250°C deutlich zunimmt. Dies wird erkennbar an der Abnahme der Intensität des Doppelhalo und der Zunahme der Intensität der kristallinen Reflexe, wenn man vom 104-Reflex bei der 80°C -Probe einmal absieht, der wahrscheinlich auf Calcit zurückzuführen ist, das während dem Fällungsprozess durch sekundäre Keimbildung und anschließendem Kristallwachstum entstanden sein mag.³²

Das ACC, das auf 350°C erhitzt wurde, ist vollkommen kristallisiert, und die Reflexe entsprechen überwiegend der Calcit-Phase. Die Reflexe geringer Intensität bei $24,8^\circ$, $27,0^\circ$ und $32,8^\circ$ sind auf eine geringe Menge Vaterit zurückzuführen. Zudem sieht man deutlich die NaCl-Reflexe bei $31,7^\circ$ und $45,4^\circ$ bei der Probe, die auf 350°C erhitzt worden war. Im Unterschied zu den bisherigen Versuchen sind die folgenden Röntgenstreuexperimente in situ durchgeführt worden. Als Röntgenquelle dient Synchrotronstrahlung, die auf eine Wellenlänge $\lambda = 0,49 \text{ \AA}$ begrenzt ist. In Abbildung 4.8 ist die temperaturinduzierte Kristallisation von alkalischem ACC in einem geschlossenen System, aus dem das freiwerdende Wasser nicht entweichen kann, abgebildet. In Abbildung 4.8 a) wird diese Phasentransformation in einer Röntgenmazzelle beobachtet, bei der zusätzlich auf der Probe ein Druck von 3,2 kbar lastet. Ohne Druck wird die Umwandlung in einer Heizzelle (Linkam Scientific Instruments) verfolgt (Abbildung 4.8 b)).

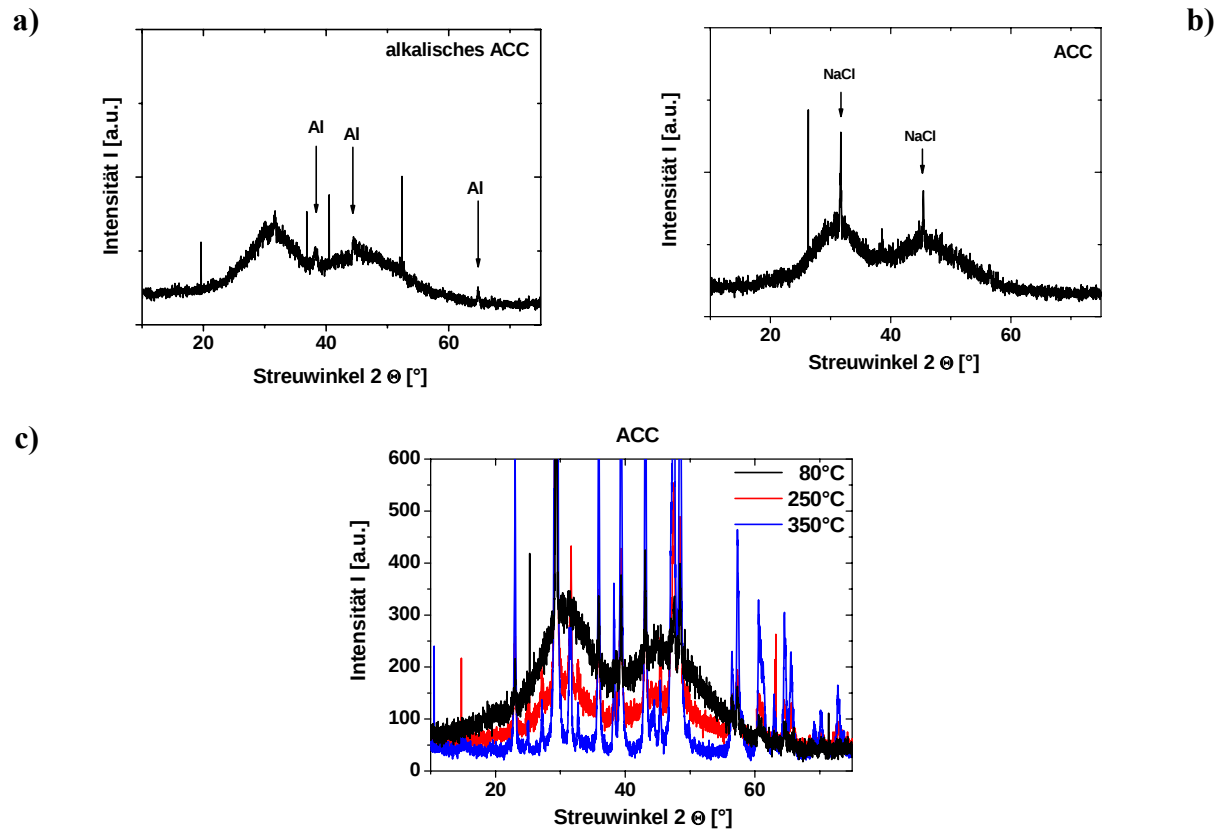


Abbildung 4.7 - Röntgenpulverdiffraktogramm von alkalischem ACC (a) und von ACC (b). Im Fall des ACC sind neben den breiten amorphen Halos zwei scharfe Reflexe zu erkennen, die NaCl zugeordnet werden können. Bei alkalischem ACC kommen ganz schwach die Reflexe von Aluminium durch, aus dem der Probenhalter gefertigt ist. Die untere Abbildung zeigt die temperaturinduzierte Umwandlung von ACC zu Calcit. Als Röntgenstrahlung wird $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $1,54 \text{ \AA}$ verwendet.

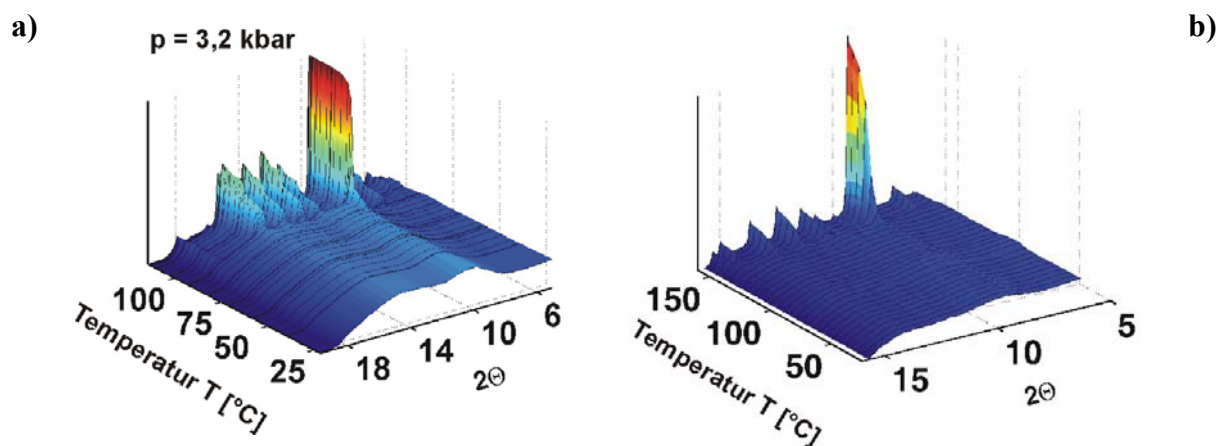


Abbildung 4.8 - Temperaturabhängige WAXS-Messung von alkalischem ACC bei einem Druck von 3,2 kbar (a) und ohne Druck (b). Als Röntgenstrahlungsquelle dient Synchrotronstrahlung, die auf eine Wellenlänge $\lambda = 0,49 \text{ \AA}$ begrenzt ist.

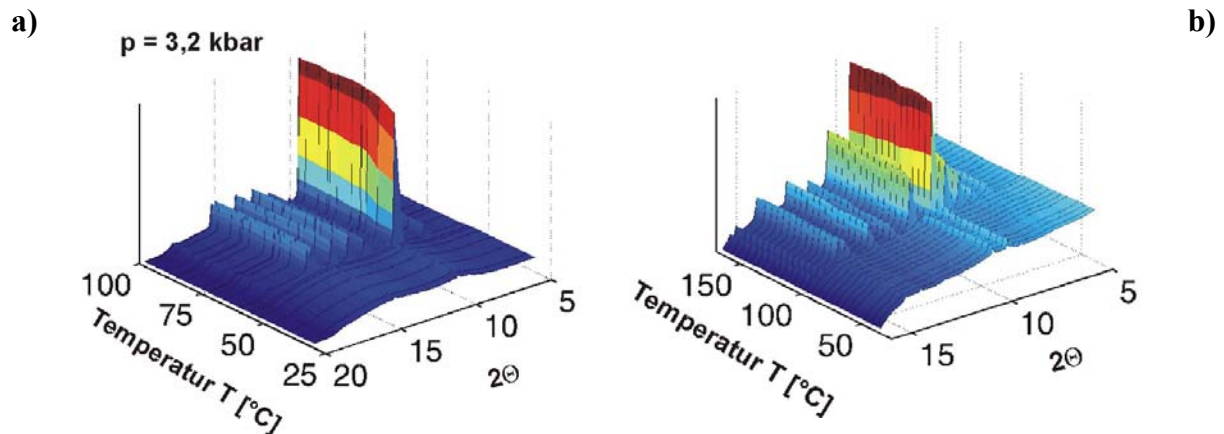


Abbildung 4.9 - Temperaturabhängige WAXS-Messung von ACC bei einem Druck von 3,2kbar (a) und ohne Druck (b). Als Röntgenstrahlungsquelle dient Synchrotronstrahlung, die auf eine Wellenlänge $\lambda = 0,49 \text{ \AA}$ begrenzt ist.

In beiden Fällen wird das Streumuster mit einer 2D-WAXS-Kamera aufgenommen. Aufgrund des Pulvercharakters der Probe werden keine punktförmigen Streumuster erhalten, sondern konzentrische Beugungsmuster, die bezüglich der Streuintensität konzentrisch integriert werden. Die so erhaltene Intensität wird gegen den Streuwinkel 2Θ aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass unter Druck die Umwandlung zu Calcit bereits bei einer Temperatur von 83°C beginnt, hingegen ohne äußeren Druck in einem geschlossenen System der Prozess bei einer deutlich höheren Temperatur von 136°C stattfindet. In beiden Fällen wird mit dem entstehen von Calcit, die Bildung eines Reflexes bei 2Θ gleich $5,8^\circ$ beobachtet, der dem 001-Reflex von Portlandit zugeordnet werden kann. Die Bildung von anderen Polymorphen oder Hydratphasen von CaCO_3 wird nicht beobachtet.

Entsprechend sind in Abbildung 4.9 die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse für ACC dargestellt. Die Phasenumwandlung findet bei niedrigeren Temperaturen statt, als es beim alkalischen ACC der Fall ist. Unter Druck beobachtet man die Umwandlung bereits bei einer Temperatur von 57°C und ohne äußeren Druck bei 97°C . Bei der Probe ohne Druck führen bereits Spuren von Calcit und Halit (NaCl , hexaikosaedrische Klasse, $F\bar{m}\bar{3}m$)³⁰ zu Reflexen bei $9,4^\circ$ und $10,1^\circ$. Der Reflex von Halit verschwindet jedoch mit der Umwandlung des ACC in Calcit, der mit der Freisetzung von Wasser verbunden ist, das wahrscheinlich zur Auflösung der Halitkristalle führt. Zudem bewirkt die Gegenwart des Wassers unter einem leichten bzw. extrem hohen Überdruck (bei externer Krafteinwirkung) die vorzeitige Kristallisation, wie der Vergleich mit den im offenen System erhitzten Proben zeigt. Dieser

Umstand kann so interpretiert werden, dass in einem offenen System das gebundene Wasser ungehindert verdampfen kann, hingegen in den beiden anderen Systemen kommt es vermutlich zur Ausbildung von flüssigem Wasser, in dem amorphes ACC aufgelöst wird und dann an den vorhandenen Grenzflächen unter sekundärer Keimbildung Calcitkristalle wachsen können.

4.3.4 Thermische Analyse

Alle chemischen Reaktionen sind mit der Freisetzung oder Aufnahme von Wärme verbunden. Zur näheren Untersuchung der temperaturinduzierten Kristallisation bietet sich somit die dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC) an, die in zwei Modi betrieben werden kann: Energiekompensationsmethode (power compensated mode) und Wärmefluss-Methode (heat flow mode). Bei der Energiekompensationsmethode befinden sich der Proben- und der Referenztiegel in zwei isolierten Systemen mit einem Temperaturfühler und einem Heizelement. Beim Durchlaufen eines Temperaturprogramms wird der Wärmeaustausch zwischen Probe und Apparatur mit dem zwischen Referenz und Apparatur verglichen und so nachreguliert, dass Referenz und Probe die gleiche Temperatur aufweisen. Bei der Wärmefluss-Methode wird beiden Proben in einer Messkammer die gleiche Wärmemenge zugeführt und die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz als Funktion eines gewählten Temperaturprogramms gemessen.³³ Bei beiden Methoden wird als Ergebnis unter Berücksichtigung gerätespezifischer Parameter, der Wärmefluss Q' von oder aus der Probe in Abhängigkeit der Temperatur angegeben, wobei in der Regel ein lineares Temperaturprogramm gewählt wird.

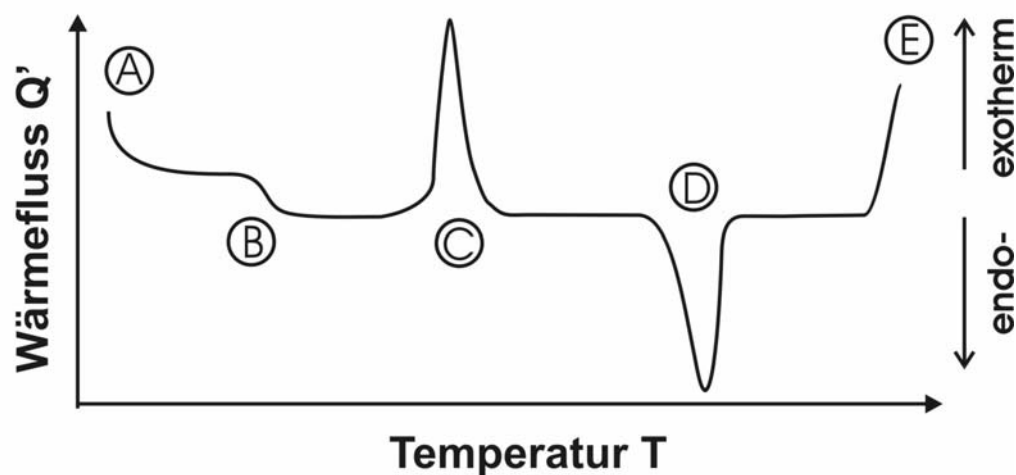


Abbildung 4.10 - Möglicher Verlauf einer DSC-Kurve.

In Abbildung 4.10 ist ein möglicher Verlauf des Wärmeflusses in einem DSC-Experiment abgebildet. Zu Beginn wird aufgrund des Unterschieds in der Wärmekapazität der Probe C_p im Vergleich zur Referenz zusätzlich Wärme aufgenommen, wodurch der Abfall des Wärmeflusses resultiert. Bei Polymerproben führt der Glasübergang zu einer Abnahme der Basislinie (B), was sich folgendermaßen erklären lässt. Unterhalb des Glaspunktes T_g ist die Beweglichkeit der Polymerkette in amorphen Bereichen eingefroren. Oberhalb dieser Temperatur T_g können die Polymerketten Rotationsbewegungen ausführen, was mit einem zusätzlichen Wärmefluss von der Referenz in die Probe verbunden ist. Gefolgt wird dies von einem exothermen Peak, der durch Kristallisation hervorgerufen werden kann (C). Am Punkt (D) kann in einem endothermen Prozess das Schmelzen der Probe beobachtet werden. Bei weiterer Erhitzung findet schließlich die exotherme Zersetzung der Probe statt (E). Der Wärmefluss Q' ist proportional zur zeitlichen Änderung der Temperatur, wobei es sich bei der Proportionalitätskonstanten C_p um die Wärmekapazität der Probe handelt:

$$Q' = \frac{dQ}{dt} = C_p(T) \cdot \frac{dT}{dt}. \quad (4-1)$$

Unter isobaren Bedingungen kann die Enthalpieänderung, die durch eine Kristallisation verursacht wird, aus dem gemessenen Wärmefluss berechnet werden. Zu diesem Zweck wird der Wärmefluss in die Probe, der vor und nach der Umwandlung beobachtet wird, von dem im Bereich des Übergangs gemessenen Wärmefluss abgezogen; die Enthalpieänderung ΔH wird durch Integration der erhaltenen Funktion Q'_s über den Temperaturbereich der Umwandlung erhalten (vgl. Abbildung 4.11 a):

$$\Delta H = \frac{M}{m} \int_{T_0}^{T_1} C_p(T) dT = \frac{M}{m\beta} \int_{T_0}^{T_1} Q'_s(T) dT = \frac{M}{m} \int_{t_0}^{t_1} Q'_s(t) dt, \quad (4-2)$$

wobei M für die molare Masse der Substanz, m für die Probemasse und β für die Heizrate stehen.^{33,34} Entsprechend kann die mit der Reaktion oder Umwandlung verbundene Entropieänderung berechnet werden:

$$\Delta S = \frac{M}{m} \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_p(T)}{T} dT = \frac{M}{m\beta} \int_{T_0}^{T_1} \frac{Q'(T)}{T} dT = \frac{M}{m} \int_{t_0}^{t_1} \frac{Q'(T)}{T} dt, \quad (4-3)$$

Die Lage des Übergangs wird durch die Peak-Temperatur T_{pe} oder die Onset-Temperatur T_{on} angegeben (vgl. Abbildung 4.11 b)). Die Peaktemperatur hängt sehr stark von der Heizrate und den Probenparametern wie Masse, Probenvolumen, thermische Leitfähigkeit, etc... ab, hingegen wird die Onset-Temperatur weniger stark von diesen Parametern beeinflusst.³³

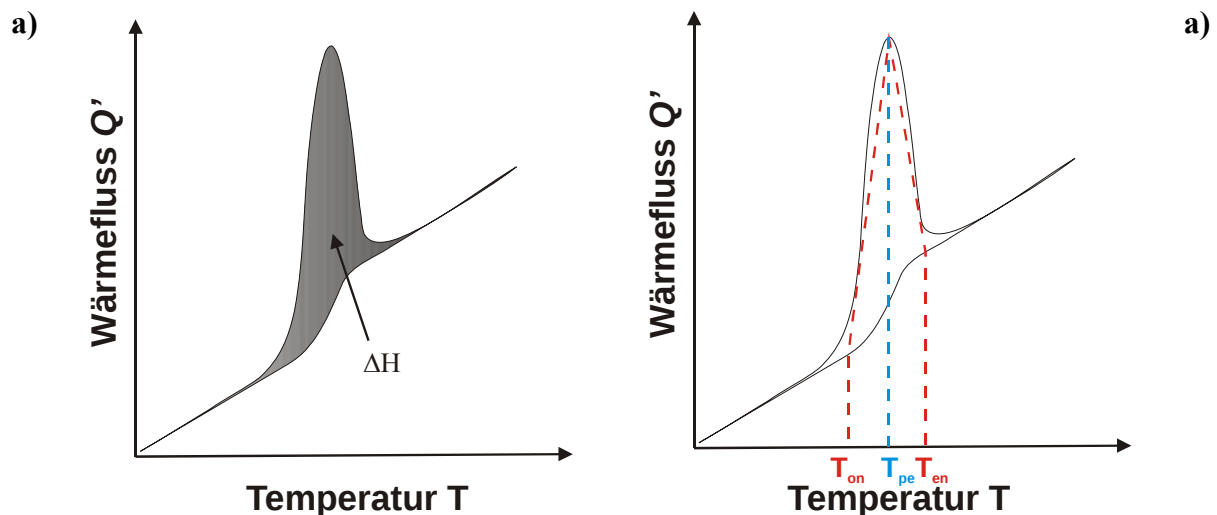


Abbildung 4.11 - Verlauf einer DSC-Kurve mit einem exothermen Signal und einer Verschiebung der Basislinie. In (a) ist die Berechnung der Enthalpieänderung die mit dem exothermen Prozess verbunden ist, schematisch dargestellt. (b) Die Übergangstemperatur lässt sich zum einen durch die Onset-Temperatur T_{on} oder durch die Lage des maximalen Wärmeflusses T_{pe} angeben. Die Onset-Temperatur wird durch Extrapolation auf die fiktive Basislinie in der dargestellten Weise erhalten.

Generell zeigt sich für einen Schmelz- oder Kristallisationsprozess, dass mit zunehmender Heizrate die Übergangstemperaturen in einen höheren Bereich verschoben werden. Kissinger hat für Peak- und die Onset-Temperatur folgenden Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie E_a des Prozesses und der universellen Gaskonstante $R=8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ gefunden³⁵:

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_{on}^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_{on}}\right)} = -\frac{E_a}{R} = \text{konst.}, \quad (4-4)$$

In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse der DSC-Messungen von alkalischem ACC in einem geschlossenen System dargestellt. Der kaltverschweißte Aluminiumdeckel bietet jedoch dem freiwerdenden Wasserdampf nur bis zu einem gewissen Innendruck Widerstand. Bei einer linearen Erhitzung werden mittels DSC zwei Prozesse beobachtet. In Abbildung 4.12 a) erkennt man im Verlauf der DSC-Kurve einen scharfen exothermen Peak, der von einem endothermen, unsymmetrischen gefolgt wird. Mit zunehmender Heizrate gehen beide Prozesse ineinander über. Die Peakform des exothermen Prozesses ändert sich in Abhängigkeit der Heizrate nicht; der endotherme Prozess hingegen weist eine wechselnde, nicht kontinuierliche Form auf.

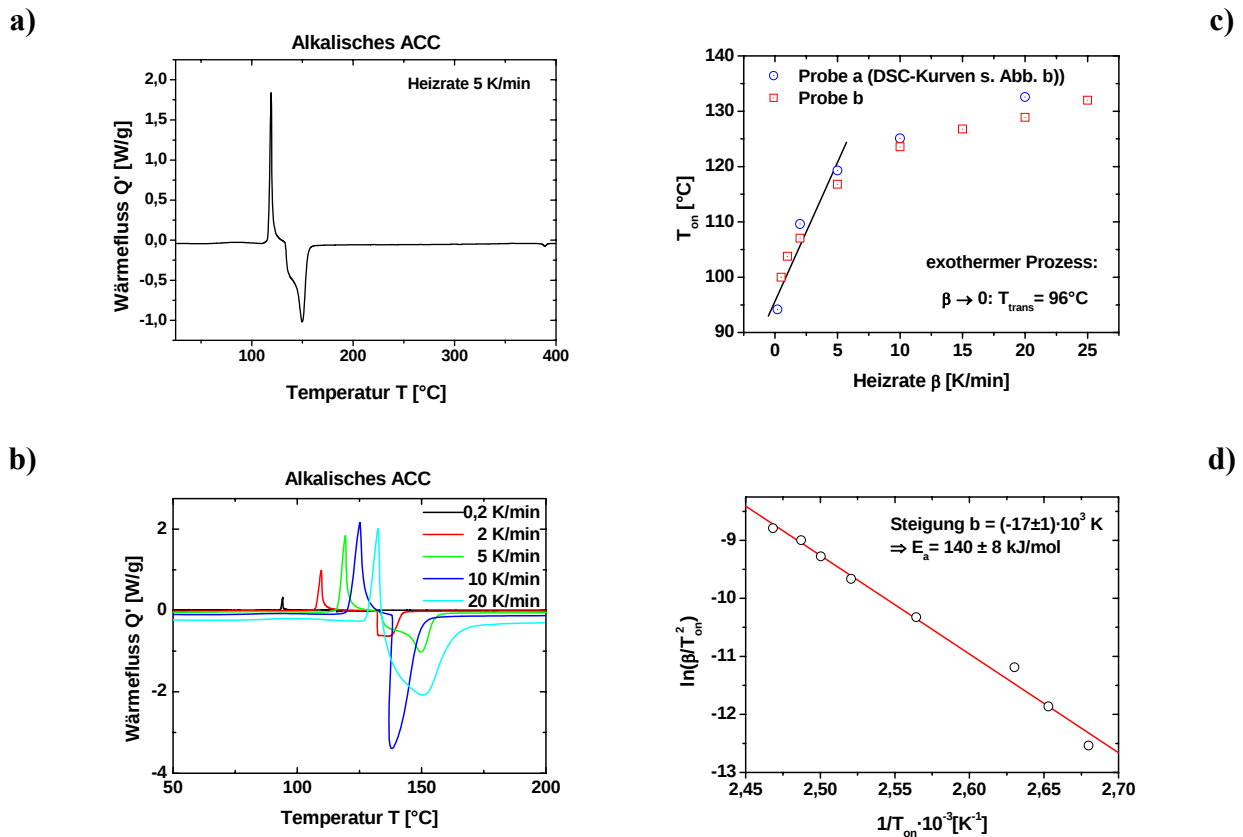


Abbildung 4.12 - DSC-Kurven von alkalischem ACC in einem geschlossenen System. Im Bereich zwischen 50° und 200°C werden ein exothermer und ein endothermer Prozess beobachtet (a). Abbildung (b) zeigt die verschiedenen DSC-Kurven in Abhängigkeit der Heizrate. Der exotherme Prozess verhält sich entsprechend der Heizrate und bewegt sich mit abnehmender Heizrate zu einer geringeren Übergangstemperatur. Durch Extrapolation auf die Heizrate Null wird eine Übergangstemperatur von 96°C erhalten (c). Mit Hilfe von Gleichung (4-4) lässt sich in einer Kissinger-Auftragung (d) die Aktivierungsenergie für den Kristallisationsprozess bestimmen.

Die Vermutung ist nahe liegend, diese Umwandlung auf die Freisetzung von Wasserdampf zurückzuführen, da sich nach diesem endothermen Prozess die Wärmekapazität der Probe recht konstant verhält. Ob dieses Wasser nur aus der Probe freigesetzt wird und die Verdampfungsenthalpie des Wassers zum zusätzlichen Wärmefluss in die Probe führt, oder ob zudem der geschlossene Tiegel dem Innendruck nicht standhalten kann, ist fraglich. Die Zunahme des Innendrucks, bedingt durch die Bildung von Wasserdampf, kann man mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung abschätzen. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die Freisetzung des Wassers spontan bei 100°C erfolgt. Der Druckunterschied Δp , der sich durch die Erwärmung des Wasserdampfes auf 200°C ergibt, wird durch folgenden Ausdruck berechnet:

$$\Delta p = \frac{n \cdot R \cdot \Delta T}{V}, \quad (4-5)$$

wobei n für die Stoffmenge des Wassers und ΔT für den Temperaturunterschied steht. Bei R handelt es sich um die universelle Gaskonstante ($R = 0,082 \text{ bar L/ mol K}$). Bei der DSC beträgt das Volumen V des Messtiegels $40 \mu\text{L}$; die Stoffmenge von Wasser ergibt sich aus der Menge eingesetzten ACC ($m_{\text{ACC}} = 4 \text{ mg} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$). Durch die Temperaturerhöhung von 100°C auf 200° würde sich demnach eine Druckänderung von etwa 4 bar ergeben, wenn der Tiegel diesem Druck standhalten könnte. Der Deckel des Aluminiumtiegels ist jedoch nur aufgespresst, so dass der abgeschätzte Überdruck von 4 bar sich nicht aufbauen wird und zuvor ein Druckausgleich stattfindet.

Die Auswertung der Onset-Temperatur des exothermen Peaks in Abhängigkeit der Heizrate lässt keine Zweifel aufkommen, dass es sich bei diesem Prozess nicht um eine Phasenumwandlung handelt. Wie in Abbildung 4.12 b dargestellt, nimmt die Onset-Temperatur mit zunehmender Heizrate zu. Die Messung einer ähnlichen Probe führt zum gleichen Resultat. Durch Extrapolation der Heizrate auf β gleich Null ergibt sich eine Phasenumwandlungstemperatur von 96°C . Diese Umwandlungstemperatur liegt im Bereich der Werte, die bei den Röntgenstreumessungen in der Druckzelle und in der Heizzelle (Linkam) beobachtet wurden. Obwohl bei der Heizzelle ebenso ein geschlossenes System vorliegt, kann man davon ausgehen, dass in der Heizzelle infolge der Freisetzung von Wasser ein geringerer Überdruck aufgebaut wird. Infolge beobachtet man die Kristallisation des alkalischen ACC im DSC-Experiment bei einer höheren Temperatur als im Röntgenstreuxperiment mit einer Druckzelle (siehe Abbildung 4.8). Ein ähnlicher Effekt tritt bei der Zersetzung von Calcit in Erscheinung, bei der Wasserdampf ebenso zu einer geringeren Zersetzungstemperatur führt.³⁶ Gemäß Gleichung (4-4) ergibt die Auftragung von $\ln(\beta/T_{\text{on}}^2)$ gegen $1/T_{\text{on}}$ einen linearen Zusammenhang, aus dessen Steigung eine Aktivierungsenergie von $140 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ für den Kristallisationsprozess berechnet werden kann (siehe Abbildung 4.12 d).

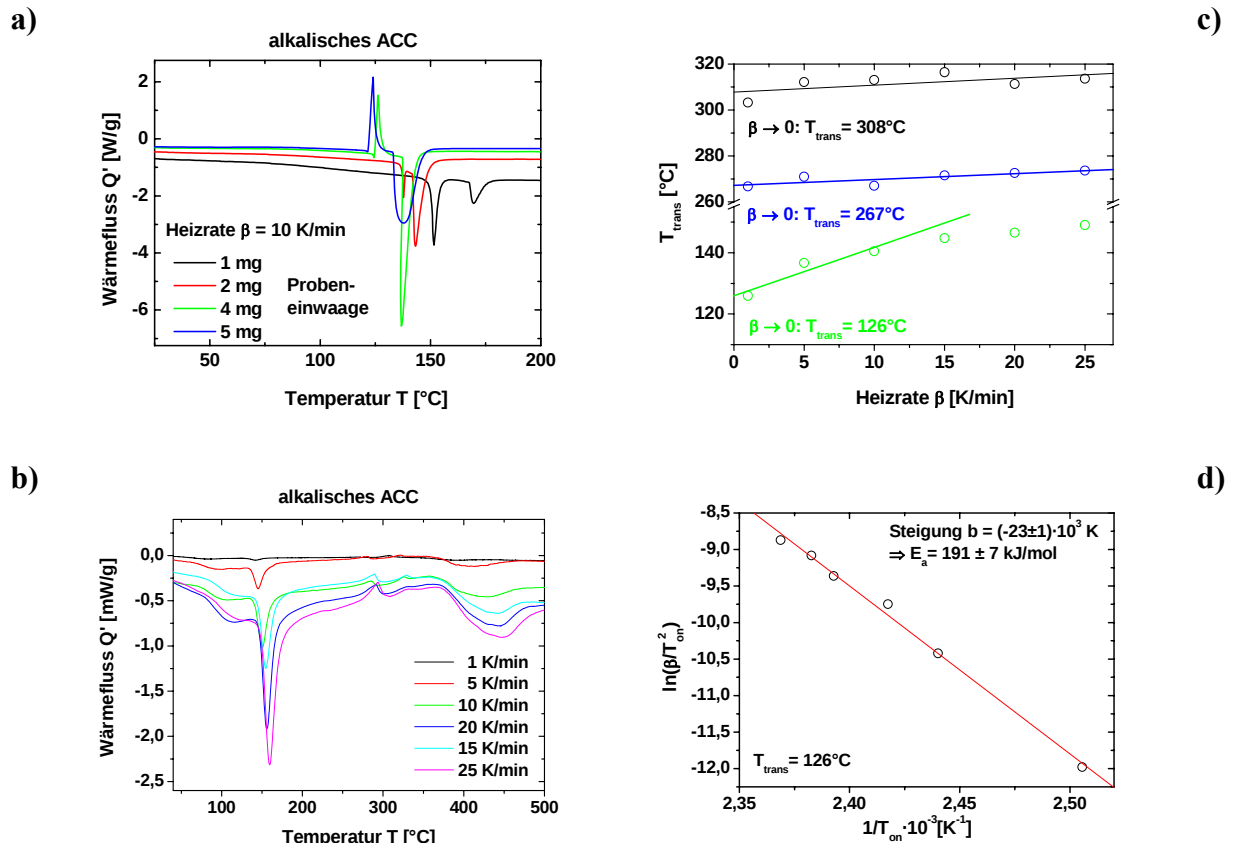


Abbildung 4.13 - DSC-Kurven von alkalischem ACC aufgenommen in einem geschlossenen (a) und offenen System (b). In einem geschlossenen System sind die thermischen Prozesse nicht nur von der Heizrate, sondern auch von der Probenmenge abhängig. Abbildung c) zeigt die extrapolierten Umwandlungstemperaturen für die im offenen System beobachteten Prozesse. In einer Kissinger-Auftragung wird für den Prozess, der bei einer Temperatur von $T_{\text{trans}} = 126^\circ\text{C}$ mit der Freisetzung von Wasser abläuft (vgl. Abbildung 4.2 a), eine Aktivierungsenergie bestimmt (d).

In welchem Ausmaße die Rolle des Wasserdampfdrucks für die Kristallisation entscheidend ist, zeigt sich in Abbildung 4.13 a): Bei geringeren Probenmengen verschwindet der exotherme Prozess und stattdessen treten zwei endotherme Prozesse in Erscheinung. Aufgrund der geringen Kontrolle der Versuchsbedingung, im Hinblick auf die Druckverhältnisse während der Erhitzung, wird auf eine Interpretation des ablaufenden Prozesses an dieser Stelle verzichtet. Bessere Reaktionsbedingungen können in einem druckkontrollierten DSC-Aufbau erreicht werden. In Abbildung 4.13 b) ist der Verlauf der DSC-Kurve in einem offenen Reaktionsbehälter dargestellt, wobei für die Messung bei einer geringeren Heizrate als 10 K/min etwa 8 mg eingesetzt werden und für die restlichen Experimente etwa 2 mg verwendet werden. Entsprechend dem Verlauf der TGA-Analyse (siehe Abbildung 4.2) wird zunächst ein breiter, kleiner Peak bei etwa 100°C beobachtet, der auf die Verdampfung von adsorbiertem oder geringfügig gebundenem Wasser zurückzuführen

ist. Auf diesen Prozess folgt ein scharf abgegrenzter Prozess, der ebenso laut TGA-MS-Analyse mit der Freisetzung von Wasser einhergeht. Diese endothermen Prozesse werden von zwei exothermen Prozessen gefolgt, wobei die Basislinie ebenso einen positiven Trend aufweist, der bei 350°C durch einen breiten endothermen Vorgang beendet wird. In Abbildung 4.13 c) sind die Phasenumwandlungstemperaturen des zweiten endothermen und der beiden folgenden exothermen Prozesse durch Extrapolation der Heizrate auf Null bestimmt. Danach erfolgen der endotherme Prozess bei 126°C und die beiden exothermen bei 267°C und 308°C. Die Ergebnisse der IR-Messung von temperiertem alkalischen ACC (vgl. Abbildung 4.5 a) haben jedoch ergeben, dass die Umwandlung von amorphem zu kristallinem CaCO_3 im Temperaturbereich von 100° bis 400°C stattfinden. Die Umwandlung lässt sich somit nicht explizit auf die exothermen Prozesse reduzieren, sondern wird sich über diesen Temperaturbereich erstrecken. Die zunehmende Basislinie darf nicht im Sinne einer Wärmekapazitäts- oder Wärmeleitfähigkeitsänderung verstanden werden, sondern als sehr breiter exothermer Prozess, der bei 350°C durch die beginnende endotherme Zersetzung von Portlandit begrenzt wird.

Die Menge freigesetzten Wassers ist aus der TGA-Analyse bekannt, so dass aus dem endothermen Wärmefluss im Bereich von 40° bis 250°C durch Integration gemäß Gleichung (4-2) die Verdampfungsenthalpie von Wasser berechnet werden kann. Der erhaltene Enthalpiebetrag von $\Delta H = 42 \text{ kJ/mol}$ stimmt recht gut mit dem Literaturwert von 40,7 kJ/mol überein, wobei sich wahrscheinlich die Fehler aus der Basislinienungenauigkeit mit der exothermen Kristallisationswärme von ACC kompensieren. Für den zweiten endothermen Prozess kann in einer Kissinger-Auftragung unter der Berücksichtigung der Heizrate eine Aktivierungsenergie von 191 kJ/mol bestimmt werden (vgl. Abbildung 4.13 d). Die hohe Aktivierungsenergie spiegelt sich in dem scharfen Kurvenverlauf wieder. Die SEM-Aufnahmen geben jedoch wider, dass dieser Prozess nicht mit einer drastischen Veränderung der Morphologie einhergeht. Es ist zu vermuten, dass das Wasser durch kleine Risse spontan entweichen kann. Diese Risse können jedoch nicht mittels SEM aufgelöst werden (vgl. Abbildung 4.14 a). Im Gegensatz dazu wird bei 340°C eine deutliche Änderung der Oberflächenstruktur der Partikel erzielt, die im IR-Spektrum als Zunahme der für Calcit charakteristischen Schwingungsbanden beobachtet wird und im Verlauf der DSC-Messung als ein breiter exothermer Peak detektiert wird. Dass diese Freisetzung nicht unweigerlich mit einer partiellen Kristallisation verbunden ist, zeigt ein TGA-Experiment, bei dem die Probe mit einer Heizrate von 0,3 K auf 200°C erwärmt wird. Obwohl diese Erwärmung mit einem Masseverlust verbunden ist, zeigen sich im IR-Spektrum keine für Calcit typische Banden.

Die Einordnung der einzelnen exothermen Peaks bei 267° und 308°C als alleinige Phasenumwandlungsbereiche für den Übergang von „amorph“ zu Calcit würde den Ergebnissen der IR-Messungen widersprechen und eine Umwandlungsenthalpie liefern, die im Vergleich zu dem für „nicht kristallines“ CaCO_3 von Wolf et al. bestimmten Wert, um mindestens eine Dekade kleiner ist.³⁷ Durch Integration des exothermen, breiten Signals wird eine Kristallisationswärme von 9 kJ/mol berechnet, die im Bereich der Kristallisationswärme von „nicht kristallinem“ CaCO_3 liegt, das eine Umwandlungsenthalpie von 15 kJ/mol aufweist. Diese Diskrepanz zeigt sich auch in der Umwandlungstemperatur, die Wolf mit 276°C angibt. Leider wird in diesem Artikel die Synthese nicht beschrieben und ein direkter Vergleich ist somit nicht möglich. Die Ursache für die Umwandlung in einem breiten Temperaturbereich kann durch die Gegenwart von Calciumhydroxid gegeben sein. Die kleineren exothermen Signale könnten ein Indiz für eine inhomogene Zusammensetzung des gefällten alkalischen ACC sein, die in einer nichtkontinuierlichen Umwandlung resultiert.

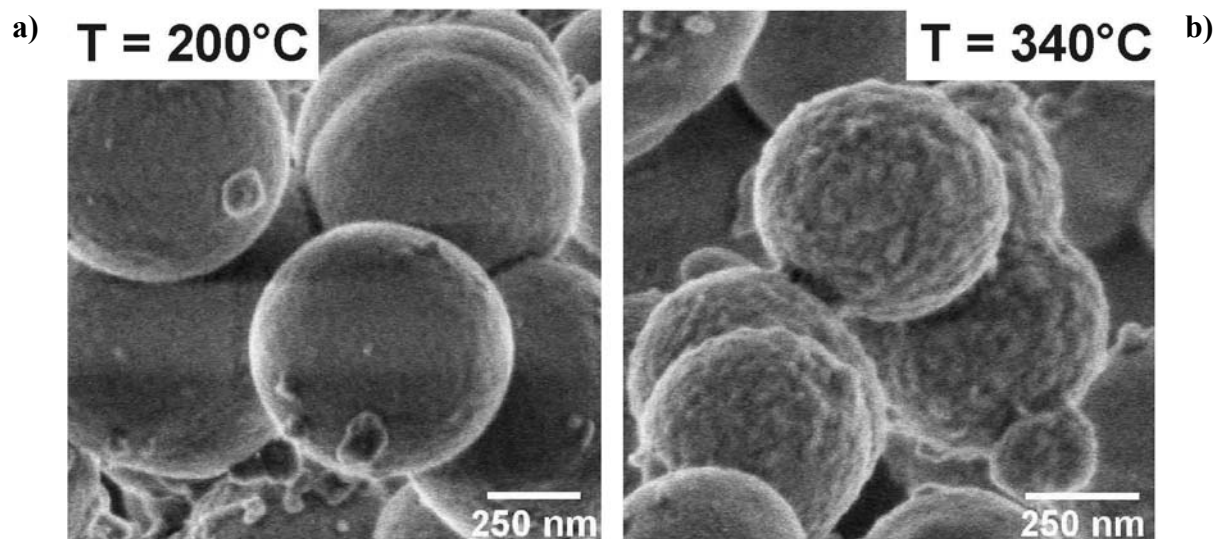


Abbildung 4.14 - SEM-Aufnahmen von alkalischem ACC nach der Temperierung bei 200°C a) und bei 340°C b).

Entsprechend den Untersuchungen des alkalischen ACC wird ebenfalls beim ACC eine Abhängigkeit des Verlaufs der DSC-Kurve beobachtet, ob mit einem offenen oder geschlossenen Aluminiumtiegel gearbeitet wird. In Abbildung 4.15 a) erkennt man, dass in beiden Fällen nach der Wärmeaufnahme der Probe ein weiterer Wärmefluss, bedingt durch die Verdampfung von Wasser, stattfindet. Dies entspricht auch der TGA-Analyse, bei der die Freisetzung des Wassers in einem breiten Intervall bis 300°C stattfindet, wobei zwei breite Maxima bei 100°C und 200°C beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.2 b). Den Verläufen der DSC-Experimente ist zu entnehmen, dass die Freisetzung von Wasser sukzessiv erfolgt; nur

im geschlossenen System wird bei 200°C ein weiterer endothermer Peak beobachtet. Dabei kann es sich vermutlich um einen Druckabfall im Tiegel handeln, der mit einer weiteren Verdampfung von Wasser verbunden ist. In beiden Fällen folgt auf den endothermen ein scharfer, exothermer Prozess. Im geschlossenen System erfolgt dieser Prozess bei einer niedrigeren Temperatur. Wie mit Hilfe der IR- und Röntgenstreuung gezeigt wurde, erfolgt die Umwandlung des ACC überwiegend im Bereich zwischen 200° und 300°C und endet in der vollständigen Umwandlung in Calcit (vgl. Abbildung 4.5 und Abbildung 4.7). Ob im Fall des geschlossenen Systems der exotherme Peak bei 270°C tatsächlich einen Prozess beschreibt oder vielleicht auf ein Artefakt der Messung zu führen ist, lässt sich durch IR-Messungen nicht überprüfen. Zur genauen Bestimmung der Umwandlungstemperatur des ACC werden die DSC-Kurven bei verschiedenen Heizraten im offenen System durchgeführt (vgl. Abbildung 4.15 b).

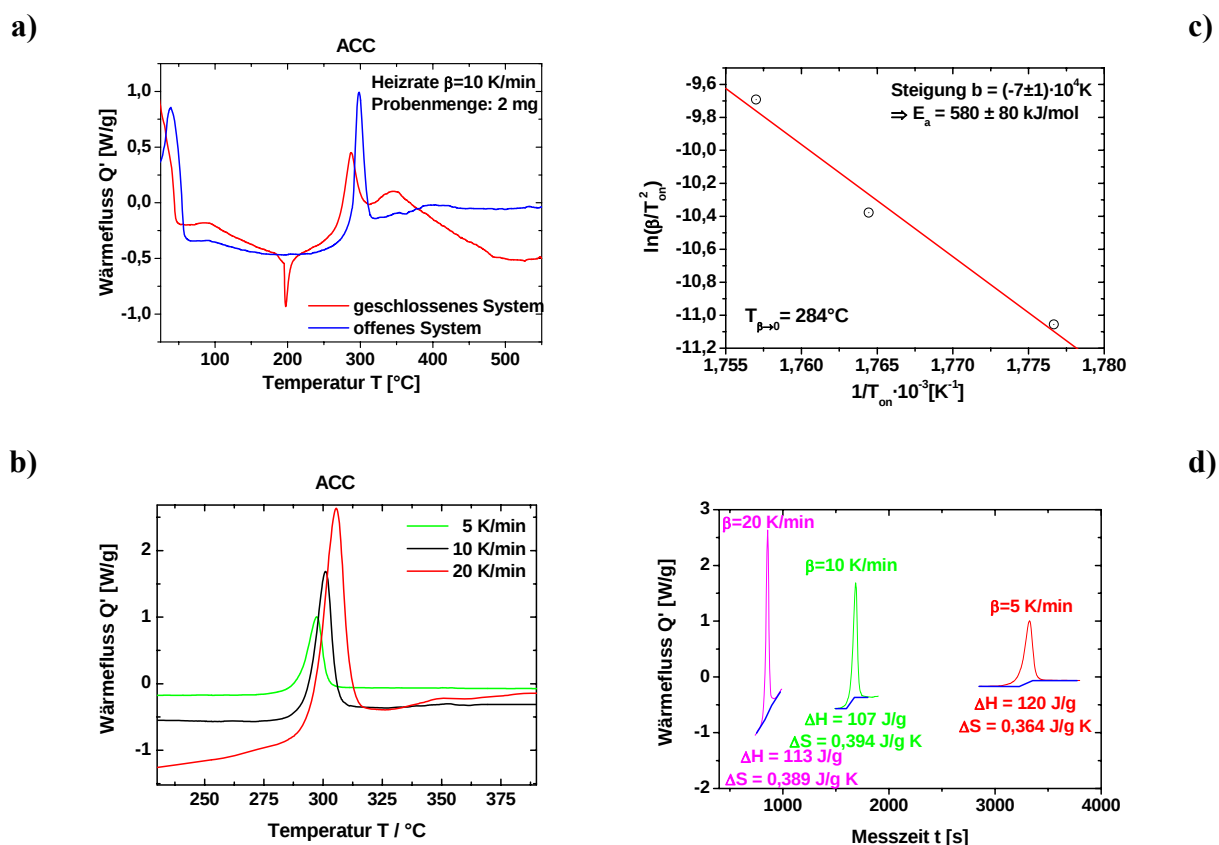


Abbildung 4.15 - DSC-Kurven von ACC unter geschlossenen und offenen Reaktionsbedingungen. In Abbildung a) zeigt sich der Unterschied im Verlauf der DSC-Kurve bei einem offenen und einem geschlossenen DSC-Tiegel.

Durch Extrapolation der Heizrate auf Null ergibt sich für die Umwandlungstemperaturen bei verschiedenen Heizraten ein Wert von 284°C. Entsprechend wird aus der Kissinger-Auftragung in Abbildung 4.15 c) für die Umwandlung eine Aktivierungsenergie von 580 kJ/mol erhalten. Dieser Wert ist vergleichbar mit der thermisch induzierten Umwandlung von Aragonit in Calcit.³⁷ In der Auftragung des Wärmeflusses gegen die Zeit entspricht die Fläche unterhalb des Peaks abzüglich der Basislinie der Umwandlungsenthalpie ΔH (vgl. Formel (4-2)) und gemäß Gleichung (4-3) kann die Umwandlungsentropie berechnet werden. In Bezug auf wasserfreies CaCO_3 beträgt für die Umwandlungsenthalpie im Mittel 13 ± 1 kJ/mol und die Entropie 44 ± 2 J/(mol K). Zusammen mit der beobachteten Umwandlungstemperatur entspricht der Wert der Umwandlungsenthalpie recht gut den Daten, die Wolf für „nicht kristallines“ CaCO_3 ermittelt hat, dass sich bei 276°C mit einer Enthalpie im Betrag von 15 kJ/mol in Calcit umwandelt.³⁷ Im Gegensatz zum alkalischen ACC zeigt das ACC beim Erhitzen auf 340°C keine signifikante Änderung der Morphologie. Die Bildung der Calcitkristalle läuft im Nanometerbereich ab (vgl. Abbildung 4.16).

Als Resümee lässt sich zu den thermischen Eigenschaften von alkalischem ACC und ACC sagen, dass sich beide Proben deutlich im Reaktionsverlauf der Wasserfreisetzung und der anschließenden Kristallisation unterscheiden. Im Fall des alkalischen ACC verläuft dieser über eine spontane Freisetzung von Wasser und gefolgt von der Kristallisation über einen weiten Temperaturbereich. Hingegen findet beim ACC die Freisetzung von Wasser sukzessiv statt und endet in einem deutlich detektierbaren Kristallisationsprozess.

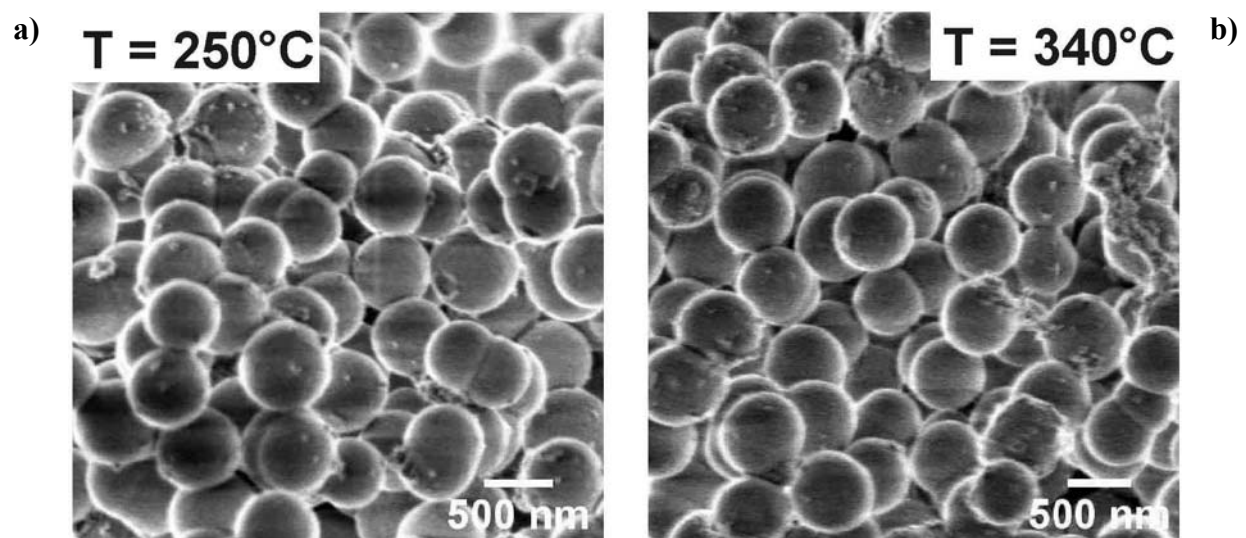


Abbildung 4.16 - SEM-Aufnahmen von ACC nach der Temperung bei 250°C a) und bei 340°C b).

4.3.5 NMR-Spektroskopie

Eine weitere Möglichkeit der Beobachtung thermisch induzierter Kristallisation bietet die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Mittels dieser Technik können Informationen über die chemische Umgebung der in der Probe enthaltenen Wasser-Moleküle und Carbonat-Positionen gesammelt werden. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren wird ein Bruker 500 MHz-NMR-Spektrometer verwendet, bei dem die Probe unter Rotation am magischen Winkel auf 120°C erhitzt werden kann und somit eine in situ Beobachtung des freigesetzten Wassers möglich wird. Die Signale der Festkörper-Spektren weisen eine große Breite auf, deren Ursache in der dipolaren Kopplung (^1H -NMR) oder einer orientierungsabhängigen chemischen Verschiebung (^{13}C -NMR) liegen kann. Bei der dipolaren Kopplung handelt es sich um eine direkte, magnetische Wechselwirkung der Kernmomente durch den Raum. Eine Minimierung dieser Effekte wird durch die Rotation der Probe in einem Winkel von $54,7^\circ$ zum externen Magnetfeld erreicht, wodurch die chemische Verschiebung der isotropen Probe entspricht.³⁸

In Abbildung 4.17 sind die ^1H -NMR-Spektren von alkalischem ACC und ACC dargestellt. Beide Proben sind bei Raumtemperatur sehr ähnlich und weisen ein sehr breites Signal bei 3 ppm und einen kleinen Peak bei -1 ppm auf. Eine genaue Identifikation des Signals bei -1 ppm ist nicht möglich. Denkbar ist die Kontamination des Pulvers durch Polydimethylsiloxan im Vakuumtrockenschrank, der mit einer Öldiffusionspumpe verbunden ist. Der Peak bei 4 ppm kann eingelagertem Wasser zugeordnet werden. Nach der Breite des Signals zu urteilen, weist dieses Wasser eine geringe Mobilität auf und ist somit stark in die amorphe Struktur des CaCO_3 eingebunden. Durch die geringe Mobilität des Wassers liegen die Protonen in einer nicht äquivalenten Umgebung vor, wodurch sich eine breite Verteilung der chemischen Verschiebung der Protonen ergibt. Wird dieses gebundene Wasser freigesetzt, so können sich die Moleküle frei bewegen, so dass eine Mittelung über viele mögliche Positionen der Protonen erfolgt. Ähnlich dem NMR-Spektrum von Flüssigkeiten treten die Protonen des Wassers als ein scharfer Peak in Erscheinung. Infolge der Temperaturerhöhung resultiert aus dem breiten Signal bei 3 ppm ein scharfer Peak, der im Sinne von mobilem Wasser interpretiert werden kann. Entsprechend den Ergebnissen der WAXS-Messungen von temperierten Proben (vergleiche Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9), wird die Freisetzung von Wasser bei alkalischem ACC bei einer höheren Temperatur beobachtet als bei ACC. Für alkalisches ACC erfolgt die Umwandlung zwischen 87° und 97°C und für ACC wird ein um 20°C niedrigerer Temperaturbereich der Umwandlung beobachtet.

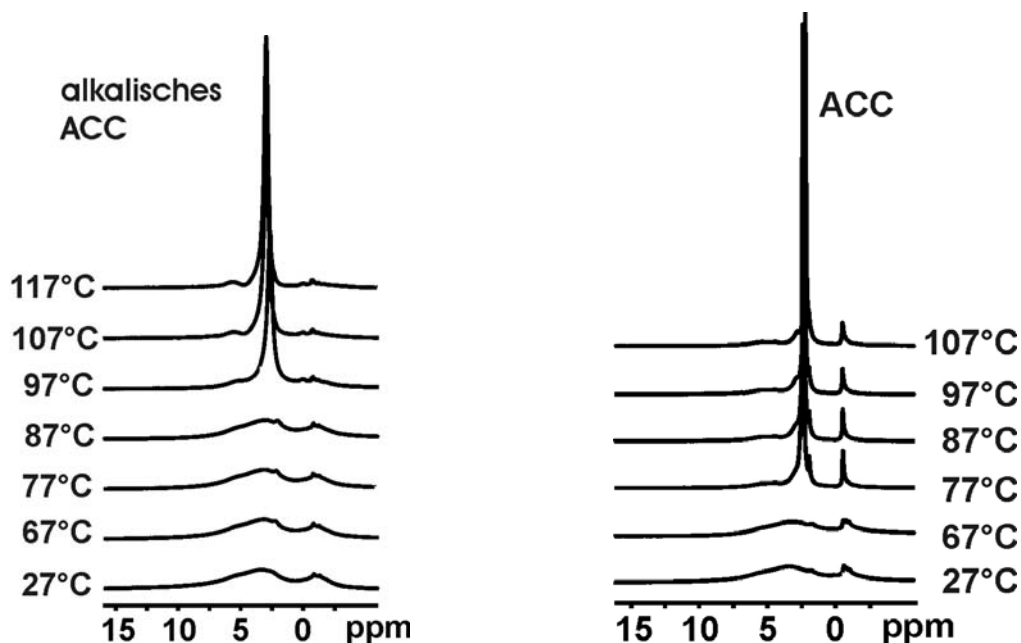


Abbildung 4.17 - ^1H -MAS-NMR (25 kHz, MAS) von alkalischem ACC und ACC, wobei die Probe bei der angegebenen Temperatur vermessen wird.

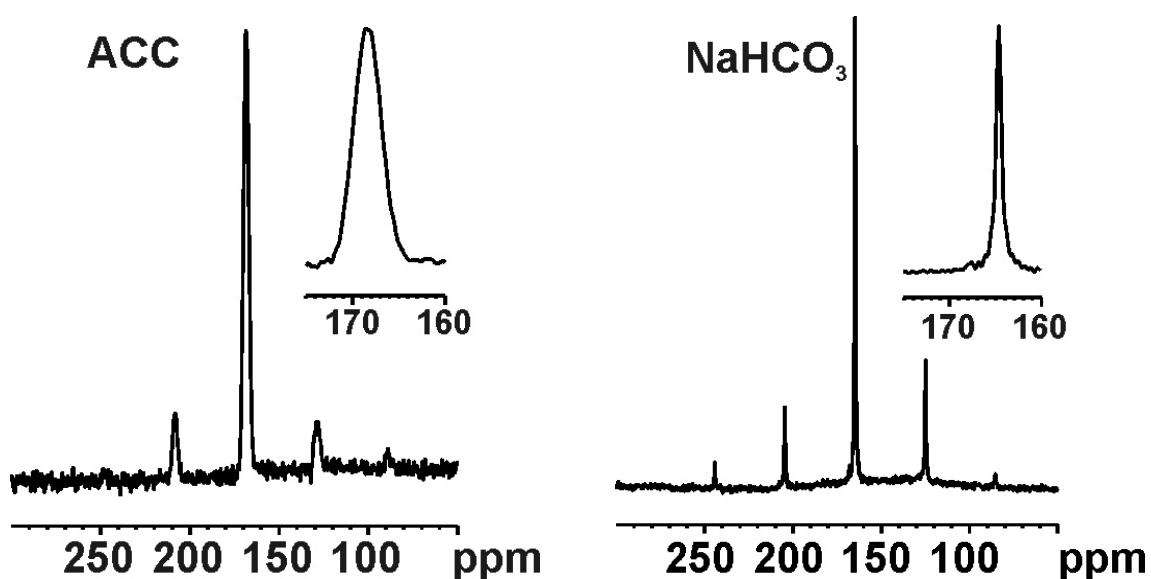


Abbildung 4.18 - ^{13}C -CP-NMR (3 kHz, MAS) von ACC und NaHCO_3 . Die Messungen erfolgen an einem Bruker 300 MHz-NMR mit Kreuzpolarisation.

Da die Druckverhältnisse in dem geschlossenen Probenrotor unklar sind und infolge der schnellen Rotation ein hoher Druck auf der Probe lastet, kann nicht exakt geklärt werden, ob die Kristallisation mit der Freisetzung von Wasser simultan verläuft. Die Beobachtungen mittels der DSC-Experimente in einem geschlossenen System deuten jedoch auf einen durch

Lösungsmittel induzierten Mechanismus hin. Dies steht auch nicht im Widerspruch zu der hier ermittelten Freisetzungstemperatur von Wasser, die sich im Bereich zwischen den Werten bewegen, die in den WAXS-Messungen mit und ohne Druck in einem geschlossenen System für die Kristallisation vom amorphen CaCO_3 ermittelt wurden.

Im Fall des ACC kann durch ^{13}C -NMR die Bildung von Hydrogencarbonat ausgeschlossen werden. Die ^{13}C -NMR-Spektren werden an einem 300 MHz-NMR (Bruker) aufgenommen. Die lange Relaxationszeit der ^{13}C -Kerne kann durch Hahn-Hartmann Kreuzpolarisation drastisch verringert werden. Dabei findet ein Polarisationstransfer von den Umgebungsprotonen auf den ^{13}C -Nukleus statt.³⁹ Amorphes Calciumcarbonat zeigt neben zwei Seitenbanden ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von 168 ppm. Das Auftreten der Seitenbanden ist abhängig von der MAS-Rotationsfrequenz, die in diesem Falle niedriger als die Frequenzbreite der anisotropen chemischen Verschiebung ist. Die breiten Signale der chemischen Verschiebung des Kohlenstoffkerns (Peakhalbwertsbreite 3,7 ppm) resultiert aus den amorphen Eigenschaften des ACC, durch die das Carbonat statistisch verteilt in unterschiedlich chemischen Umgebungen auftritt. Diese Art der Verbreiterung kann durch MAS-Technik nicht reduziert werden, da sie nicht von der geometrischen Lage gleichorientierten Domänen (z.B. kristallines Pulver) zum äußeren Magnetfeld abhängt.⁴⁰ Im Vergleich zu ACC weist handelsübliches Natriumhydrogencarbonat (Fluka) eine chemische Verschiebung von 165 ppm und einer Peakhalbwertsbreite von 0,7 ppm auf (vgl. Abbildung 4.18). Die Gegenwart von Hydrogencarbonat müsste im Fall des ACC zwangsläufig zu einem unsymmetrischen Kurvenverlauf führen, der jedoch nicht gefunden wird. Die beobachtete chemische Verschiebung entspricht etwa der von Calcit mit 167,5 ppm und der von Aragonit mit 169 ppm.⁴¹

4.3.6 Brillouin-Spektroskopie

Bisher wurde auf die Zusammensetzung, den Nachweis und die thermische Umwandlung des amorphen CaCO_3 eingegangen. Die Dichte und mechanische Eigenschaften des synthetisierten ACC stehen noch zur Diskussion. Die Brillouin-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, durch eine Serie von Messungen an ACC-Teilchen mit unterschiedlichem Durchmesser, diese zu bestimmen. Diese Methode basiert auf der Wechselwirkung von monochromatischem Laserlicht mit Phononen in der Substanzmatrix. Linear polarisiertes Licht kann als in z-Richtung propagierende elektromagnetische Welle beschrieben werden, bei der das elektrische Feld E senkrecht zum magnetischen Feld H in Phase schwingt (vgl. Abbildung 4.19 a).

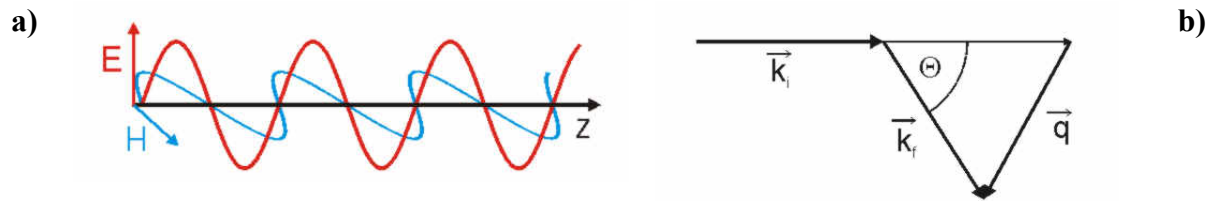


Abbildung 4.19 - a) Licht als elektromagnetische Welle und b) die Definition des Streuvektors q durch die Differenz von einfallendem und gestreutem Wellenvektor.

Die zeitliche Änderung des elektrischen Feldes wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$E = E_0 \sin(kz + \omega t)$$

(4-6)

mit $\lambda = 2\pi/k$

wobei E_0 die Amplitude, ω die Kreisfrequenz und k die Wellenzahl darstellen. Die Streuung kann an einem Partikel erfolgen, in dem die ankommende Lichtwelle mit ihrem E-Feld einen Dipol in Abhängigkeit der Polarisierbarkeit des Teilchens induziert. Dieser strahlt kreisförmig in alle Richtungen mit der Frequenz des eingestrahnten Lichts. In einem Ensemble von Teilchen wird die Streuung durch lokale Schwankungen der Dielektrizitätskonstante hervorgerufen, die durch Dichteschwankungen verursacht werden. Landau und Placzek deuten diese Dichteschwankungen als „nicht fortbewegende Entropiefluktuation“ bei konstantem Druck.^{42,43} Eine Frequenzverschiebung des gestreuten Lichts wird nicht beobachtet, wenn diese Schwankungen keine Vorzugsrichtung aufweisen. Diese Art der elastischen Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet (siehe Kapitel 5.1.1). Die Differenz zwischen dem Wellenvektor k_i der einfallenden und k_f der gestreuten Welle wird als Streuvektor q definiert. Für den elastischen Streufall, bei dem die Beträge der Wellenvektoren gleich sind, kann aus Abbildung 4.19 b) folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

(4-7)

wobei die Brechung von Licht am Streumedium mit Brechungsindex n berücksichtigt wird.

Aus historischer Sicht hat die dynamische Lichtstreuung als Forschungsgebiet jedoch nicht mit der eingehenden Untersuchung der Rayleigh-Streuung begonnen, sondern mit der Entdeckung zweier frequenzverschobener Signale durch die Streuung an einem isotropen Körper mit thermisch induzierter Dichtefluktuation. Die Frequenzverschiebung $\Delta\omega$ wurde symmetrisch um die Frequenz des eingestrahnten Lichts beobachtet. Brillouin sagte vorher, dass diese Frequenzverschiebung sich aus dem Produkt der Schallgeschwindigkeit v_s und dem Streuvektor q ergibt:⁴³

$$\Delta\omega = \pm v_s \cdot q. \quad (4-8)$$

Die Deutung der Brillouin-Streuung kann auf zwei Arten erfolgen. Auf klassischem Wege wird diese Art der Streuung als eine Reflexion an einer Schallwelle interpretiert. In Abbildung 4.20 ist eine Schallwelle in einem Medium mit Wellenvektor k_s und einer Wellenlänge λ_s dargestellt. Durch die Schallwelle kommt es zu lokalen Druckschwankungen, an deren Wellenfronten die einfallenden Lichtwellen partiell reflektiert werden. In Analogie zur Bragg'schen Reflexbedingung bei Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter, kann für Brillouinstreuung eine Reflexbedingung formuliert werden. Durch die Bewegung der Wellenfront mit der Geschwindigkeit v_s wird bei dem gestreuten Strahl eine Dopplerverschiebung beobachtet. Dabei fungiert die Welle sowohl als bewegter Empfänger als auch als bewegter Emmitter. Aufgrund der geringen Geschwindigkeit der Schallwelle gegenüber der Lichtgeschwindigkeit kann dies in guter Näherung vernachlässigt werden und somit ergibt sich für die Frequenzverschiebung folgender Zusammenhang:⁴⁴

$$\Delta\omega = \omega_f - \omega_i \approx 2 \cdot \frac{\omega_i v_s \sin \frac{\Theta}{2}}{c_m}, \quad (4-9)$$

mit der Frequenz ω_i der ankommenden Lichtwelle und ω_f der reflektierten Lichtwelle und der Lichtgeschwindigkeit c_m im Medium. Durch Einsetzen der Bragg'schen Reflexionsbedingung (4-10) mit $n = 1$ in Gleichung (4-9) zeigt sich, dass die Verschiebung in der Frequenz der reflektierten Lichtwelle genau der Frequenz ω_s der Schallwelle entspricht.

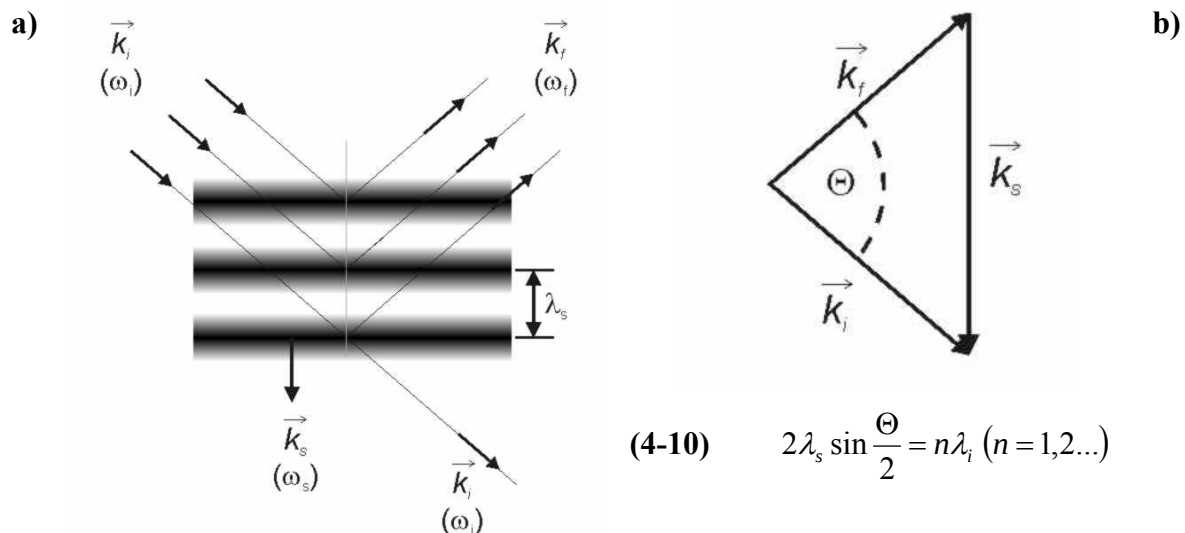


Abbildung 4.20 - Phänomenologische Erklärung der Brillouin-Streuung im klassischen Sinne durch Reflexion an einer Dichteschwankung (a) in Analogie zur Bragg-Bedingung (b).

Durch Einführung des Brechungsindex n in Gleichung (4-9), der das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Medium zu der im Vakuum wiedergibt, wird durch einfache Umformung der Zusammenhang der Frequenzverschiebung mit dem Streuvektor und der Schallgeschwindigkeit aus Gleichung (4-8) erhalten:

$$\Delta\omega = 2 \frac{c \cdot 2\pi / \lambda \cdot v_s \sin \frac{\Theta}{2}}{c/n} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} \cdot v_s = q \cdot v_s. \quad (4-11)$$

Wie bereits gesagt, kann dieser Zusammenhang auch quantenmechanisch erklärt werden, wobei die Lichtwellen und Schallwellen als Photonen und Phononen gesehen werden, die als Teilchen eine kinetische Energie und einen Impuls besitzen. Die Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen wird im Sinne des Compton-Effekts diskutiert und kann den Lehrbüchern entnommen werden.⁴⁵ Für die Wechselwirkung des Photons mit den Gitterschwingungen, die Phononen gequantelt auf- oder abgeben können, gilt der Satz der Energieerhaltung und es kann ähnlich dem Raman-Modell argumentiert werden. Danach wird durch die Aufnahme eines Photons beliebiger Energie in einen virtuellen Zustand angeregt und bei der Rückkehr in einen niedrigeren oder höheren Phononenzustand ein Photon entsprechender Energie emittiert. In Abbildung 4.21 ist das Zustandekommen des Brillouindoublets, das aus einer Stokes und einer Anti-Stokes Linie besteht, dargelegt.

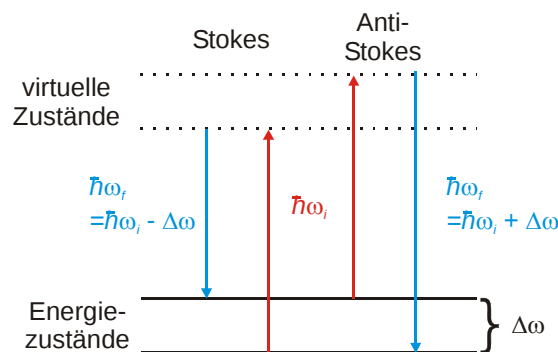


Abbildung 4.21 - Termschema für das Zustandekommen des Brillouindoublets in Anlehnung an die Raman-Spektroskopie. In der Brillouinspektroskopie befinden sich die akustischen Phononen, die durch thermische Energie in angeregte Energiezustände übergehen, auf viel niedrigerem Niveau, so dass der beobachtete Effekt der Frequenzverschiebung um Dekaden niedriger ausfällt.

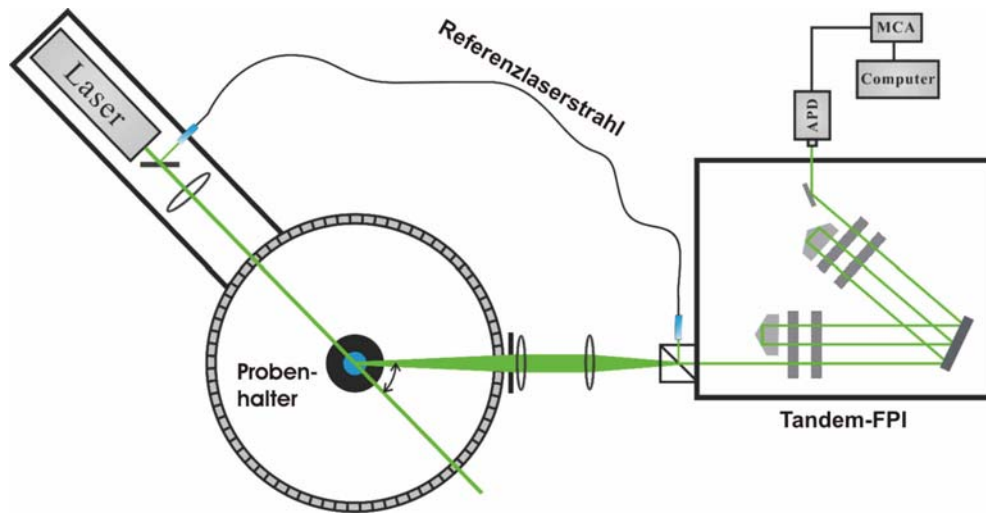


Abbildung 4.22 - Experimenteller Aufbau des Brillouinspektrometers.⁴⁶

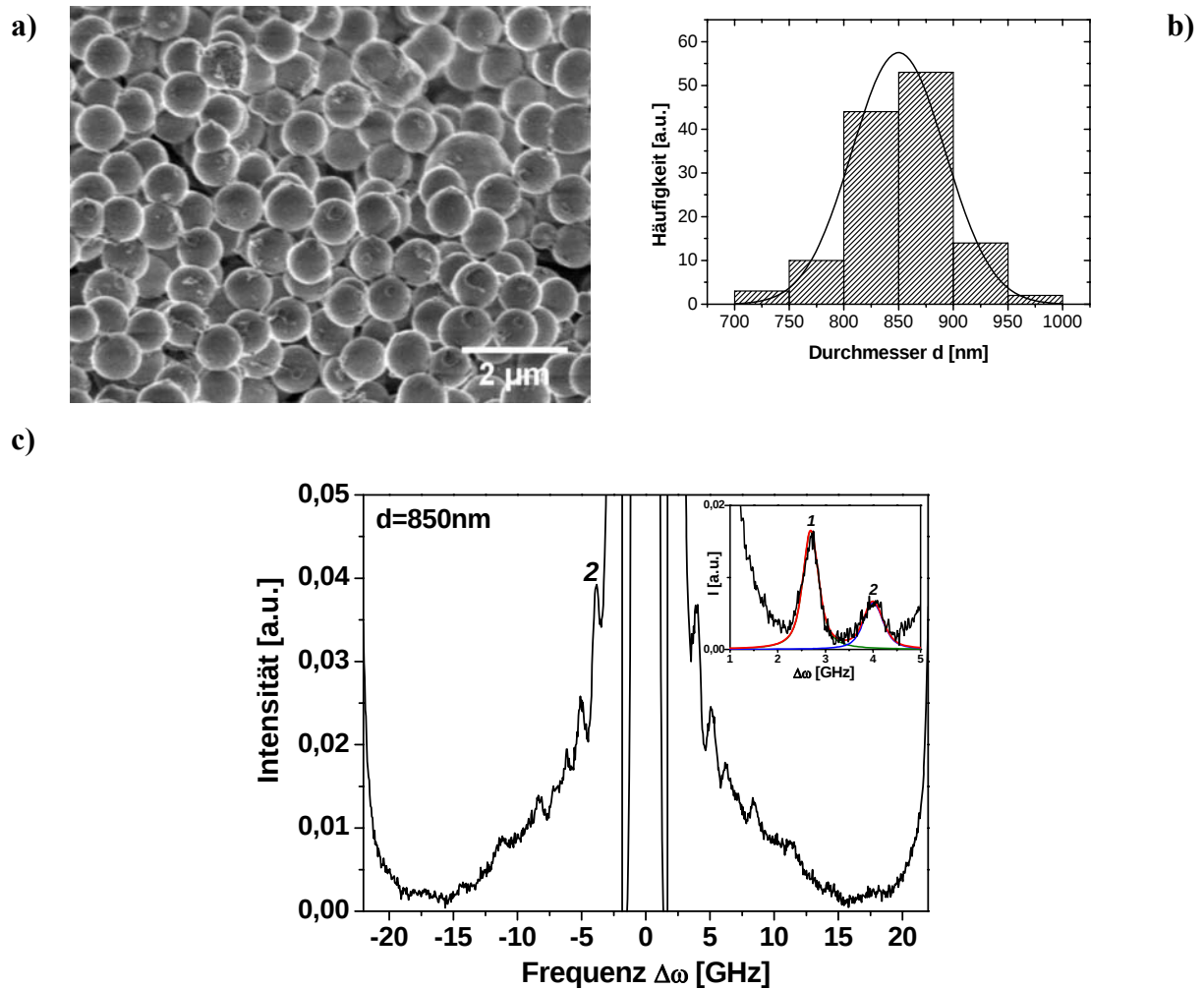


Abbildung 4.23 - SEM-Aufnahme (a), Größenverteilung (b) und Brillouin-Spektrum von ACC-Partikeln mit einem Durchmesser von 850 nm.⁴⁷

Im Gegensatz zur Raman-Spektroskopie, bei der Gitterspektrometer zur Auswertung der Frequenzverschiebung ausreichen, liegen bei der Brillouinspektroskopie die Frequenzverschiebungen im Nanometerbereich. Zur Aufnahme eines Brillouinspektrums wird deshalb ein multipass Tandem-Fabry-Perot Interferometer verwendet, wodurch eine bessere spektroskopische Auflösung erzielt wird. Durch die gewinkelte Anordnung der beiden Interferometer bei gleichzeitiger Variation der Spaltabstände können Schwingungen höherer Ordnung eliminiert werden.⁴⁸ Verschiedene Frequenzbereiche werden durch periodische Änderung der Spaltbreite abgetastet. Die Intensität des durchgelassenen Streulichts wird mit einer Avalanchediode und einem Vielkanalanalysator ausgewertet. Durch Rotation der Laserquelle um die Probe können verschiedene Streuwinkel eingestellt werden. Durch den Referenzstrahl wird ständig die Justage des Interferometers überprüft. Zur Aufnahme der Brillouin-Spektren wird der in Abbildung 4.22 gezeigte Aufbau verwendet.

Zur Synthese der ACC-Teilchen wird unter leichten Modifikationen die Variante B der Standardfällungsmethode eingesetzt. Die genaue Vorgehensweise ist im Anhang beschrieben. Durch Modifikation der Reaktionszeit, -temperatur, Basenkonzentration u. a. werden ACC-Partikel mit Durchmesser von 460, 750, 850 und 1200 nm hergestellt (siehe Kapitel 8.5). In Abbildung 4.23 sind das Brillouinspektrum, sowie die SEM-Aufnahme und die Größenverteilung der Probe mit einem Durchmesser von 850 nm dargestellt.⁴⁷ Das Brillouinspektrum ist in zwei verschiedenen Frequenzbereichen aufgenommen worden und zeigt neben dem elastischen Rayleighsignal mehrere Brillouindoublets. Diese Signale heben sich deutlich von der akustischen Vielfachstreuung ab und können deshalb als lokalisierte q-unabhängige Partikelvibrationseigenmoden identifiziert werden.

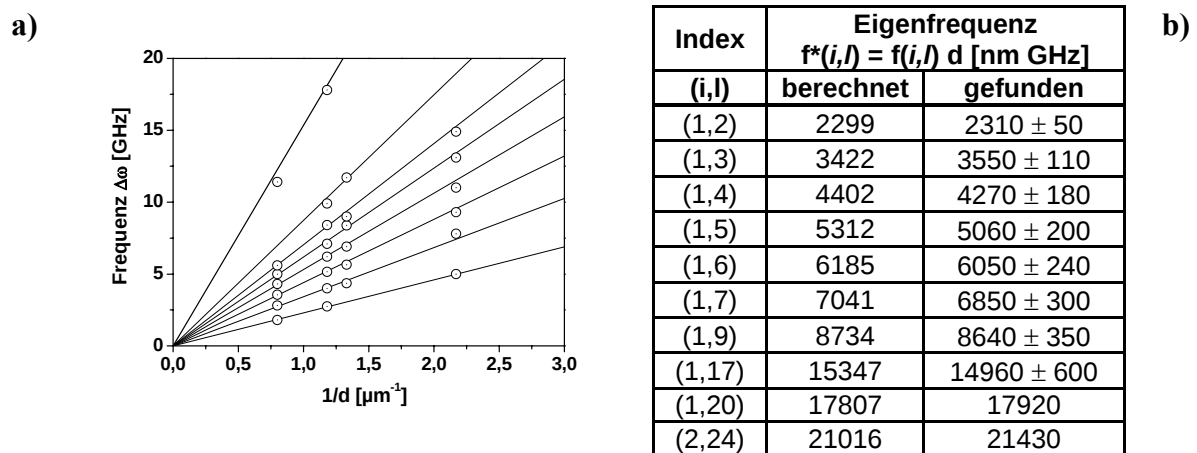


Abbildung 4.24 - a) Frequenz der Vibrationseigenmoden der amorphen ACC-Partikel aufgetragen gegen den reziproken Partikeldurchmesser. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die theoretisch berechneten Eigenfrequenzen $f^*(i,l)$. In der Tabelle (b) sind zum Vergleich die berechneten und gefundenen Eigenfrequenzen abgebildet.⁴⁷

In homogenen Systemen werden entsprechend Gleichung (4-8) Brillouindubletts in Abhängigkeit des Streuvektors q beobachtet und die Frequenzverschiebungen ergeben sich aus der longitudinalen oder transversalen Schallgeschwindigkeit im Medium. Im Fall von inhomogenen Systemen im Größenbereich von q^{-1} treten zusätzliche Signale auf.⁴⁹⁻⁵² Für isolierte kolloidale Partikel können diese q -unabhängigen Moden mit Eigenmoden von Kugeln verknüpft werden, wobei deren Frequenz von den elastischen Eigenschaften des Partikels abhängt und sich antiproportional dem Partikeldurchmesser verhält.^{53,54} Zum ersten Mal konnten diese Partikelvibrationen durch Ramanstreuung an Nanokristalliten nachgewiesen werden.^{55,56}

Wie die Abbildung 4.24 a) zeigt, verhalten sich die Eigenfrequenzen der einzelnen Schwingungsmoden antiproportional zum Durchmesser des ACC-Teilchens. Die Notation erfolgt entsprechend der i -ten Mode und der l -ten harmonischen Schwingung. Prinzipiell lassen sich die Eigenfrequenzen einer elastischen Kugel im Vakuum in zwei Gruppen einteilen: Zu einer Gruppe gehören die toroidalen Schwingungen, die vollkommen transversal ablaufen und zur anderen die spheroidalen, die eine Mischung aus transversalem und longitudinalem Charakter besitzen. Aufgrund des rein transversalen Charakters der toroidalen Schwingungsmoden kann man davon ausgehen, dass diese nicht durch Laserlicht angeregt werden. Zur theoretischen Berechnung der spheroidalen Eigenschwingungen wird die longitudinale Schallgeschwindigkeit c_L und die transversale c_T benötigt. Aufgrund der großen Wechselwirkung des Lichts mit longitudinalen Wellen zeigt sich dies im Falle von Vielfachstreuung durch eine Stufe im Brillouinspektrum nach einer Frequenzverschiebung, die sich aus Gleichung (4-11) für den größten q -Wert bei $\Theta = 180^\circ$ ergibt. Für die longitudinale Schallgeschwindigkeit wird ein Wert von 5,6 km/s gefunden. Transversale Schallwellen führen in einem isotropen Medium nicht zu einer Dichteänderung, weshalb keine Kopplung stattfindet. Die Vorgehensweise zur Berechnung der Eigenfrequenz kann der Literatur entnommen werden.⁴⁷ In die Berechnung gehen die transversale Schallgeschwindigkeit und die Dichte als Fließparameter ein. Die reduzierte Form der Eigenfrequenz ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$f^*(i,l) = \frac{\Delta\omega(i,l)}{2\pi} \cdot d. \quad (4-12)$$

Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Werten in Abbildung 4.24 b) zeigt eine gute Übereinstimmung für die optimierten Werte $c_T = 2,7 \pm 0,1$ km/s und $\rho = 1,9$ g/cm³. Einen gleichen Wert für die Dichte von amorphem CaCO₃ haben Ballauff et al. mittels SAXS bestimmt.⁵⁷ Ebenso spiegelt sich der amorphe Charakter der Probe in der Tatsache wider, dass

die Annahme einer transversalen Geschwindigkeit zur Berechnung der Eigenfrequenzen ausreichend ist. Zum Vergleich findet man für Calcit eine longitudinale Geschwindigkeit von 7,4 km/s und zwei transversale mit 2,9 und 4,4 km/s.⁵⁸

In erster Näherung kann die longitudinale Schallgeschwindigkeit dem Young's Modul zugeordnet werden und die transversale Schallgeschwindigkeit dem Schermodul. Für den Young's Modul gilt folgender Zusammenhang:⁵⁹

$$E = c_L^2 \rho \frac{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}{1 - \sigma} = 37 \text{ GPa}, \quad (4-13)$$

mit dem Poisson-Verhältnis:

$$\sigma = \frac{c_L^2 - 2c_T^2}{2(c_L^2 - c_T^2)} = 0,35. \quad (4-14)$$

Damit liegt der Young's Modul von ACC unter dem Wert von anorganischen Gläsern (60-150 GPa)⁶⁰, ist jedoch größer als der von glasartigen Polymeren (3-5 GPa)⁶¹. Der Schermodul G ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$G = \rho \cdot c_T^2 = 14 \text{ GPa} \quad (4-15)$$

Ausgehend vom E-Modul kann man über die synthetisierten Partikel sagen, dass deren Elastizität zwischen denen von glasartigen Polymeren und anorganischen Gläsern liegt.

4.4 Einfluss von DHBC

Neben dem Syntheseweg, kann die Form und Phase von Calciumcarbonat auch gezielt durch spezielle Zusätze gesteuert werden. Die Inspiration auf dem Gebiet der Biomineralisation liefert die Natur selbst, die im Laufe der Evolution Strategien entwickelt hat, mit denen Organismen Hybridmaterialien aus CaCO_3 mit faszinierenden Eigenschaften hervorbringen können.^{62,63} Die Keimbildung und das Kristallwachstum finden an Grenzflächen einer funktionalisierten Matrix statt und bewirken die Bildung bestimmter Polymorphe oder Morphologien. In diesem Kontext hat die Wissenschaft bis in die Gegenwart versucht, Modellsysteme zu finden, die zu einem den Mechanismus erklären und zum anderen neue Synthesewege zu vergleichbaren Produkten liefern (Biomimetik). Als Modellsysteme sind Langmuir Monoschichten⁶⁴⁻⁶⁶, selbstorganisierende Monoschichten⁶⁷⁻⁶⁹ und Polymere behandelt worden. Letztere sind für die Untersuchung des Kristallwachstums besonders geeignet, da sie als 3D-Template sowohl Einfluss auf die Keimbildung als auch auf das Kristallwachstum nehmen können. Ausgehend von extrahierten Proteinen, die einen hohen

Grad an Carbonsäurefunktionalität aufweisen, sind entsprechende Modellpolymere entwickelt worden.

Am nächsten entsprechen den aus Muscheln und anderen Meeresorganismen⁷⁰ extrahierten Proteine einfache Polypeptide wie Polyasparaginsäure (PAsp) und Polyglutaminsäure (PGlu). Beide Polypeptide weisen in der Seitenkette eine Carbonsäurefunktionalität auf und sind in der deprotonierten Form wasserlöslich. In Gegenwart von PGlu wird die Abscheidung von Vaterit neben Calcit auf einer Chitosanmatrix begünstigt.⁷¹ In Gegenwart einer Matrix aus Gelatine führt Poly-L-Glutaminsäure zur Bildung von Aragonit und Vaterit. Aufgrund der β -Faltblatt Struktur von P-L-Asparaginsäure auf orientierten Gelatinefilmen wird epitaxiale Kristallisation von Vaterit beobachtet.⁷² P-L-Asparaginsäure ist in der Lage, selektiv die Keimbildung von Vaterit zu induzieren.⁷³ Der eigentliche Keimbildungs- und Wachstumsprozess ist jedoch wesentlich komplizierter und lässt sich nicht auf das Vorhandensein carbonsäurefunktionalisierter Makromoleküle reduzieren. So wird die Kristallisation auf einer Chitosanmatrix durch Polyacrylsäure, das simple Analogon von PGlu und PAsp, gänzlich unterdrückt.⁷¹ Dieser Effekt ist in der Waschmittelindustrie als „Threshold“-Effekt bekannt und verhindert die Ablagerung von Kalk auf der Textilfaser.⁷⁴ Ohne Substrat vermag PAA in normalen Fällungsreaktionen, bei denen Calciumchlorid mit Natriumcarbonat umgesetzt wird, die Morphologie des entstehenden Calcits zu beeinflussen. In Abhängigkeit des pH-Werts, der eingesetzten PAA-Konzentration und der Temperatur kann Calcit in verschiedenen Morphologien erhalten werden.^{75,76} Rieger hat die Konzentrationsabhängigkeit weniger im Hinblick auf die Rekristallisationsprodukte hin untersucht, sondern seine Aufmerksamkeit den Frühstadien dieses Fällungsprozesses gewidmet. Unabhängig von der Bildung von Calciumcarbonat beobachtet er die Bildung eines Polymernetzwerkes, das auf Calciumkomplexierung beruht und sich oberhalb einer gewissen Konzentration stabil verhält. Entsprechend wird oberhalb dieser Konzentration die Bildung von Nanopartikeln beobachtet, die im Reaktionsverlauf keinem Auflösungsprozess unterliegen. Es wird angenommen, dass ab einer gewissen Konzentration die Oberfläche der Nanopartikel bedeckt ist und somit keine Auflösung und Rekristallisation stattfinden kann.⁷⁷ Dass der Verlauf der Kristallisation auch durch nichtgeladene Homopolymere beeinflusst werden kann, wird am Beispiel des Polyvinylpyrrolidon gezeigt. Bei hohen Konzentrationen wird verstärkt die Bildung von aggregiertem polykristallinem Calcit beobachtet, wobei die Phasenumwandlung von Vaterit zu Calcit beschleunigt wird. Im Modell von Rieger wird ein entsprechender Mechanismus vorgeschlagen, der von amorphen Calciumcarbonatpartikeln

ausgeht, die mit dem Polymer aggregieren und sich schließlich in Vaterit oder polykristallines Calcit umwandeln.⁷⁸

Als effektive Kristallwachstumsmodifizierer haben sich doppelhydrophile Blockcopolymere (DHBC) erwiesen, die auch in anderen Systemen ihre Wirkung zeigen.⁷⁹⁻⁸⁴ Zeigt PEO alleine keine Wirkung und führt PMAA zur Bildung von sphärischem Calciumcarbonat, so vermag das entsprechende Blockcopolymer die Morphologie gezielt zu beeinflussen. Je nach Reaktionsbedingungen entstehen Kristalle mit einer elongierten rhomboedrischen Morphologie,⁸⁵ oder es wird die Bildung von Nanoaggregaten über hantelartige Strukturen bis hin zur Bildung von Kugeln in Abhängigkeit von pH-Wert und Polymerkonzentration beobachtet.⁸⁶ Es wird angenommen, dass die PMAA-Kette ähnlich der PAA eine starke Tendenz hat, mit CaCO_3 zu komplexieren. Hingegen wechselwirkt die PEO-Kette mit dem wachsenden Kristall nicht, sondern ragt in die Lösung hinein, wodurch sterische Stabilisation erreicht wird. In Abhängigkeit der Ladung des Polymers kann eine selektive Adsorption an einer Kristallfläche stattfinden und somit kann das Wachstum entlang der anderen Fläche verstärkt erfolgen (vgl. Abbildung 4.25).^{85,87} Neben PMAA sind auch phosphatierte PMAA-Blöcke und PAsp-Blöcke hinsichtlich ihrer Wirkung untersucht worden, die sich in einer mehr oder minder großen Stabilisierung von Vaterit zeigen.⁸⁸ Ebenso bewirken phosphatierte Polyethylenoxid-Block-Poly[2-(2-hydroxyethyl)-ethylen] (PEO-b-PHEE) die Bildung von 10-20 μm großen Vateritkristallen, die sich aus 20-40 nm großen Nanopartikeln zusammensetzen. Cölfen führt die Aggregation auf die schlechte sterische Stabilisierung durch die kurzen PEO-Ketten und die zunehmende Partikelkonzentration zurück.⁸⁹



Abbildung 4.25 - Spezifische Adsorption eines DHBC mit kurzer Polyelektrolytkette⁸⁷

Bei der Bildung von Metalloxidhydraten zeigen doppelhydrophile Blockcopolymere ebenso einen stabilisierenden Effekt. Mittels Cryo-TEM konnte für ein Aluminiumoxidhydrat gezeigt werden, dass bereits das Blockcopolymer mit einem Al_{13}^{7+} -Polykation komplexiert und eine mizellare Struktur ausbildet, die bei der anschließenden alkalischen Hydrolyse als Vorstufe

fungiert.^{90,91} In Abhängigkeit von dem Konzentrationsverhältnis zwischen Acrylsäure und Polykation können drei Bereiche differenziert werden. So wird für die Reaktion von La^{3+} mit einem Polyacrylsäurederivat unterhalb eines Konzentrationsverhältnisses von 0,5 für Acrylsäure zu La^{3+} -Ion Flokkulation bei der alkalischen Hydrolyse beobachtet. Hingegen wird bei einem Verhältnis zwischen 0,5 und 2 ein Wachstum der Vorstufe festgestellt und bei einem höheren Verhältnis bleibt dieses gänzlich aus. In diesem Fall wandelt sich die mit dem Polymer und dem Polykation gebildete Vorstufe ohne Größenveränderung in die Metalloxidhydrat-Phase um. Die Rolle des DHBCs wird als Nanoreaktor gesehen, während im Zwischenbereich das DHBC im bekannten Umfang als Oberflächenmodifikator auftritt und die nicht mit dem Kolloid wechselwirkende Blockgruppe eine mehr oder minder gute sterische Stabilisierung bewirkt.⁹¹

In diesem Kontext bietet sich die Untersuchung von doppelhydrophilen Blockcopolymeren auf die hier neuentwickelte Fällungsmethode an. Zur Anwendung kommen zwei PEO-b-PMAA-Copolymere, die beide aus gleich vielen Methacrylsäureeinheiten aufgebaut sind, sich in der Länge der PEO-Einheiten jedoch unterscheiden (siehe Abbildung 4.26). Bei dem $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ handelt es sich um das Blockcopolymer EA3007 der Firma Goldtschmidt. Das zweite Polymer wurde im Hause anionisch synthetisiert; durch Initiierung von Diphenylmethyllithium erfolgt die anionische Polymerisation von Ethylenoxid mit anschließender Polymerisation mit tBMA. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt unter sauren Bedingungen.

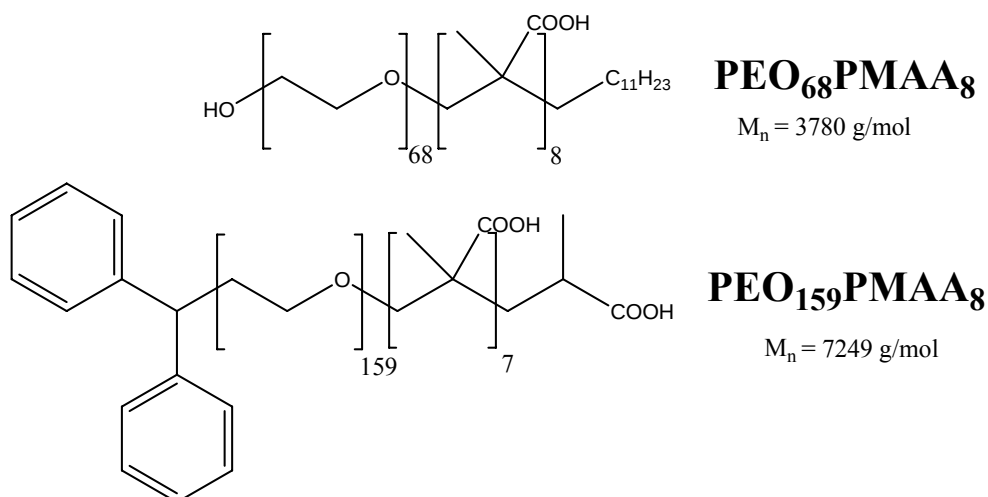


Abbildung 4.26 - Doppelhydrophile Blockcopolymere für in situ Fällungsexperimente.

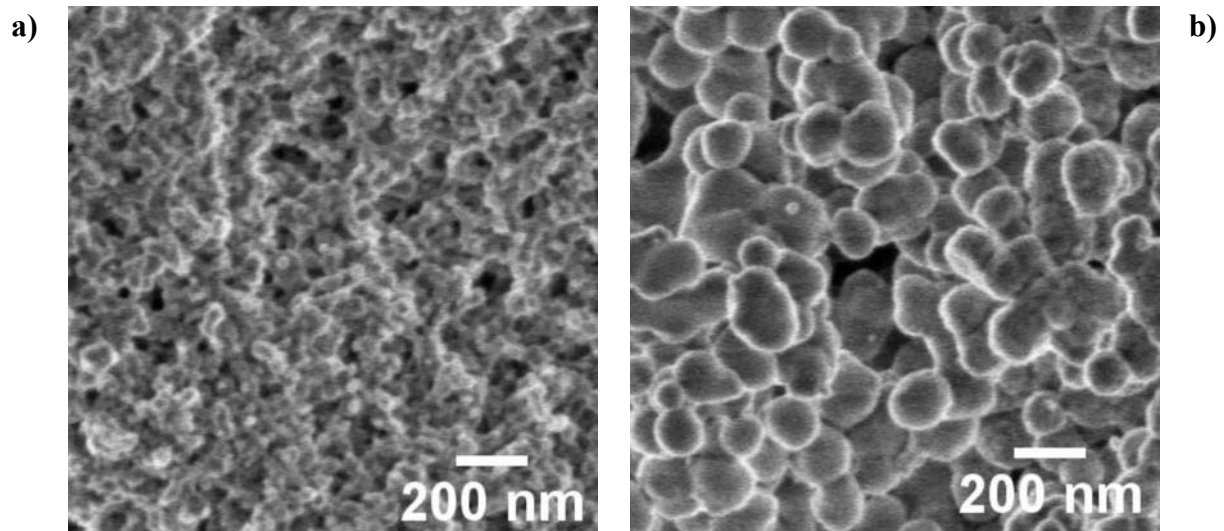


Abbildung 4.27 - SEM-Aufnahme von in situ generiertem CaCO_3 in Gegenwart von $\text{PEO}_{159}\text{PMAA}_8$ (a) und $\text{PEA}_{68}\text{PMAA}_8$ (b). In beiden Fällen beträgt die Polymerkonzentration in Lösung 100 ppm und die Reaktion wird bei 293 K durchgeführt, wobei die Basenkonzentration zu Beginn 0,02 mol/L beträgt. Nach 20 min wird der Niederschlag abgetrennt.

Im ACC-Fällungsexperiment wird das Polymer zur calciumhaltigen Lösung gegeben und vor der Zugabe des Dimethylcarbonats wird mit einer verdünnten NaOH-Lösung der pH-Wert auf 7 eingestellt. Durch diese Vorgehensweise wird zum einen die saure Hydrolyse des Dimethylcarbonats unterbunden, zum anderen werden die Reaktionsansätze mit unterschiedlicher Polymerkonzentration vergleichbar, da die zum Start der Reaktion applizierte Basenmenge nicht in unterschiedlichem Maße durch die Deprotonierung der Carboxylgruppen verbraucht wird. Im Übrigen entspricht die Vorgehensweise dem Versuchverlauf ohne Polymerzusatz; die Reaktion wird durch Zentrifugation, Waschen des Rückstands mit Aceton und Trocknen des isolierten Niederschlags im Vakuum über Nacht durchgeführt.

Abbildung 4.27 zeigt SEM-Aufnahmen von gefälltem ACC unter gleichen Bedingungen mit einer Reaktionszeit von 20 min bei 293 K, wobei in Abbildung a) das Blockcopolymer $\text{PEO}_{159}\text{PMAA}_8$ mit der längeren PEO-Einheit verwendet wird und in Abbildung b) kommt das $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ zum Einsatz. Beide Proben tendieren zur Aggregation, die jedoch im Fall des $\text{PEO}_{159}\text{PMAA}_8$ wesentlich ausgeprägter ist. Vereinzelt sind sphärische Partikel zu erkennen, die einen Durchmesser von etwa 50 nm aufweisen. Die andere Probe weist neben Aggregaten sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm und mehr auf. Der Vergleich mit der Blindprobe, mit einem Partikeldurchmesser von etwa 600 nm, indiziert in beiden Fällen einen deutlichen Stabilisierungseffekt durch die Gegenwart des Blockcopolymers. Im Fällungsexperiment zeigt sich dieser Effekt in einer kleineren Intensität

der Trübung und in einer geringeren Ausbeute. Bei $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ beträgt diese 38 mg und liegt damit im Bereich der Blindprobe. Mit 19 mg fällt die Ausbeute der Fällungsreaktion mit $\text{PEO}_{159}\text{PMAA}_8$ signifikant niedriger aus. Diese Diskrepanz lässt sich auf bessere Oberflächenstabilisierung durch die längere PEO-Einheit deuten, da durch diesen Effekt kolloidale Partikel in der Lösung stabilisiert werden und durch Zentrifugation nur noch größere Partikel und Aggregate separiert werden können (vgl. Abbildung 4.28). Begünstigt wird das unter dem SEM beobachtete Aggregationsphänomen durch den Waschprozess, bei dem Aceton verwendet wird, welches ein schlechtes Lösungsmittel für PEO darstellt.

Die thermisch anaerobe Zersetzung des Polymers wird im Temperaturbereich zwischen 300 und 500°C beobachtet, in dem keine nennenswerte Massenabnahme im Verlauf der TGA für ACC beobachtet wird, so dass aus der zusätzlichen Massenabnahme der Polymergehalt bestimmt werden kann. Entsprechend dem Stabilisierungseffekt ergibt sich für das Polymer $\text{PEO}_{159}\text{PMAA}_8$ mit 4,1% ein höherer Gehalt als für das andere mit 1,6%. Diese Methode differenziert jedoch nicht zwischen inkorporiertem und adsorbiertem Polymer. Der stöchiometrische Wassergehalt beträgt bei beiden Proben 1 mol und liegt über dem der Referenzprobe mit etwa 0,5 mol. Die Vermutung ist nahe liegend, dass diese erhöhten Werte durch adsorbiertes Wasser in der Polymercorona des ACC-Teilchens verursacht werden, wenn davon ausgehen wird, dass ein Großteil des Polymers an der Oberfläche des ACC-Teilchens adsorbiert vorliegt.

Im Fall des $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ ist der Einfluss der Polymerkonzentration auf den Bildungsprozess bezüglich des Partikeldurchmessers und des Polymergehalts näher untersucht worden. Zu diesem Zweck wird die Fällung bei einer Temperatur von 25°C mit der Standardprozedur für ACC-Partikel (Variante B, Kapitel 8.2) durchgeführt, wobei das Polymer in der calciumionenhaltigen Lösung unter Einstellung des pH-Wertes auf 7 gelöst wird. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgt nach 15 min, der Niederschlag wird mit Aceton gewaschen und die Trocknung erfolgt über Nacht im Vakuum. Als Polymerkonzentration werden die Ansätze mit 10, 200, 400, 500, 1000 und 2000 ppm gewählt. Diese Konzentrationsangabe bezieht sich auf das Verhältnis der Masse des Polymers zu der des Lösungsmittels Wasser.



Abbildung 4.28 - Stabilisierender Effekt von Blockcopolymeren durch partielle Adsorption der PMAA-Einheit auf dem ACC-Partikel. Die PEO-Einheiten bewirken eine sterische Stabilisierung.

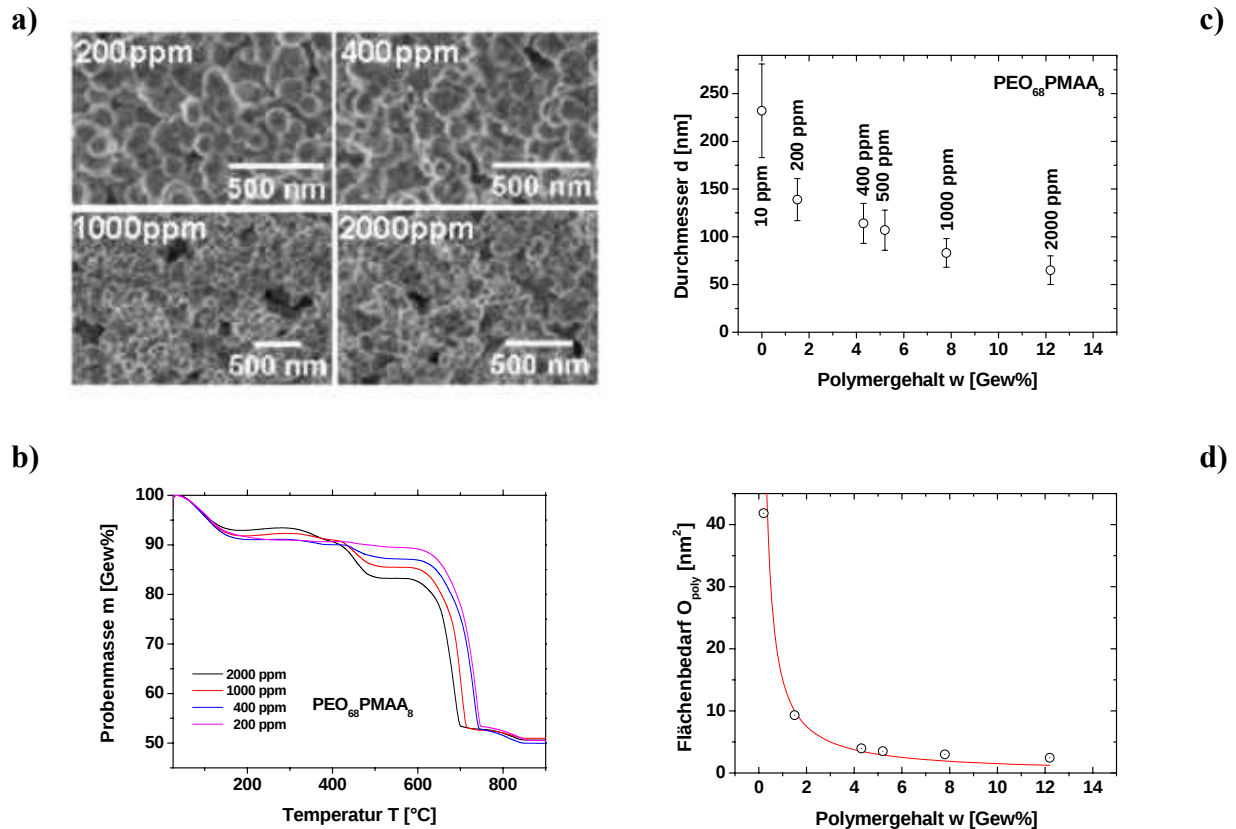


Abbildung 4.29 - Fällung von ACC in Gegenwart von $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$: (a) SEM-Aufnahme des isolierten Produkts, bei denen der Polymergehalt mittels TGA ermittelt wird (b). Durch statistische Auswertung der SEM-Aufnahmen wird der Mittelwert des Durchmessers bestimmt, wobei der Fehler der Standardabweichung entspricht (c). Ab 1000 ppm wird diese Art der Auswertung durch Aggregationsphänomene erschwert. Aus dem Durchmesser und dem Polymergehalt kann unter Annahme, dass das Polymer nur die Oberfläche bedeckt, der Flächenbedarf einer Polymerkette berechnet und gegen den Polymergehalt aufgetragen werden (d). Der Verlauf kann durch eine Langmuir Adsorptionsisotherme beschrieben werden.

Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 4.29 a) zeigen deutlich, dass die Partikeldurchmesser mit zunehmender Polymerkonzentration abnehmen. Die in allen Fällen vorherrschende Partikelaggregation ist, wie bereits gesagt, auf den Waschvorgang mit Aceton zu schieben, durch den anhaftendes Wasser beseitigt werden soll, um Rekristallisationsprozesse zu vermeiden. Abbildung 4.29 b) zeigt den Verlauf der TGA-Kurve, aus dem die unterschiedliche Massenabnahme im Temperaturbereich 300°C - 500°C , bedingt durch den variablen Polymerzusatz, hervorgeht. Für den Ansatz mit 10 ppm wird diese Stufe nicht beobachtet, so dass der Gehalt, basierend auf der eingesetzten Polymerkonzentration und der erhaltenen Ausbeute, abgeschätzt wird. Die Auftragung der aus SEM-Aufnahmen abgeschätzten Partikeldurchmesser gegen den Polymergehalt zeigt eine deutliche Abnahme des Partikeldurchmessers im Vergleich zur Referenz unterhalb einer Einsatzkonzentration von

200 ppm. Oberhalb dieser Konzentration wird ein mäßig linear abfallender Trend beobachtet (vgl. Abbildung 4.29 c)).

Mit Kenntnis des Partikeldurchmessers d_{ACC} lässt sich die Oberfläche O_{ACC} eines ACC-Teilchens berechnen:

$$O_{ACC} = 4 \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2. \quad (4-16)$$

Zur Berechnung des Flächenbedarfs eines Polymerknäuels auf einem ACC-Teilchen, wird dafür zunächst die Masse an Polymer, die auf einem Partikel adsorbiert ist, berechnet. Diese ergibt sich aus dem Gewichtsanteil w_{poly} des Polymers, welcher mittels TGA bestimmt worden ist und der Masse des ACC-Teilchens. Die Dichte des ACC-Partikels ist aus den Messungen der Brillouinspektroskopie bekannt ($\rho_{ACC} = 1,9 \text{ g/cm}^3$):

$$m_{Poly,ACC} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \cdot \rho_{ACC} \cdot w_{poly}. \quad (4-17)$$

Durch die Kenntnis der Masse des Polymers auf einem ACC-Teilchen lässt sich über die Molmasse und die Avogadrokonstante N_{Av} die Kettenzahl ermitteln. Aus dem Verhältnis der Kettenzahl zur Oberfläche ergibt sich der Flächenbedarf einer Polymerkette auf einem ACC-Teilchen:

$$O_{ACC,poly} = \frac{O_{ACC}}{\frac{m_{Poly,ACC}}{M_{Poly}} \cdot N_{Av}}. \quad (4-18)$$

In Abbildung 4.29 d), die den Flächenbedarf einer Polymerkette in Abhängigkeit der Polymerkonzentration zeigt, wird deutlich, dass diese bis zu einer Konzentration von 400 ppm deutlich abnimmt und sich schließlich asymptotisch einem Sättigungswert annähert. Der Kurvenverlauf wird durch eine Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben (vgl. Kapitel 6.3). Für $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ bewegt sich der Flächenbedarf einer Kette im Bereich von $2,5 \text{ nm}^2$.

Es ist nahe liegend, dass dieser Wert zu einem durch den Flächenbedarf der PMAA-Gruppe gesteuert wird, die mit den Calciumionen des ACC-Teilchens wechselwirken, und zum anderen durch die Abstoßung der wasserlöslichen PEO-Gruppen untereinander. Durch eine theoretische Abschätzung der Ausdehnung eines Polymerkettensegments kann in diesem Fall abgeschätzt werden, welcher Faktor stärker zur beobachteten Belegungsdichte beiträgt. Zu diesem Zweck wird die Geometrie der Kette durch eine 2-D „random flight“ Kette abgeschätzt, für deren Trägheitsradius folgender Zusammenhang gilt:

$$\langle R_g^2 \rangle = C \cdot n \cdot l^2, \quad (4-19)$$

wobei C die charakteristische Kettensteifheit beschreibt, n für Anzahl und l für die Länge des Kuhnsegments steht.⁹² Bei einer PMAA-Kette kann die Länge des Kuhnsegments mit der einer C-C-Bindung ($l = 0,154 \text{ nm}$) abgeschätzt werden; die Anzahl der Segmente ergibt sich zu $n = 2 \cdot 8 = 16$ und für C wird ein Wert von 4 angenommen. Dieser Wert basiert auf Berechnungen, die vom Trägheitsradius von deprotoniertem PAA, gemessen in Wasser, ausgehen.⁹³ Der Flächenbedarf des PMAA-Segments kann durch die Fläche eines Kreissegments mit dem Radius R_g abgeschätzt werden:

$$O_{PMAA} = \pi \langle R_g^2 \rangle_{PMAA} = 5 \text{ nm}^2. \quad (4-20)$$

Dieser Wert überschreitet den experimentell bestimmten Wert, wobei in beiden Berechnungen von einer Monolage ausgegangen wird. Die Divergenz beider Wert lässt darauf schließen, dass die PMAA-Ketten das ACC-Teilchen teilweise in mehreren Schichten umlagern. In Analogie zur PMAA-Kette kann der theoretische Flächenbedarf des PEO-Segments ebenso berechnet werden. Im Modell geht man davon aus, dass die PEO-Ketten nur mit einem Segment fixiert sind und der restliche Teil der Kette gut solvatisiert sich räumlich anordnet. Die Ausdehnung kann in diesem Fall ebenso mit der Fläche eines Kreissegments abgeschätzt werden. Für die Berechnung von $\langle R_g^2 \rangle_{PEO}$ geht die Steifheit der Kette mit $C_{PEO} = 4$ ein, n_{PEO} beträgt $3 \cdot 68 = 196$ und für die Kuhnlänge wird ein Mittelwert von $1,48 \text{ nm}$ für die C-O und C-C Bindungslänge eingesetzt. Daraus ergibt sich ein Flächenwert $O_{PEO} = 56 \text{ nm}^2$, der bei weitem den auf Basis experimenteller Ergebnisse berechneten Wert überschreitet. Folglich führt eine hohe Polymerkonzentration zu kleinen Partikeln, bei denen die Polymerketten sowohl die PMAA-Segmente als auch die PEO-Segmente sich gegenseitig durchdringen müssen. Das nicht-adsorbierenden PEO verhindert durch sterische Stabilisation die Koaleszenz von wachsenden Partikeln. Im Gegensatz zu PEO-PAA Derivaten kann es jedoch nicht die Besetzungsdichte der PMAA-Ketten im Sinne einer Monolage kontrollieren. Der beobachtete Polymeroberflächenbedarf bei hoher Polymerkonzentration im Vergleich zum berechneten Flächenbedarf eines PMAA-Segments deutet an, dass die PMAA-Segmente auf der ACC-Oberfläche sich durchdringen müssen. Ebenso wird bei diesen Blockcopolymeren bei hohen Polymerkonzentrationen die Bildung von Calcit, nachweislich durch Röntgenstreuung, nicht favorisiert.

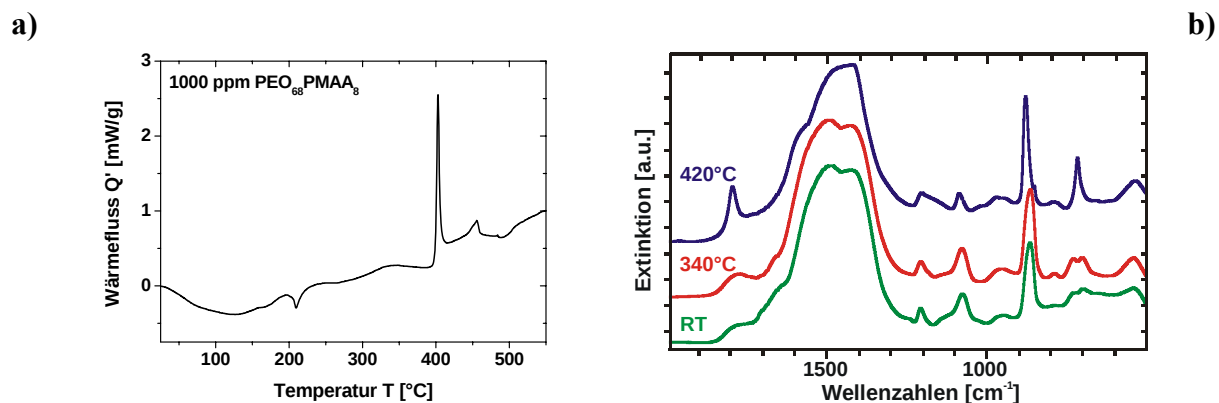


Abbildung 4.30 - a) DSC-Kurve von ACC, das in Gegenwart von $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ gefällt wird und b) die IR-Spektren von dieser Probe, die unterschiedlich getempert werden. Die Polymerkonzentration im Reaktionsansatz beträgt 1000 ppm.

Im Unterschied zu den PEO-PAA, bei denen höhere Polymerkonzentrationen zur Bildung von Calcit führen⁹⁴, wird für das Polymer $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$, unabhängig von der Konzentration, stets die Bildung von amorphem CaCO_3 beobachtet.

Die Wirkung des doppelhydrophilen Blockcopolymers zeigt sich nicht nur in der Größe und Morphologie der erhaltenen Partikel, sondern ebenso in den thermischen Eigenschaften. Wird bei ACC die Kristallisation in Form eines exothermen Peaks im Verlauf einer DSC-Analyse detektiert, so findet bei einer ähnlichen Probe, die in Gegenwart von 1000 ppm $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ gefällt wird, dieser Prozess bei 400°C statt (siehe Abbildung 4.30 a)). Dass es sich bei diesem Prozess tatsächlich um die Umwandlung von ACC zu Calcit handelt, wird mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen, in dem die bis 340°C temperierte Probe ein für amorphes CaCO_3 typisches Bandenbild zeigt. Ein Blick in Tabelle 4.4 zeigt, dass sogar die aufgehobene Entartung der ν_4 -Schwingungsmode sichtbar ist, die in den bisherigen IR-Spektren von ACC so deutlich nicht zu sehen war. Die Umwandlung in Calcit wird durch Verschiebung der ν_2 -Bande von 861 nach 876 cm^{-1} und durch das Erscheinen der entarteten ν_4 -Bande bei 713 cm^{-1} deutlich.

Eine Erklärung für diese erhöhte Temperaturstabilität liefert ebenso die Präsenz des Polymers, von dem angenommen wird, dass es überwiegend die Oberfläche der wachsenden Partikel bedeckt. Die Berechnung der Oberflächenbedeckung hat gezeigt, dass das Polymer eine dichte Schicht um die ACC-Partikel bilden muss. Diese Schicht wird zur thermischen Stabilisierung der ACC-Partikel beitragen, da freigesetztes Wasser die mit Polymer bedeckte Partikeloberfläche nicht erreichen und so keine Kristallisation bewirken kann. Ob dennoch die Umwandlung stattfindet, hängt letzten Endes davon ab, ob das Polymer sich in einer N_2 -Atmosphäre endothermisch zersetzt und wahrscheinlich so die Partikel nicht mehr

ausreichend stabilisieren kann. Freigesetztes CO_2 kann eventuell ebenso die Kristallisation induzieren. So fallen stabilisierende Effekte bei einer Probe geringer aus, die bei einer niedrigeren Polymerkonzentration von 100 ppm gefällt wird. In diesem Fall wird der exotherme Kristallisationspeak bei einer geringeren Temperatur von 360°C beobachtet. Ob von dem Polymer $\text{PEO}_{159}\text{PMAA}_8$ eine bessere thermische Stabilisierung ausgeht, kann anhand der Kristallisationstemperatur nicht festgestellt werden. In zwei unabhängigen Messungen werden zwei unterschiedliche Umwandlungstemperaturen beobachtet (350° und 373°C), deren Wert jeweils größer bzw. kleiner ist, als der Wert, der für das Fällungsprodukt von $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ gemessen worden ist. Aus Abbildung 4.27 wissen wir, dass diese beiden Ansätze sich im Durchmesser der isolierten Partikel unterscheiden. Da kleine Partikel im Mittel eine viel größere Oberfläche besitzen als große Partikel, kann aufgrund der ähnlichen Umwandlungstemperatur dem $\text{PEO}_{159}\text{PMAA}_8$ eine größere Effizienz im Sinne der thermischen Stabilisierung von ACC-Partikeln zugeschrieben werden.

4.5 Schlussfolgerung

Die neu entwickelte Synthesemethode, bei der durch basische Hydrolyse von Dimethylcarbonat in situ Carbonat freigesetzt wird, führt abhängig von den gewählten Reaktionsparametern zur Bildung von amorphem Calciumcarbonat. Bei hohen Reaktionstemperaturen wird die Bildung kristalliner Phasen beobachtet. Bei langsamer Hydrolysegeschwindigkeit führt ebenso permanente Durchmischung der Reaktionslösung zur Bildung von Calcit. Zur Synthese von amorphem Calciumcarbonat sind hier zwei verschiedene Basenkonzentrationen ausgewählt worden. Das gebildete Reaktionsprodukt ist bezüglich Zusammensetzung und thermischer Eigenschaften näher untersucht worden.

Durch thermogravimetrische Analyse ergibt sich aus dem Verhältnis der Massenabnahmen, bedingt durch H_2O und CO_2 -Freisetzung für das unter basischeren Bedingungen gefällte alkalische ACC und unter äquimolaren Mengen gebildete ACC, eine Stöchiometrie von 0,5 mol H_2O pro Mol CaCO_3 . Bei alkalischem ACC wird außerdem die Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beobachtet und eine Diskrepanz in der Massenbilanz der TGA kann auf die Mitfällung von NaCl geführt werden.

Bei der thermischen Analyse beider Produkte zeigt sich, dass der freigesetzte Wasserdampf je nach Versuchsbedingungen die Phasenumwandlung beeinflussen kann. In einem geschlossenen System wird die Umwandlung von amorph zu kristallinem Calcit bei geringerer Temperatur beobachtet. Ebenso kann durch langsame Erhitzung Wasser entzogen

werden, ohne durch die Freisetzung von Wasser die Kristallisation zu induzieren. Im thermischen Verhalten zeigen die hier untersuchten Proben deutliche Unterschiede. Im Fall des alkalischen ACC findet eine spontane Wasserfreisetzung statt, die von sukzessiver Kristallisation gefolgt wird. Im Gegensatz dazu findet beim ACC die Freisetzung von Wasser in einem größeren Temperaturbereich statt und die Kristallisation wird in der DSC im offenen System als einen exothermen Prozess bei etwa 300°C detektiert. Zuvor im IR und XRD detektierte Calcit-Signale kommen wahrscheinlich durch das Mitwirken von freigesetztem Wasser zu Stande. Diese Umwandlung entspricht recht gut den Ergebnissen von Wolf für „nichtkristallines“ CaCO_3 .³⁷ Die Bildung von Hydrogencarbonat im Laufe der Reaktion kann jedoch mittels TGA-MS und NMR-Spektroskopie ausgeschlossen werden.

Mittels Brillouin-Spektroskopie wurde von ACC-Teilchen Spektren aufgenommen, die neben der breiten q-abhängigen Vielfachstreuung, die von der Schallgeschwindigkeit im Medium abhängt, einzelne q-unabhängige Banden hervorbringen. Diese q-unabhängigen Moden können den Eigenmoden der amorphen Kugeln zugeordnet werden und die Lage dieser Moden hängt vom Partikeldurchmesser ab. Aus dem „cut-off“ Signal der Vielfachstreuung wird eine longitudinale Schallgeschwindigkeit ($v_l = 5,6 \text{ km/s}$) bestimmt. Die Eigenfrequenz lassen sich gut mit einer transversalen Schallgeschwindigkeit $v_t = 2,7 \text{ km/s}$ und einer Dichte von $1,9 \text{ g/cm}^3$ modellieren. Aus diesen Werten resultiert ein Schermodul $G = 14 \text{ GPa}$ und ein Youngs Modul $E = 37 \text{ GPa}$. Der Wert des Elastizitätsmoduls bewegt sich zwischen dem von glasartigen Polymeren und anorganischen Gläsern. Die hier ermittelte Dichte wird durch die für amorphes CaCO_3 von Ballauff auf anderem Wege bestimmte Dichte bestätigt.⁵⁷

In diesem Kontext ist der Einfluss von dopplelhydrophilen Blockcopolymeren auf die Morphologie und thermischen Eigenschaften untersucht worden. Doppelhydrophile Blockcopolymere sind bekannt, die Kristallisation dahingehend zu beeinflussen, dass durch das adsorbierte Polymer das Wachstum verzögert wird und durch flächenspezifische Adsorption spezielle Morphologien auftreten.^{83,87} Zur Wirkung dieser Polymere auf die Bildung von amorphen CaCO_3 ist wenig bekannt. In einer Messserie wird der Einfluss der Konzentration von $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ auf die Fällung von ACC hin untersucht. Es zeigt sich, dass eine kleine Polymermenge bereits genügt, den Radius signifikant zu verringern. Der Flächenbedarf des Polymers auf der Partikeloberfläche erreicht bei einer Einsatzkonzentration von 400 ppm einen Sättigungswert. Theoretische Überlegung bezüglich des Flächenbedarfs zeigen, dass die PMAA-Ketten auf dem ACC-Teilchen nicht mehr in einer Monolage angeordnet sein können, sondern sich überlagern müssen. Mit diesem Hintergrund, dass das gebildete ACC-Teilchen von einer dichten Polymerschicht umgeben ist, lassen sich die

Ergebnisse der thermischen Analyse deuten. Im Gegensatz zum unbeschichteten ACC-Teilchen wird beim polymerbedeckten Partikel die Phasenumwandlung erst bei 400°C beobachtet. Mit IR-Spektroskopie nachweisbar erfolgt die Umwandlung bei dieser Temperatur von ACC zu Calcit. Die Wirkung des Polymers kann so verstanden werden, dass freigesetztes Wasser nicht mehr in Kontakt mit dem ACC-Teilchen treten und die Kristallisation erst mit der thermischen Zersetzung des Polymers ablaufen kann. Die Effizienz des Polymers kann gesteigert werden, in dem die Ethylenoxiddkette verlängert wird. So führt das Polymer PEO₁₅₉PMAA₈ unter gleichen Bedingungen zur Bildung von 50 nm Partikel, während mit dem Polymer mit kürzerer PEO-Einheit nur Teilchen mit einem Durchmesser von 160 nm erzielt werden. Infolge der Aufarbeitung mit Aceton, um Wasserrückstände zu entfernen, sind diese Partikel jedoch stark aggregiert. Im Gegensatz zu PEO-PAA-Derivaten wird bei Fällungen mit hoher Polymerkonzentration nicht die Bildung von Calcit beobachtet.⁹⁴ Im Rahmen der Lichtstreuung, mit der die Kinetik der Partikelbildung verfolgt werden soll, wird auf die stabilisierende Wirkung der DHBC-Polymeren zurückgegriffen.

In diesem Kapitel konnte der Nachweis erbracht werden, dass die in situ Erzeugung von Carbonat unter nicht turbulenten Bedingungen zur Bildung von amorphen Calciumcarbonat-Partikeln führt, deren Durchmesser gezielt durch Polymerzusätze gesteuert werden kann. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch die hier verwendeten Polymere eine thermische Stabilisierung erzielt wird. Die Induzierung von Kristallisation durch diese Zusätze konnte nicht beobachtet werden.

4.6 Literatur

- (1) Addadi, L.; Raz, S.; Weiner, S. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 959-970.
- (2) Koga, N.; Nakagoe, Y. Z.; Tanaka, H. *Thermochimica Acta* **1998**, *318*, 239-244.
- (3) Tlili, M. M.; Ben Amor, M.; Gabrielli, C.; Joiret, S.; Maurin, G.; Rousseau, P. *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, *33*, 10-16.
- (4) Sondi, I.; Matijevic, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *238*, 208-214.
- (5) Lee, H. S.; Ha, T. H.; Kim, K. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *93*, 376-382.
- (6) Seo, K.-S.; Han, C.; Wee, J.-H.; Park, J.-K.; Ahn, J.-W. *J. Cryst. Growth* **2005**, *276*, 680-687.
- (7) Sawada, K.; Abdel-Aal, N.; Sekino, H.; Satoh, K. *Dalton Transactions* **2003**, 342-347.
- (8) Sawada, K. *Pure and Applied Chemistry* **1997**, *69*, 921-928.
- (9) Gal, J. Y.; Bollinger, J. C.; Tolosa, H.; Gache, N. *Talanta* **1996**, *43*, 1497-1509.
- (10) Aizenberg, J.; Ilan, N.; Weiner, S.; Addadi, L. *Connective Tissue Research* **1996**, *35*, 17-23.
- (11) Myerson, A. S. *Handbook of Industrial Crystallization*, 2002.
- (12) Nývlt, J.; Söhnel, O.; Matuchova, M.; Broul, M. *Chemical Engineering Monographs, Vol. 19: The Kinetics of Industrial Crystallization*, 1984.

- (13) Clarkson, J. R.; Price, T. J.; Adams, C. J. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1992**, 88, 243-249.
- (14) Söhnle, O.; Mullin, J. W. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 123, 43-50.
- (15) Levi-Kalisman, Y.; Raz, S.; Weiner, S.; Addadi, L.; Sagi, I. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 43-48.
- (16) Weiner, S.; Levi-Kalisman, Y.; Raz, S.; Addadi, L. *Connect. Tissue Res.* **2003**, 44, 214-218.
- (17) Brecevic, L.; Nielsen, A. E. *J. Cryst. Growth* **1989**, 98, 504-510.
- (18) Arnold, M. *Polymergesteuerte Kristallisation von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat*; Universität Siegen, 2004.
- (19) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; Editors. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1995.
- (20) Halford, R. S. *J. Chem. Phys.* **1946**, 14, 8-15.
- (21) Behrens, G.; Kuhn, L. T.; Ubig, R.; Heuer, A. H. *Spectr. Lett.* **1995**, 28, 983-995.
- (22) Bhagavantam, S.; Venkatarayudu, T. *Theory of Groups and Its Application to Physical Problems*, 1948.
- (23) Bhagavantam, S.; Venkatarayudu, T. *Proceedings - Indian Academy of Sciences, Section A* **1939**, 9A, 224-258.
- (24) Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*; Wiley: New York, 1986.
- (25) Rosenthal, J. E.; Murphy, G. M. *Rev. Mod. Phys.* **1936**, 8, 0317-0346.
- (26) Fateley, W. G.; McDevitt, N. T.; Bentley, F. F. *Appl. Spectrosc.* **1971**, 25, 155-173.
- (27) Ferraro, J. R. *Appl. Spectrosc.* **1975**, 29, 418-421.
- (28) Andersen, F. A.; Brecevic, L. *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 1018-1024.
- (29) Aizenberg, J.; Weiner, S.; Addadi, L. *Connect. Tissue Res.* **2003**, 44, 20-25.
- (30) Kleber, W. *Einführung in die Kristallographie*, 17. Auflage; Verlag Technik GmbH: Berlin, 1990.
- (31) Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-ray Diffraction Procedures*, 2. Auflage; John Wiley & Sons: New York, 1974.
- (32) Rieke, P. C. *Mater. Sci. Eng. C* **1995**, 2, 181-189.
- (33) Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*; Springer: Berlin, 2003.
- (34) Herschke, L. *Polymer controlled mineralization of zinc phosphate hydrates and applications in corrosion protection, catalysis and biomedicine*; Johannes-Gutenberg Universität: Mainz, 2004.
- (35) Kissinger, H. E. *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1702-1706.
- (36) Wilburn, F. W.; Sharp, J. H.; Tinsley, D. M.; McIntosh, R. M. *J. Therm. Anal.* **1991**, 37, 2003-2019.
- (37) Wolf, G.; Gunther, C. J. *Therm. Anal. Calorim.* **2001**, 65, 687-698.
- (38) Levitt, M. H. In *Spin Dynamics*; John Wiley & Sons: Chichester, 2001; 479.
- (39) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. In *Multidimensional Solid-State NMR And Polymers*, 2. Auflage.; Academic Press: London, 1996; 82-84.
- (40) Levitt, M. H. In *Spin Dynamics*; John Wiley & Sons: Chichester, 2001; 198-201.
- (41) Papenguth, H. W.; Kirkpatrick, R. J.; Montez, B.; Sandberg, P. A. *Am. Miner.* **1989**, 74, 1152-1158.
- (42) Landau, L.; Placzek, G. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **1934**, 5, 172-173.
- (43) Pecora, R. In *Dynamic Light Scattering*, 1. Auflage.; Pecora, R., Ed.; Plenum Press: New York, 1985; 1-6.
- (44) Meier, G.; Fischer, E. W. In *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*; Haarer, D.; Spiess, H. W., Eds.; Steinkopf Verlag: Darmstadt, 1995; 309-315.
- (45) Meschede, D. *Gerthsen Physik*, 22. Auflage; Springer: Berlin, 2004.

- (46) Penciu, R. S.; Kafesaki, M.; Fytas, G.; Economou, E. N.; Steffen, W.; Hollingsworth, A.; Russel, W. B. *Europhys. Lett.* **2002**, 58, 699-704.
- (47) Faatz, M.; Cheng, W.; Wegner, G.; Fytas, G.; Penciu, R. S.; Economou, E. N. *Langmuir* **2005**, 21, 6666-6668.
- (48) Mock, R.; Hillebrands, B.; Sandercock, R. J. *Phys. E: Sci. Instrum.* **1987**, 20, 656-659.
- (49) Penciu, R. S.; Fytas, G.; Economou, E. N.; Steffen, W.; Yannopoulos, S. N. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4622-4625.
- (50) Penciu, R. S.; Kriegs, H.; Petekidis, G.; Fytas, G.; Economou, E. N. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 5224-5240.
- (51) Liu, J.; Ye, L.; Weitz, D. A.; Ping, S. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 2602-2605.
- (52) Urbas, A. M.; Thomas, E. L.; Kriegs, H.; Fytas, G.; Penciu, R. S.; Economou, L. N. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90.
- (53) Kuok, M. H.; Lim, H. S.; Ng, S. C.; Liu, N. N.; Wang, Z. K. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90.
- (54) Kuok, M. H.; Lim, H. S.; Ng, S. C.; Liu, N. N.; Wang, Z. K. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91.
- (55) Duval, E.; Boukenter, A.; Champagnon, B. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 2052-2055.
- (56) Ikezawa, M.; Okuno, T.; Masumoto, Y.; Lipovskii, A. A. *Phys. Rev. B* **2001**, 6420.
- (57) Bolze, J.; Pontoni, D.; Ballauff, M.; Narayanan, T.; Cölfen, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 277, 84-94.
- (58) Nelson, D. F.; Lax, M.; Lazay, P. D. *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 3109-3120.
- (59) Pollard, H. F. *Soundwaves in Solids*; Pion Limited: London, 1977.
- (60) Brückner, R. In *Materials Science and Technology*; Haasen, P. Kramer, E.J.: Weinheim, 1991; Vol. 9, 702.
- (61) Van Krevelen, D. V.; Hoftyzer, P. J. In *Properties of Polymers*, 2. Auflage.: Amsterdam, 1976; 264.
- (62) Aizenberg, J.; Hanson, J.; Koetzle, T. F.; Weiner, S.; Addadi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 881-886.
- (63) Aizenberg, J.; Hendler, G. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2066-2072.
- (64) Berman, A.; Ahn, D. J.; Lio, A.; Salmeron, M.; Reichert, A.; Charych, D. *Science* **1995**, 269, 515-518.
- (65) Mann, S.; Heywood, B. R.; Rajam, S.; Birchall, J. D. *Nature* **1988**, 334, 692-695.
- (66) Litvin, A. L.; Valiyaveetil, S.; Kaplan, D. L.; Mann, S. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 124-127.
- (67) Küther, J.; Seshadri, R.; Tremel, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3044-3047.
- (68) Aizenberg, J. *Journal of Crystall Growth* **2000**, 211, 143-148.
- (69) Lu, C. H.; Qi, L. M.; Ma, J. M.; Cheng, H. M.; Zhang, M. F.; Cao, W. X. *Langmuir* **2004**, 20, 7378-7380.
- (70) Falini, G.; Fermani, S.; Vanzo, S.; Miletic, M.; Zaffino, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 162-167.
- (71) Kato, T.; Suzuki, T.; Amamiya, T.; Irie, T.; Komiyama, N. *Supramol. Sci.* **1998**, 5, 411-415.
- (72) Falini, G.; Fermani, S.; Gazzano, M.; Ripamonti, A. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1048-1052.
- (73) Roque, J.; Molera, J.; Vendrell-Saz, M.; Salvado, N. *J. Cryst. Growth* **2004**, 262, 543-553.
- (74) Rieger, J.; Hädicke, E.; Rau, I. U.; Boeckh, D. *Tenside Surfactants Deterg.* **1997**, 34, 430-435.
- (75) Yu, Y. G.; Lei, M.; Cheng, B.; Zhao, X. J. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 681-689.
- (76) Cheng, B.; Lei, M.; Yu, J. G.; Zhao, X. J. *Mater. Lett.* **2004**, 58, 1565-1570.
- (77) Rieger, J.; Thieme, J.; Schmidt, C. *Langmuir* **2000**, 16, 8300-8305.
- (78) Wei, H.; Shen, Q.; Zhao, Y.; Wang, D. J.; Xu, D. F. *J. Cryst. Growth* **2003**, 250, 516-524.
- (79) Yu, S. H.; Cölfen, H.; Antonietti, M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2937-2945.

- (80) Mastai, Y.; Sedlak, M.; Cölfen, H.; Antonietti, M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2430-2437.
- (81) Li, M.; Cölfen, H.; Mann, S. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2269-2276.
- (82) Oner, M.; Norwig, J.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 460-463.
- (83) Öner, M.; Norwig, J.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 460-463.
- (84) Orth, J.; Meyer, W. H.; Bellmann, C.; Wegner, G. *Acta Polym.* **1997**, 48, 490-501.
- (85) Marentette, J. M.; Norwig, J.; Stockelmann, E.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 647-651.
- (86) Cölfen, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 219-252.
- (87) Yu, S. H.; Cölfen, H. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2124-2147.
- (88) Sedlak, M.; Antonietti, M.; Cölfen, H. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 247-254.
- (89) Rudloff, J.; Antonietti, M.; Cölfen, H.; Pretula, J.; Kaluzynski, K.; Penczek, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 627-635.
- (90) Lionel Allouche, C. G., Thierry Loiseau, Gérard Férey, Francis Taulelle, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 521-524.
- (91) Gerardin, C.; Sanson, N.; Bouyer, F.; Fajula, F.; Putaux, J. L.; Joanicot, M.; Chopin, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3681-3685.
- (92) Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Interscience Publ.: New York, 1969.
- (93) Reith, D.; Müller, B.; Müller-Plathe, F.; Wiegand, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 9100-9106.
- (94) Guillemet, B. *Synthesis of novel DHBC architectures and their applications as crystal growth modifiers*; University of Bordeaux I: Bordeaux, 2005.

Kapitel 5 – Kinetik des Partikelwachstums

In den vergangenen 100 Jahren hat man sich immer wieder intensiv mit der Bildung von Calciumcarbonat auseinandergesetzt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte gezielt Einfluss auf die Polymorphie, den Habitus und die Größe des entstehenden Calciumcarbonats genommen werden. Wie im dritten Kapitel gezeigt wurde, wirken sich die Wahl der Synthesemethode sowie die Reaktionsparameter Temperatur, Ionenstärke, Homogenisierung und pH-Wert auf das Produkt aus. Die thermischen Eigenschaften wasserfreier CaCO_3 -Polymorphe sind gut beschrieben. Zur Umwandlung von Vaterit bzw. Aragonit zu Calcit im Festkörper bedarf es thermischer Energie.¹ Unter wässrigen Bedingungen wird die Bildung des instabilen amorphen Calciumcarbonats beobachtet, das sich im Laufe der Reaktion in die thermodynamisch stabileren, wasserfreien Polymorphe umwandelt. Gegen Reaktionsende hat sich alles in die stabile Phase Calcit umgewandelt.^{2,3} Der Verlauf der Reaktion entspricht der Ostwald'schen Stufenregel.⁴ Das Kristallwachstum kann jedoch nicht durch die klassische Keimbildungs- und Kristallwachstumstheorie wiedergegeben werden. Neben der Keimbildung und dem Kristallwachstum müssen sekundäre Prozesse, wie Alterung und Aggregation, berücksichtigt werden.⁵

In konduktometrischen Messungen konnte Söhnel und Mullin bereits zeigen, dass homogene Keimbildung mit einer hohen Übersättigung verbunden ist und heterogene Keimbildung mit einer niedrigen Übersättigung.⁶ Zur Untersuchung der frühen Fällungsstadien ist der homogene Reaktionsweg zu bevorzugen, zumal bei den Methoden, in denen schnell eine hohe Übersättigung aufgebaut wird, die Entstehung von amorphem Calciumcarbonat beobachtet worden ist.^{2,7} Nur unter homogener Reaktionsführung kann das Kristallwachstum in situ verfolgt werden. Methoden wie SEM, TEM und Röntgenmikroskopie liefern Informationen über die Größe der gebildeten Partikel. Mit Hilfe der Röntgenmikroskopie konnte Rieger die Bildung und anschließende Auflösung von CaCO_3 -Vorstufen beobachten. Zu Beginn der Reaktion wird die Bildung von Kugeln bis zu einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ beobachtet, die sich anschließend wieder auflösen. Unklar ist jedoch der Einfluss der Fällungsmethode auf die Bildung der Kugeln und die mögliche Ursache der granularen Struktur, die bei deren Auflösung beobachtet wird, die entweder auf Aggregation von Clustern oder auf Inhomogenitäten in den Teilchen schließen lassen. Ein Nachteil dieser direkten

Visualisierungstechniken liegt in der Probenpräparation, die eine in situ Beobachtung nicht ermöglicht.

Dieser Nachteil kann durch Streuexperimente mit Röntgen- oder Laserstrahlung kompensiert werden. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Übersättigung wurde in der Vergangenheit auf die „Stopped-Flow“ Methode zurückgegriffen. Mittels einer schnellen dynamischen Lichtstreuung haben Liu et al. den Wachstumsprozess in Schwerelosigkeit untersucht. Diese Versuche wurden während eines Parabelflugs in einem Düsenflugzeug durchgeführt. Den Unterschied, den sie in der Induktionsperiode in Abhängigkeit der Übersättigung im Schwerfeld der Erde oder im freien Fall beobachtet haben, führen die Autoren auf Konvektionsprozesse zurück, die die heterogene Keimbildung begünstigen.⁸ Ebenso mit der „Stopped-Flow“ Methode haben Ballauff und Mitarbeiter mittels Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) zeitaufgelöst für verschiedene Übersättigungen die Frühstadien des Fällungsprozesses genauer charakterisieren können.⁹⁻¹¹ Mittels WAXS können Informationen über die Kristallinität der gebildeten Phase erhalten werden, und SAXS bietet Aufschluss über Form und Größe der gebildeten Teilchen. Für kleine Ca-Ionenkonzentrationen unterhalb von 9 mmol/L wird nach Zusammenführen beider Reaktanten ein kontinuierliches Partikelwachstum beobachtet. Bei Ca-Ionenkonzentration von 20 mmol/L deutet die Änderung in der Streukurve auf Aggregation von anfänglich gebildeten Partikeln hin. Ballauff vermutet, dass die Keimbildungs- und Wachstumsprozesse instantan mit dem Mischungsprozess einhergehen und deshalb nicht beobachtet werden.¹¹ Zur Modellierung von industriellen Reaktionskristallisatoren hat Heeley die SAXS/WAXS-Strategie angewendet. Auch in diesem Fall wird amorphes Calciumcarbonat im Frühstadium beobachtet. Leider sind keine Angabe über die gewählte Calcium- und Carbonatkonzentration vorhanden, so dass ein direkter Vergleich mit anderen Experimenten nicht möglich ist.¹²

Im vorherigen Kapitel konnten wir zeigen, dass mittels der neu entwickelten Fällungstechnik, unter nicht-turbulenten Bedingungen, die Bildung von sphärischem, amorphem Calciumcarbonat beobachtet wird. Über die Bildung und Rolle des amorphen Calciumcarbonats für die Entstehung der stabileren Polymorphe ist recht wenig bekannt. Da diese Reaktion auf einer langsameren Zeitskala abläuft als die bisher durchgeführten „Stopped-Flow“ Experimente, sehen wir die Möglichkeit, aus der Wachstumskinetik Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus ziehen zu können. Durch Regulierung der Basenkonzentration wird eine Verlangsamung in der Esterhydrolyse erzielt, wodurch eine längere Induktionsperiode für die Bildung des CaCO_3 erreicht wird; die Einflüsse auf den Bildungsmechanismus durch

Konzentrations- und Dichtefluktuation können auf diesem Wege minimiert werden. Aufgrund der langsamen Freisetzung von Carbonat ist eine kleinere Wachstumsrate zu erwarten, so dass der Prozess mittels standardmäßiger Streumethoden beobachtet werden kann. Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen vermittelt, die zur Auswertung der Streudaten dienen.

5.1 *Verschiedene Streumethoden zur Partikelcharakterisierung*

Zur zeitabhängigen Größenbestimmung wird in dieser Arbeit auf die Methode der Lichtstreuung und der Röntgenkleinwinkelstreuung zurückgegriffen. Beide Techniken basieren auf ähnlichen physikalischen Phänomenen, unterscheiden sich jedoch in der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Wie wir bereits aus dem Zusammenhang der Brillouinstreuung (Kapitel 4.3.6) wissen, kann Licht als eine elektromagnetische Welle in Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der Materie treten und Licht einer gewissen Intensität in eine bestimmte Richtung emittieren. Im Fall der Brillouinstreuung ändert sich die Frequenz des gestreuten Lichts, hingegen bleibt die Frequenz im Fall der statischen Lichtstreuung konstant und für die dynamische wird lediglich die Fluktuation beobachtet. In den letzten beiden Fällen spricht man von elastischer bzw. quasielastischer Lichtstreuung.

5.1.1 *Statische Lichtstreuung*

Eine elektromagnetische Welle, die auf einen Partikel trifft, erzeugt ein Dipolmoment, das phasengleich mit dem elektromagnetischen Feldstärkevektor $\vec{E}$ schwingt. Beide Größen sind proportional zueinander, mit der Polarisierbarkeit α als Proportionalitätskonstante. Durch den induzierten Hertz'schen Dipol wird eine kreisförmige Streustrahlung emittiert. Experimentell ist die Feldstärke nicht zugänglich, stattdessen wird die Intensität des gestreuten Lichts gemessen, die dem Produkt des Feldstärkevektors mit der komplex Konjugierten entspricht. Für mehrere punktförmig im Raum verteilte Partikel hat Rayleigh folgende Intensitätsabhängigkeit für das Verhältnis des gestreuten Lichts zum Primärstrahl gefunden:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{\sin^2 \varphi}{r^2} \cdot \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2, \quad (5-1)$$

wobei r für den Abstand zwischen Probe und Detektor steht und φ den Winkel zwischen Dipolachse und Detektor verkörpert. Dieser Zusammenhang gilt streng genommen nur für ideale Gase.

In Lösung wirken die gelösten Partikel nicht als unabhängige Streuzentren, und Interferenz zwischen den einzelnen Streuzentren kann stattfinden. Wird diese Lösung hypothetisch in mehrere gleiche Teilvolumina aufgeteilt, so kann infolge von Dichte- und Konzentrationsschwankungen die Polarisierbarkeit lokal um einen zeitlichen Mittelwert α_0 schwanken, so dass dennoch Streulicht mit der Intensität I_s beobachtet wird. Die Polarisierbarkeit α in einem Teilvolumen lässt sich durch Schwankung der Polarisierbarkeit um den Mittelwert ausdrücken:

$$\alpha = \alpha_0 \pm \delta\alpha. \quad (5-2)$$

Für die über alle Teilvolumina gemittelte Streuintensität gilt folgender Zusammenhang:

$$I_s = \langle I_{\alpha_0^2} \rangle + \langle I_{2\alpha_0\delta\alpha} \rangle + \langle I_{(\delta\alpha)^2} \rangle = \langle I_{(\delta\alpha)^2} \rangle. \quad (5-3)$$

Die erste Mittelung entspricht null, weil zu jedem Teilvolumen im Abstand von $\lambda/2$ ein weiteres Teilvolumen gefunden werden kann, das eine Streuwelle emittiert, die zur destruktiven Interferenz führt. Ebenso führt die zweite Raummittelung zu Null, da positive und negative Abweichungen $\delta\alpha$ von α_0 gleichwahrscheinlich sind. Als Ursache für die lokale Schwankung der Polarisierbarkeit gelten Konzentrations- und Dichteschwankungen, wobei letztere bei hinreichender Verdünnung der gelösten Substanz die gleiche Größenordnung aufweisen wie die des Lösungsmittels:

$$\delta\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\rho} \right)_{p,T} \delta\rho + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c_2} \right)_{p,T} \delta c_2. \quad (5-4)$$

In statischen Lichtstreuexperimenten wird nur die Differenz der Streuintensitäten der gelösten Substanz und des reinen Lösungsmittels berücksichtigt, so dass für die Betrachtung der Exzessstreuintensität der dichteabhängige Term in Gleichung (5-4) vernachlässigt werden kann. Die Exzessstreuintensität ist proportional zu folgendem Ausdruck:

$$\langle (\delta\alpha_{Lsg} - \delta\alpha_{LM})^2 \rangle \approx \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c} \right)_{p,T}^2 \langle (\delta c)^2 \rangle. \quad (5-5)$$

Nach der Beziehung von Clausius-Mosotti ist die Polarisierbarkeit mit der dielektrischen Konstante verknüpft, die selbst über die Maxwell-Gleichung durch den Brechungsindex n ausgedrückt werden kann. Demnach ist die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Konzentration in Gleichung (5-5) durch die experimentelle Größe des Brechungsindexinkrements zugänglich:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c} \right)_{p,T}^2 = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial n} \right)_{p,T}^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T}^2 = \frac{(dV)^2 n^2}{4\pi^2} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T}^2. \quad (5-6)$$

Durch die Anwendung der Fluktuations-Theorie von Einstein und Smoluchowski und weiteren Umformungen lässt sich das quadratische Raummittel der Konzentrationsfluktuation durch die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials des Lösemittels ($\partial\mu_1/\partial c_2$) darstellen:

$$\langle (\partial c_2)^2 \rangle = -\frac{k_B T c_2 V_1}{dV \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{p,T}}. \quad (5-7)$$

Wiederum hängt die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials des Lösemittels von dem Molekulargewicht der gelösten Substanz und weiteren Virialkoeffizienten ab.

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2} \right)_{p,T} \approx -RTV_1 \left(\left(\frac{1}{M_2} \right) + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots \right). \quad (5-8)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (5-8) in (5-7) und Einsetzen von (5-7) und (5-6) in Gleichung (5-5) ergibt sich aus der Rayleigh-Gleichung (5-1) folgende Beziehung, die für kleine Partikel in Lösung gilt:

$$\frac{I_{S,Lsg} - I_{S,LM}}{I_0} = \frac{4\pi^2 n^2 V}{N_A \lambda^4} \frac{\sin^2 \phi}{r^2} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \left(\left(\frac{1}{M_2} \right) + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots \right)^{-1}. \quad (5-9)$$

Durch Einführung einer optischen Konstante K_2 und des Rayleigh-Verhältnis $R(\theta)$ vereinfacht sich Gleichung (5-9) zu folgender Form:

$$\frac{K_2 c_2}{R(\theta)} = \left(\frac{1}{M_2} \right) + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots, \text{ mit} \quad (5-10)$$

$$R(\theta) = \frac{r^2 \frac{I_{S,Lsg} - I_{S,LM}}{I_0}}{V \sin^2 \phi}. \quad (5-11)$$

Diese Gleichung gilt nur für kleine Partikel ($d < \lambda/20$), bei größeren Partikeln ($\lambda < d < \lambda/20$) muss berücksichtigt werden, dass bei einem großen Teilchen die Streuung einer Wellenfront an mehreren Punkten erfolgen kann.

Abbildung 5.1 zeigt die intramolekulare Interferenz am Beispiel einer Welle, die an zwei verschiedenen Punkten eines Teilchens gestreut wird. Die Ebene O stellt eine Bezugsebene dar, an der die eingehende Welle sich in Phase befindet. Zuerst erfolgt Streuung am Punkt P_1 und während sich die vom Punkt P_1 ausbreitende Kreiswelle auf den Beobachter A bzw. B zubewegt, erreicht die Primärwelle das zweite Streuzentrum P_2 , von dem sich ebenso eine Welle ausbreitet. In Bezug auf die Ebene O ist die optische Weglänge für den Wellenstrahl, der über Punkt P_1 verläuft, kürzer als die für den zweiten Strahl über Punkt P_2 . Diese Differenz führt zur destruktiven Interferenz, wodurch die beim Beobachter ankommende

Streuintensität abnimmt. Die Phasendifferenz verschwindet für den Streuwinkel $\theta = 0$ und nimmt mit zunehmendem Streuwinkel zu.

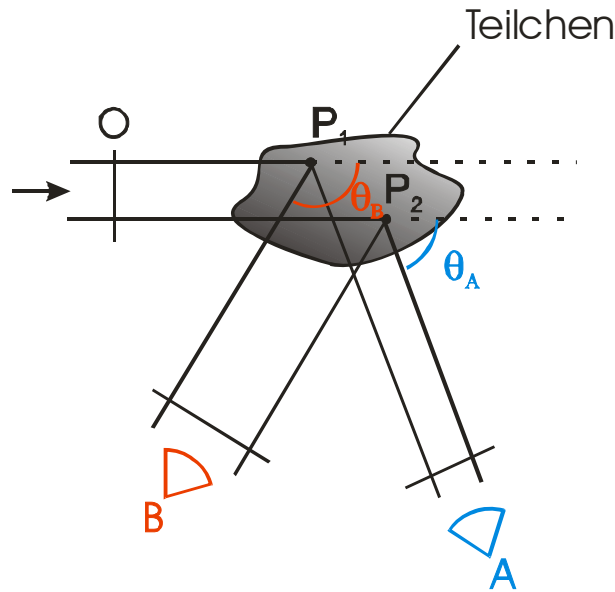


Abbildung 5.1 - Lichtstreuung an großen Molekülen. Die elektromagnetische Welle kann an mehreren Streuzentren gestreut werden. Mit zunehmendem Streuwinkel θ nimmt die optische Weglängendifferenz für eine Welle, die an zwei verschiedenen Punkten P_1 und P_2 gestreut wird, zu.

Dieser Effekt lässt sich quantitativ durch den so genannten Formfaktor $P(\theta)$ beschreiben, der das Verhältnis der Streuintensität des Teilchens beim Winkel θ zur Streuintensität des gleichen Teilchens ohne Berücksichtigung der intramolekularen Interferenz wiedergibt. Für große Teilchen zeigte Zimm, dass Gleichung (5-10) bei hinreichend kleiner Verdünnung unter Berücksichtigung der intramolekularen Interferenz in folgende Gleichung übergeht:¹³

$$\frac{K_2 c_2}{R(\theta)} = \left(\frac{1}{M_2 P(\theta)} \right) + 2A_2 c_2 + 3A_3 c_2^2 + \dots \quad (5-12)$$

Guinier hat den Formfaktor mit dem mittleren quadratischen Trägheitsradius und der Größe des Streuvektors q abgeschätzt:

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle}{3} \quad (5-13)$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Auf diese Weise kann durch Auftragung von $K_2 c_2 / R(\theta)$ versus q^2 das Molekulargewicht aus dem Achsenabschnitt und der Trägheitsradius aus der Steigung der Gerade gewonnen werden. Die Guinier-Abschätzung gilt nur für $qR_g \ll 1$.

Eine weitere Möglichkeit, den Trägheitsradius aus der Streuintensität zu erhalten, liefert die Guinier-Auftragung,¹⁴ für die q gegen 0 extrapoliert werden muss. Durch Auftragung von

$\ln(I)$ versus q^2 kann der Trägheitsradius direkt aus der Steigung der Geraden berechnet werden:

$$I(q) = I(0)e^{-q^2 R_g^2/3}. \quad (5-14)$$

Neben der Abschätzung des Formfaktors in Gleichung (5-13) kann für verschiedene geometrische Formen dieser explizit berechnet werden. An dieser Stelle sei auf die Literatur verwiesen.¹⁵

Für eine Kugel ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Formfaktor und dem geometrischen Radius:¹⁴

$$P(q, R) = \frac{9[\sin(qR) - qR \cos(qR)]^2}{(qR)^6}. \quad (5-15)$$

Der Trägheitsradius wird mit dem geometrischen Radius über folgende Beziehung korreliert. Diese Beziehung gilt allerdings nur für Objekte mit homogener Dichte:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{\int_0^R n(r) r^2 dr}{\int_0^R n(r) dr}. \quad (5-16)$$

wobei $n(r)$ die Anzahl an Volumenelementen im Abstand r vom Schwerpunkt der Kugel angibt. Im Fall einer Kugel berechnet sich $n(r)$ analog der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius r , so dass mit Gleichung (5-16) das Verhältnis zwischen Trägheitsradius und dem geometrischen Radius 0,77 ergibt:

$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{\int_0^R 4\pi r^4 dr}{\int_0^R 4\pi r^2 dr} = \frac{\frac{1}{5} R^5}{\frac{1}{3} R^3} = \frac{3}{5} R^2. \quad (5-17)$$

Neben der intramolekularen Interferenz, bei der die Streuzentren in einem Teilchen liegen, können zwei Streuzentren i, j , die sich in verschiedenen Teilchen in einem Abstand r_{ij} befinden, ebenso destruktiv interferieren und die Intensität des gestreuten Lichts mindern. Generell werden Formfaktor $P(q)$ und Strukturfaktor $S(q)$ analog definiert:

$$S(q) = \frac{1}{Z^2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \langle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle_{or, r}. \quad (5-18)$$

Betrachtet man ein System von N Partikeln mit einem Streukontrast b , wovon jeder z Streuzentren besitzt, so kann man für die totale Streuintensität $I(q)$ schreiben:

$$\frac{I(q)}{b^2} = \frac{1}{Z^2} \sum_{q=1}^N \sum_{p=1}^N \sum_{i=1}^z \sum_{j=1}^z \langle e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{qi} - \vec{r}_{jp})} \rangle_{or, r}. \quad (5-19)$$

In der obigen Gleichung können N Summanden, für die $q = p$ gilt, wenn intramolekulare Interferenz stattfindet, in einer Doppelsumme und die restlichen Summanden ($N(N-1)$) in einer zweiten zusammengefasst werden, die die intermolekulare Interferenz beinhaltet.

$$\begin{aligned} \frac{I(q)}{b^2} &= N \sum_{i_1=1}^z \sum_{j_1=1}^z \left\langle e^{-i\vec{q}\vec{r}_{i_1j_1}} \right\rangle_{or,r} + N^2 \sum_{i_1=1}^z \sum_{j_2=1}^z \left\langle e^{-i\vec{q}\vec{r}_{i_1j_2}} \right\rangle_{or,r} \quad (5-20) \\ &= Nz^2 P(q) + N^2 z^2 S(q) \end{aligned}$$

Wird in der letzten Gleichung durch N dividiert und man betrachtet den Zusammenhang für N gegen 0, so trägt nur noch der Formfaktor zur Streuintensität bei und der Strukturfaktor kann vernachlässigt werden. Aufgrund dessen muss bei Streuexperimenten mit großer Teilchenkonzentration der Strukturfaktor berücksichtigt werden.

Im Unterschied zur Lichtstreuung, bei der die Wechselwirkung mit den äußeren Elektronen stattfindet, beruht die Röntgenstreuung auf die Wechselwirkung mit allen Elektronen. Röntgenstrahlung besitzt eine kleinere Wellenlänge, so dass sich für die Streuexperimente ein größerer q -Bereich erschließt. Für Röntgenkleinwinkelstreuexperimente führt der kleine Streuwinkel zum Überlappen des q -Bereichs mit dem der statischen Lichtstreuung, so dass bei der Auswertung für kleine q -Werte die gleichen Gesetze zur Anwendung kommen (sic Gleichung (5-14)). Für nähere Details sei auf die Literatur verwiesen.^{16,17}

5.1.2 Dynamische Lichtstreuung

Im Gegensatz zur statischen Lichtstreuung, bei der die Streuintensität über die Zeit gemittelt wird, wird bei der dynamischen Lichtstreuung die Schwankung der Intensität korreliert. Ursache dieser Schwankung ist die Brown'sche Molekularbewegung der Partikel und die der Lösungsmittelmoleküle, die zu Konzentrations- und Dichtefluktuations führen. In Analogie zur Dopplerverschiebung verursachen die sich unterschiedlich bewegenden Streuzentren eine Frequenzverbreiterung des eingestrahnten Laserstrahls. Da diese Frequenzverbreiterung experimentell schwer zugänglich ist, wird auf die Photonenkorrelation zurückgegriffen. Zentrale Größe in der dynamischen Lichtstreuung ist die Zeitautokorrelationsfunktion der Intensität, die als $g_2(\tau)$ definiert ist:

$$g_2(\tau) = \langle I(q,0)I(q,\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(q,t)I(q,t+\tau) dt. \quad (5-21)$$

Diese Größe vergleicht das Intensitätssignal zu einem Zeitpunkt t mit sich selbst zu einem späteren Zeitpunkt $t + \tau$ für alle Startzeiten t und einer Reihe von τ -Werten, die von der Art des Hardwarekorrelators abhängig sind. Die Integration dieser Werte erfolgt über die Dauer T

der Messung. Bei einer Verzögerungszeit von τ gleich Null reduziert sich die Funktion in Gleichung (5-21) auf ihren Anfangswert:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(q,0)I(q,\tau) \rangle = \langle I^2(q) \rangle. \quad (5-22)$$

Mit zunehmenden Verzögerungswerten werden die Fluktuationen unkorreliert, so dass über beide Intensitätswerte separat gemittelt werden kann und die Funktion schließlich auf den niedrigeren Mittelwert zum Quadrat abfällt:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(q,0)I(q,\tau) \rangle = \langle I(q) \rangle^2. \quad (5-23)$$

Für weitere Berechnungen ist die Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ des elektrischen Feldes von Interesse:

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E_s(q,0)E_s^*(q,\tau) \rangle}{\langle E_s(q) \rangle} \quad \text{mit } E_s(q,\tau) = \sum_{i=1}^N b_i e^{-i\vec{q}\vec{r}_i(\tau)}. \quad (5-24)$$

Die experimentell gemessene $g_2(\tau)$ Funktion, die auf $\langle I(q) \rangle^2$ normiert wird, lässt sich in die Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes mit Hilfe der Siegert-Relation umrechnen:

$$g_1(q,\tau) = \sqrt{\frac{g_2(q,\tau) - A}{A}}. \quad (5-25)$$

Bei der Größe A handelt es sich um die experimentell bestimmte Basislinie. Für monodisperse kleine Partikel kann die Autokorrelationsfunktion als monoexponentieller Abfall beschrieben werden:

$$g_1(t) = B \cdot \exp(-tDq^2). \quad (5-26)$$

wobei es sich bei der Konstanten D um den translatorischen Diffusionskoeffizienten handelt und B als Signal-Rausch-Verhältnis in die Gleichung eingeht.

Für polydisperse Partikel gilt eine analoge Beziehung:

$$g_1(t) = B \frac{\sum m_i M_i \exp(-tDq^2)}{\sum m_i M_i}. \quad (5-27)$$

Aus der Anfangssteigung kann der z-gemittelte Diffusionskoeffizient bestimmt werden:

$$-\left[\frac{\ln(g_1(\tau))}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 \frac{\sum m_i M_i D_i}{\sum m_i M_i} \equiv q^2 D_z. \quad (5-28)$$

In der Regel weist der Diffusionskoeffizient eine Winkelabhängigkeit auf, die auf intermolekulare Wechselwirkung, lokale Moden und Polydispersität zurückgeführt werden kann. Im Fall von harten Kugeln können lokale Moden vernachlässigt werden. Dies geht aus dem Brillouin-Spektrum in Abbildung 4.23 c) hervor, bei dem die lokalen Moden mit einer Frequenzverschiebung von 2 GHz und mehr auftreten. Die durch die Diffusion der Partikel

hervorgerufene Streuung tritt in einer Verschiebung von etwa 1 MHz mit einer viel höheren Intensität in Erscheinung (Rayleigh-Streuung).

Der Einfluss der Polydispersität lässt sich so erklären, dass bei größeren Kugeln, die einen kleineren Diffusionskoeffizienten besitzen, der Formfaktor schneller absinkt. Folglich nimmt der Diffusionskoeffizient mit zunehmendem Winkel zu.¹⁸ Der eigentliche Diffusionskoeffizient D_0 wird durch Auftragung der apparenten Diffusionskoeffizienten $D_{app}(q)$ gegen q^2 und Extrapolation q gegen 0 aus dem Achsenabschnitt erhalten. Für Kugeln liefert die Stokes-Einstein-Beziehung aus dem Diffusionskoeffizienten D_0 den hydrodynamischen Radius R_h :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}, \quad (5-29)$$

mit k_B als Boltzmann-Konstante, T der Temperatur, η der Viskosität des Lösungsmittels. In kinetischen Messreihen kann die Fluktuation jedoch nur zeitabhängig bei einem Streuwinkel verfolgt werden. Aus der gemessenen Abklingfunktion ergibt sich für einen monomodalen Prozess ein apparter Diffusionskoeffizient, mit dem der hydrodynamische Radius abgeschätzt werden kann. Zum Vergleich mit anderen kinetischen Serien sollte jedoch immer der gleiche Streuwinkel gewählt werden.

5.2 *CaCO₃-Fällung ohne Polymerzusatz*

5.2.1 Beobachtungen zum Partikelwachstum mit SEM und Nephelometrie

Durch Variation der Temperatur und der Basenkonzentration kann gezielt die Hydrolysegeschwindigkeit des Alkylcarbonats beeinflusst werden. Die unterschiedliche Carbonatkonzentration wirkt sich letztendlich auf die Keimbildung und das Partikelwachstum aus. Unterschiedliche Keimbildungsphasen und Wachstumsraten spiegeln sich in der Teilchengrößenverteilung des Endprodukts wieder. In der Einleitung wurde bereits angesprochen, dass es verschiedene Methoden zur Größenbestimmung gibt. Mittels Rasterelektronenmikroskopie kann durch einfaches Messen der Partikeldurchmesser bestimmt werden und durch statistische Analyse die entsprechende Verteilung erhalten werden. Zu diesem Zweck haben wir eine Messreihe gemäß der Vorschrift zur Fällung von ACC bei verschiedenen Reaktionszeiten und Temperaturen durchgeführt (vgl. Exp. Teil). In Abbildung 5.2 b) sind die Ausbeuten und die Mittelwerte der Radien gegen die Reaktionszeit dargestellt. Es werden überwiegend sphärische Partikel erhalten, die zur Koaleszenz neigen. Zur

statistischen Auswertung werden auch Partikel herangezogen, bei denen dieser Prozess stattgefunden hat, jedoch die ursprüngliche Form noch erkennbar ist.

Die exklusive Vermessung einzelner Partikel erscheint wenig sinnvoll, da durch elektronenmikroskopische Aufnahmen nur eine Aufsicht zur Verfügung steht, in der Aggregate durch perspektivische Anordnung scheinbar als freie Partikel erscheinen können. Aufgrund der Häufigkeit der Aggregate würde diese Vorgehensweise eine schlechte Statistik nach sich ziehen. Der Nachweis, dass dieser Prozess zur Bildung von sphärischen Partikeln mit entsprechendem Partikeldurchmesser führt, konnte in Kapitel 4 mittels Brillouinspektroskopie geführt werden.

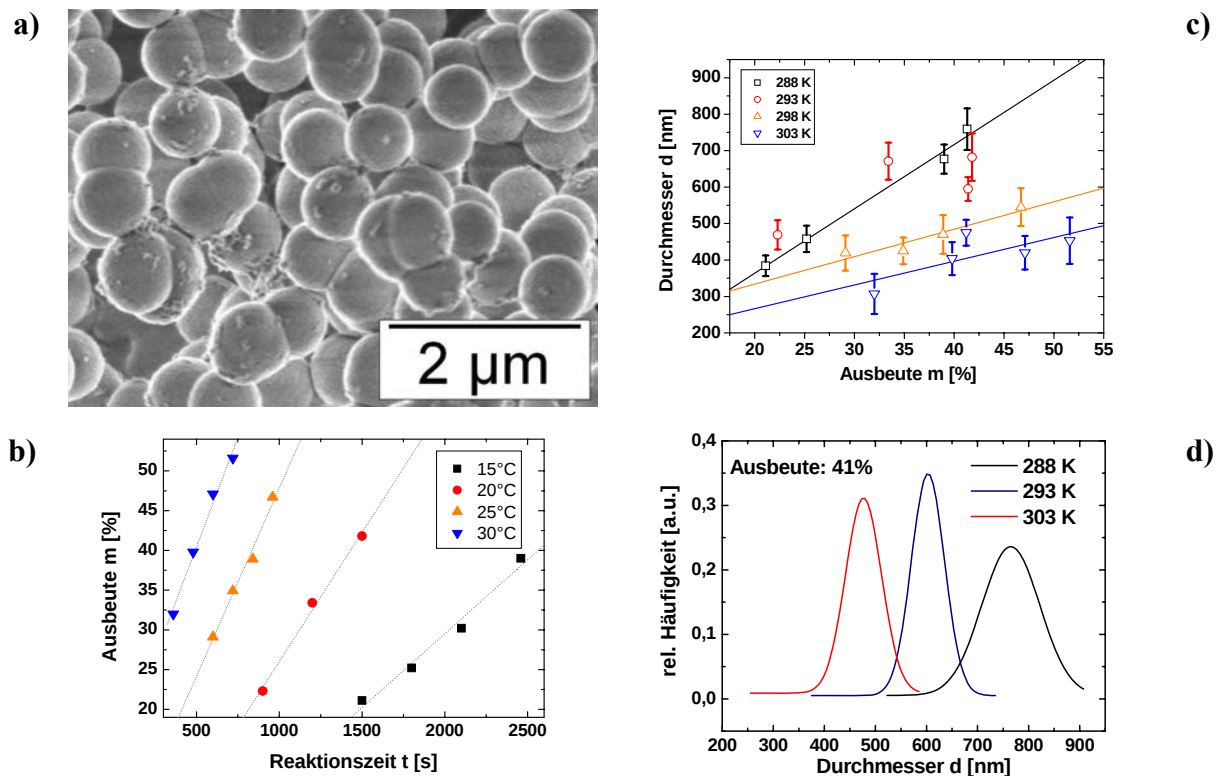


Abbildung 5.2 - Temperaturabhängige Fällung von ACC mittels alkalischer Alkylcarbonathydrolyse. Die Reaktionsansätze werden nach unterschiedlichen Zeiten durch Abtrennen des Niederschlags mittels Zentrifugation gestoppt. a) Die SEM-Aufnahme zeigt die Partikel, die bei einer Temperatur von 15°C bei einem Reaktionsumsatz von 41% erhalten werden. b) Entsprechend der fortschreitenden Alkylcarbonathydrolyse nimmt die Ausbeute zu. c) Der entsprechende Mittelwert des Partikeldurchmessers wird durch Auswertung von SEM-Aufnahmen erhalten. d) Die Verteilung der Partikeldurchmesser entspricht einer Gauß'schen Normalverteilung. Die Verteilungsbreite wird durch die Standardabweichung abgeschätzt.

Die beobachteten Brillouinpeaks konnten mit dem Partikeldurchmesser, bestimmt durch statistische Analyse von SEM-Aufnahmen, korreliert werden, womit die hier gewählte Vorgehensweise bekräftigt wird. Neben der Bildung von amorphem Calciumcarbonat tritt vor allem bei höheren Temperaturen Calcit als Nebenprodukt auf. Betrachtet man die Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktionszeit, so fällt der lineare Verlauf auf. Dieser Verlauf darf jedoch nicht überinterpretiert werden. Die Dichte von Calcit beträgt $2,75 \text{ g/cm}^3$ und ist um Faktor 1,4 größer als die von amorphem Calciumcarbonat mit $1,9 \text{ g/cm}^3$.¹¹ Für reines Partikelwachstum müsste sich die Ausbeute m proportional zu r^3 verhalten. Da jedoch ein Teil des gelieferten Carbonats durch Calcit verbraucht wird, dessen Wachstum mittels SEM nicht unmittelbar quantifiziert werden kann und es eine höhere Dichte als ACC aufweist, trägt dies möglicherweise zur Linearisierung der Zeitabhängigkeit der Ausbeute bei. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Radienverteilung, so kann aufgrund der Fluktuation der Radienverteilung kein Wachstumsgesetz aufgestellt werden, ebenso weist die Breite der Radienverteilung keinen Trend auf. In Abbildung 5.2 c) ist die Verteilungsbreite des Partikeldurchmessers, die durch die Standardabweichung abgeschätzt wird, abgebildet. Abgesehen von wenigen Ausreißern, wird tendenziell die Zunahme der Partikelgröße mit fortschreitendem Reaktionsumsatz beobachtet. Aus dem Vergleich der Durchmesser bei gleichem Reaktionsumsatz jedoch unterschiedlicher Reaktionstemperatur wird deutlich, dass der Durchmesser mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dieses Phänomen kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden: Die verstärkte Bildung von Calcit bei höheren Temperaturen führt zu einem erhöhten Verbrauch des freigesetzten Carbonats, wodurch die gebildeten Keime eine geringere Wachstumsrate aufweisen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der entstandene Calcit durch heterogene Keimbildung an Grenzflächen gebildet wird, da ansonsten die Bildung von ACC nicht beobachtet werden könnte. Der Einfluss durch Calcit ist zwar vorhanden, sollte jedoch nicht der dominierende Effekt sein.

Andererseits kann dieses Phänomen durch eine temperaturabhängige Keimzahl hervorgerufen werden: Bei gleichem Reaktionsumsatz kann eine geringere Zahl von Keimen zu größeren Partikeln heranwachsen. Durch folgende Beziehung kann aus der Ausbeute, unter Vernachlässigung des entstandenen Calcits, und aus dem Partikeldurchmessers eine Teilchenzahl berechnet werden:

$$N = \frac{V_{\text{ges}}}{V_{\text{Partikel}}} = \frac{\frac{m}{\rho}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \text{const} \cdot \frac{1}{r^3}. \quad (5-30)$$

Abbildung 5.2 d) zeigt die Abhängigkeit des Partikelradius von der Reaktionstemperatur bei einer konstanten Ausbeute von 41%.

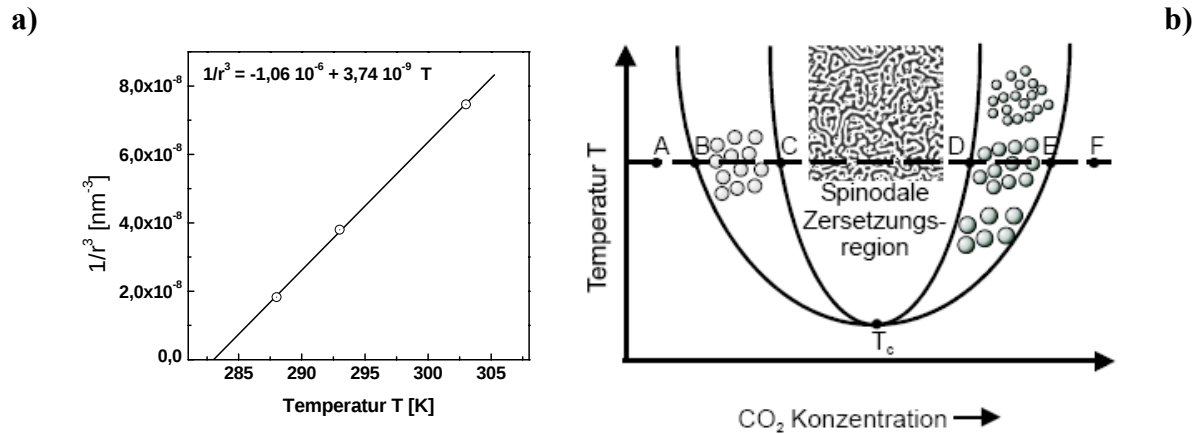


Abbildung 5.3 - Die Existenz einer kritischen Temperatur wird in der Abbildung a) durch die Auftragung von $1/r^3$ versus Temperatur bekräftigt. Die Abbildung b) zeigt den hypothetischen Verlauf der Calciumcarbonatbildung via binodaler flüssig-flüssig Entmischung.

Wird der Radius als Funktion von $f(r)=1/r^3$ gegen die Temperatur T aufgetragen, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (vgl. Abbildung 5.3 a)). Gemäß Gleichung (5-30) kann $f(r)$ als Teilchenzahl aufgefasst werden. Durch Extrapolation der Teilchenzahl auf Null wird eine Grenztemperatur erhalten, die im Sinne einer „unteren kritischen“ Temperatur interpretiert werden kann. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Partikelradius zu und die Teilchenzahl ab, bis die kritische Temperatur erreicht ist, bei der keine Partikelbildung mehr stattfindet. Die Existenz eines solchen kritischen Punktes würde mit der Theorie einhergehen, dass der Keimbildungsprozess im Sinne einer flüssig-flüssig Phasenseparation verstanden werden kann. Die Phasenseparation in einem solchen System kann via binodale oder spinodale Entmischung ablaufen. In Abbildung 5.3 b) ist der hypothetische Verlauf via flüssig-flüssig Separation des in situ generierten Calciumcarbonats dargestellt. Die freigesetzte CO_2 -Konzentration ist auf der Ordinate dargestellt. Zu Beginn der Reaktion befindet sich das System im Punkt A unter homogenen Bedingungen. Mit fortschreitender Alkylcarbonat-hydrolyse bewegt sich das System auf den Punkt B zu, der auf der Binodalen liegt. Zwischen den Punkten B und C befindet sich das System im metastabilen Zustand, in dem der Prozess der binodalen Entmischung erfolgt. Es findet eine Phasenseparation in eine carbonatarme Region (B-C) und eine reiche Region (D-E) statt. Die Regionen zwischen der Binodalen und Spinodalen sind durch Keimbildung und Wachstum von flüssigen Tropfen geprägt.

In einem überlagerten Gelbildungsprozess, in dem die Tropfen sukzessiv Wasser verlieren, entstehen schließlich feste Calciumcarbonatpartikel mit Wassereinlagerungen. Diese Partikel stehen nicht mehr im Gleichgewicht, können jedoch weiter wachsen. Im Bereich der Spinodale führt jede Konzentrationsschwankung zu einer spontanen Phasenseparation, in der sich die carbonatarmen und -reichen Zonen gegenseitig durchdringen. Die nachfolgenden

Prozesse können dann zu weniger definierten Partikeln führen. Damit die Keimbildung nicht in der metastabilen Zone stattfindet, muss für die spinodale Zersetzung eine entsprechend hohe Übersättigung aufgebaut werden. Im Kontext von Calciumcarbonat existiert nur eine wage Vermutung, dass mittels „Stopped-Flow“ Technik diese Bedingung erfüllt ist und die Bildung via spinodale Zersetzung verläuft.¹⁹ Untersuchungen an Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) und Dimethylquinacridon (rotes Farbpigment) liefern Hinweise für solch einen Mechanismus.²⁰ Im Bereich der Proteinkristallisation ist das Phänomen der flüssig-flüssig Separation nicht unbekannt.²¹ Unter bestimmten Bedingungen wird eine flüssig-flüssig Separation beobachtet, gefolgt von Kristallisation in den proteinreichen Tröpfchen.²² Mittels Monte-Carlo-Simulation kann gezeigt werden, dass die Bildung von Kristalliten über nichtgeordnete Aggregate verläuft, die erst oberhalb einer kritischen Größe kristallisieren.²³ Der Vergleich mit höhermolekularen Substanzen lässt einen flüssig-flüssig Separationsmechanismus plausibel erscheinen. Die stärkere Tendenz, niedermolekularer Stoffe Kristallite auszubilden, macht eine Isolierung und Charakterisierung der flüssigen Phase fast unmöglich. Im Fall des in situ generierten CaCO_3 ähneln die gebildeten Aggregate in ihrer Form koagulierenden Tropfen, womit die Hypothese der kurzzeitigen Präsenz einer flüssigen, carbonatreichen Phase bekräftigt wird. Ein Nachteil dieser extra situm („offline“) Methoden besteht darin, dass keine Aussage über den Zeitpunkt der Koaleszenz getroffen werden kann. Es kann sich um ein Artefakt handeln, das durch die Aufbereitung der Suspension mittels Zentrifugierung entstanden ist, oder eine Folge der Partikeleigenbewegung sein, bei der die Kollision mit anderen Partikeln zur Aggregation führt.

Die Übersättigung zum Zeitpunkt der Keimbildung kann näherungsweise aus dem Zeitpunkt der Partikelbildung und der bis dahin freigesetzten Carbonatmenge abgeschätzt werden. Mittels Nephelometrie lässt sich der Zeitpunkt der Partikelbildung bestimmen. Die Apparatur besteht aus einem Laser, dessen Strahl durch eine temperierte Messzelle geleitet wird. Hinter dieser Messzelle befindet sich im Strahlengang des Lasers eine Photozelle, die das eintreffende Licht in eine messbare, elektrische Spannung umwandelt. Durch die Partikelbildung wird das Laserlicht in der Messzelle gestreut und die Intensität des transmittierten Laserlichts nimmt ab. Infolge reduziert sich die von der Photozelle generierte Spannung; der Zeitbereich bis zum Spannungsabfall wird als Induktionsperiode betrachtet. Die Reaktionsreihe wird bei konstanter Dimethylcarbonat- und Calciumchloridkonzentration durchgeführt, wobei in Abhängigkeit der Basenkonzentration und der Temperatur unterschiedliche Induktionszeiten beobachtet werden.

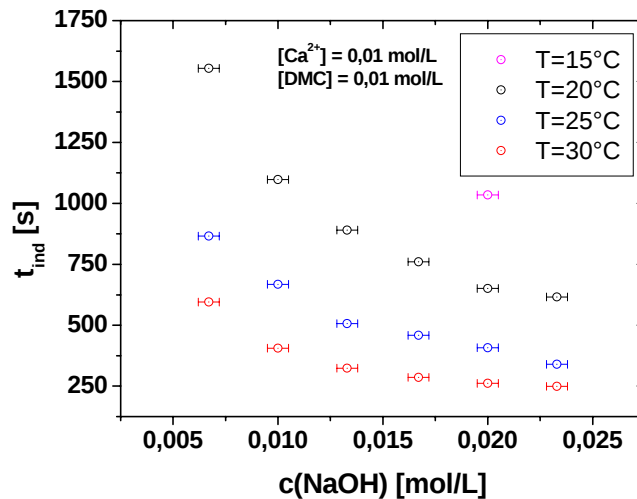


Abbildung 5.4 - Temperaturabhängige Nephelometrie-Messung mit variierender Basenkonzentration. Bei konstanter Calciumionen- und Dimethylcarbonatkonzentration wird der Beginn der Trübung bei variierender Basenkonzentration und unterschiedlicher Temperatur bestimmt.

Der Zeitpunkt der Trübung nimmt mit abnehmender Basenkonzentration und abnehmender Temperatur zu (vgl. Abbildung 5.4). Die Übersättigung berechnet sich gemäß Gleichung (2-12) aus dem Verhältnis des Ionenprodukts der Calciumionen- und Carbonationenaktivität zum Löslichkeitsprodukt von ACC. Bei der vorhandenen Ionenstärke kann ohne großen Fehler anstelle der Aktivität die Konzentration eingesetzt werden. Die Calciumionenkonzentration entspricht der Anfangskonzentration und die Carbonatkonzentration wird entsprechend dem Ausmaß der Alkylcarbonatdrolyse zum Trübungszeitpunkt berechnet (vgl. Kapitel 3). Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Abbildung 5.5 zeigt die Übersättigung aufgetragen gegen die Basenkonzentration, die mit zunehmender Hydrolysegeschwindigkeit des Alkylcarbonats abnimmt. Abgesehen von dem Ausreißer mit einer Basenkonzentration von 0,01 mol/L bei einer Reaktionstemperatur von 30°C, sinkt die Übersättigung mit zunehmender Hydrolysegeschwindigkeit. Eine ähnliche Tendenz zeigt sich bei konstanter Basenkonzentration mit abnehmender Reaktionstemperatur.

Tabelle 5.1- Übersättigung zum Zeitpunkt der Partikelbildung. Aus Trübungsmessungen ist die Dauer der Induktionsperiode t_{nuk} bekannt. Entsprechend den Parametern aus Kapitel 3 wird die Carbonatkonzentration berechnet und mit der eingesetzten Calciumionenkonzentration ergibt sich das Ionenprodukt IAP. Aus dem Verhältnis des Ionenprodukts zum temperaturabhängigen Löslichkeitsprodukt²⁴ von amorphem Calciumcarbonat berechnet sich die Übersättigung S gemäß Gleichung (2-12).

[NaOH] [mol/L]	Temperatur [K]	Induktionszeit t_{nuk} [s]	[CO ₃ ²⁻] [mol/L]	IAP =[Ca ²⁺][CO ₃ ²⁻] [mol ² /L ²]	S=IAP/K _s
0,02	303	262 ± 15	(2,7 ± 0,4) 10 ⁻⁴	(2,7 ± 0,5) 10 ⁻⁶	6 ± 1
0,02	298	408 ± 15	(3,5 ± 0,03) 10 ⁻⁴	(3,5 ± 0,5) 10 ⁻⁶	8 ± 1
0,02	293	651 ± 30	(4,7 ± 0,5) 10 ⁻⁴	(4,7 ± 0,7) 10 ⁻⁶	9 ± 1
0,02	288	1035 ± 30	(5,9 ± 0,4) 10 ⁻⁴	(5,9 ± 0,7) 10 ⁻⁶	11 ± 1
0,017	303	286 ± 15	(2,9 ± 0,4) 10 ⁻⁴	(2,9 ± 0,5) 10 ⁻⁶	7 ± 1
0,017	298	459 ± 15	(4,6 ± 0,4) 10 ⁻⁴	(4,6 ± 0,6) 10 ⁻⁶	10 ± 1
0,017	293	760 ± 30	(7,1 ± 0,6) 10 ⁻⁴	(7,1 ± 0,9) 10 ⁻⁶	14 ± 2
0,013	303	324 ± 15	(3,5 ± 0,5) 10 ⁻⁴	(3,5 ± 0,7) 10 ⁻⁶	8 ± 2
0,013	298	507 ± 30	(5,7 ± 0,9) 10 ⁻⁴	(5,7 ± 1,2) 10 ⁻⁶	12 ± 3
0,013	293	890 ± 30	(10,2 ± 0,07) 10 ⁻⁴	(10,0 ± 1,2) 10 ⁻⁶	21 ± 2
0,01	303	406 ± 15	(2,4 ± 0,04) 10 ⁻⁴	(2,4 ± 0,5) 10 ⁻⁶	5 ± 1
0,01	298	668 ± 30	(6,9 ± 0,09) 10 ⁻⁴	(6,9 ± 1,2) 10 ⁻⁶	15 ± 3
0,01	293	1098 ± 30	(11,9 ± 0,09) 10 ⁻⁴	(12,0 ± 1,3) 10 ⁻⁶	24 ± 3
0,007	303	595 ± 30	(7,2 ± 0,10) 10 ⁻⁴	(7,2 ± 1,4) 10 ⁻⁶	16 ± 3
0,007	298	866 ± 30	(9,8 ± 0,07) 10 ⁻⁴	(9,8 ± 1,2) 10 ⁻⁶	21 ± 3
0,007	293	1554 ± 30	(15,6 ± 0,04) 10 ⁻⁴	(16,0 ± 1,2) 10 ⁻⁶	32 ± 2

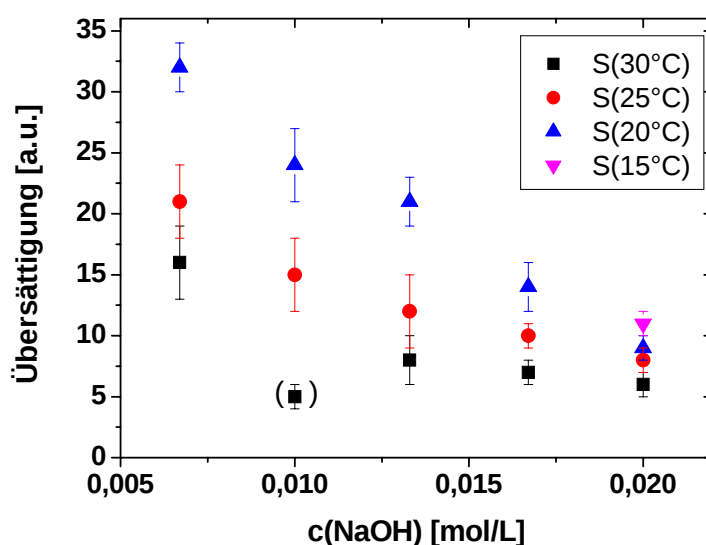


Abbildung 5.5 - Einfluss der Temperatur auf die Übersättigung in Abhängigkeit der Basenkonzentration. In Abhängigkeit der eingesetzten Basenkonzentration zu Beginn der Reaktion, die sich proportional zur Hydrolysegeschwindigkeit des DMC verhält, ist die in Tabelle 5.1 berechnete Übersättigung aufgetragen.

5.2.2 Streuexperimente zur Wachstumskinetik

Bessere Einblicke in die frühen Stadien des Wachstumsprozesses bieten Streuexperimente. Aufgrund der sensitiven Detektion mittels Photodioden können die Fällungsexperimente nicht direkt beobachtet werden, sondern bedürfen einer speziellen Adaption, da ansonsten die Partikelbildung eine zu große Streuintensität verursacht, die zur Zerstörung des Detektors führt. Eine geringere Streuintensität kann einerseits durch Reduzierung der Laserleistung erzielt werden, zum anderen kann die Menge an gebildetem Calciumcarbonat durch die Reaktionsparameter wie Temperatur und Basenkonzentration gesteuert und so die Streuintensität geregelt werden. Durch Letzteres können negative Effekte, wie Vielfachstreuung und Teilchenwechselwirkungen, die die Auswertung der Experimente erschweren, minimiert werden. Die Fällungsversuche ohne Polymerzusatz wurden bei niedrigerer Reaktionstemperatur mit zwei verschiedenen Basenkonzentrationen durchgeführt. Die Reaktionsdurchführung ist im experimentellen Teil beschrieben. Nach Zusammengeben beider Reaktionsgemische wird die Filtration dieser Lösung bei Raumtemperatur in einer Flowbox durchgeführt. Nach einer entsprechenden Zeit wird die Probe in die Lichtstreuanlage eingesetzt und auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht, jedoch bevor die Keimbildung begonnen hat.

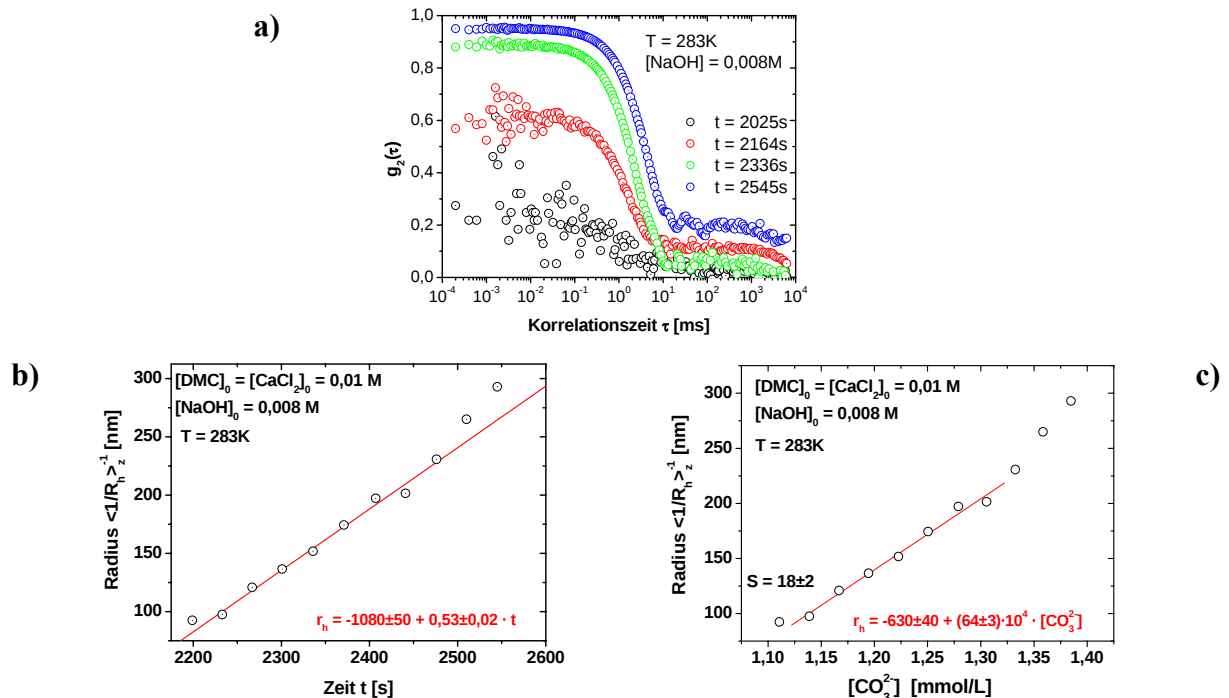


Abbildung 5.6 - Dynamische Lichtstreuung von in situ generierten CaCO_3 -Partikeln gestartet bei einer Basenkonzentration von 0,008 M. In der obigen Abbildung sind die Zeitautokorrelationsfunktionen der Intensität exemplarisch für verschiedene Reaktionsabschnitte dargestellt. Durch einen biexponentiellen Fit wird ein apparenter Diffusionskoeffizient bestimmt, aus dem sich der apparente Radius ergibt. Das Lichtstreuexperiment wird bei einem Winkel von 90° durchgeführt.

Zur Berechnung der freigesetzten Carbonatmenge wird der Temperaturunterschied zwischen Lichtstreuuanlage und Flowbox berücksichtigt, wobei der Zeitraum dieser Temperierung vernachlässigt wird. In Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 sind die Ergebnisse für in situ Messungen bei zwei verschiedenen Basenkonzentrationen dargestellt. Aufgrund der großen Streuintensität wurde die Korrelation der Intensitätsfluktuation nur bei einem Winkel von 90° durchgeführt. Die Abbildungen 5.6 a) und 5.7 a) zeigen die gemessenen Zeitautokorrelationsfunktionen der Intensität $g_2(\tau)$ nach verschiedenen Reaktionszeiten. Aus dem zeitlichen Verlauf der Basislinie wird deutlich, dass die Basislinie einer starken Fluktuation unterliegt, deren Ursache wahrscheinlich zu Beginn in einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis liegt und gegen Ende durch Bildung von Aggregaten verursacht wird.

Aufgrund der Basislinieninstabilität und der Tatsache, dass die Korrelationsfunktion einen annähernd monoexponentiellen Abfall zeigt, werden die Daten mit einer biexponentiellen Funktion angenähert. Entsprechend Gleichung (5-27) kann die durch den Reaktionsverlauf verursachte Polydispersität angenähert werden.

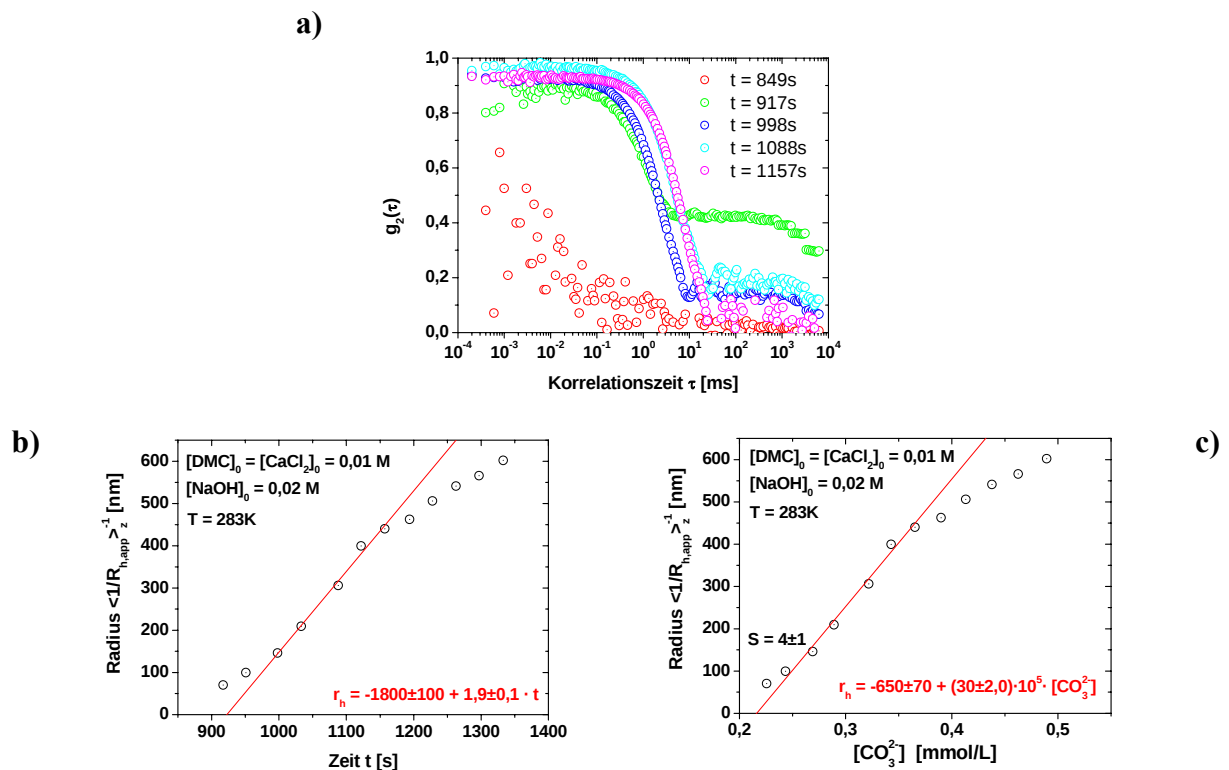


Abbildung 5.7 - Dynamische Lichtstreuung von in situ generierten CaCO_3 -Partikeln gestartet bei einer Basenkonzentration von 0,02 M. In Abbildung a) sind die Zeitautokorrelationsfunktionen der Intensität exemplarisch für verschiedene Reaktionsabschnitte dargestellt. Durch einen biexponentiellen Fit wird ein apparenter Diffusionskoeffizient bestimmt, aus dem sich der apparente Radius ergibt. Das Lichtstreuexperiment wird bei einem Winkel von 90° durchgeführt.

Die Auswertung der Daten erfolgt mit dem Programm Simplex.²⁵ Bevor der Verlauf von $g_1(\tau)$ biexponentiell angefitet werden kann, wird die Basislinie als Mittelwert für große Abklingzeiten bestimmt und von der gesamten Korrelationsfunktion abgezogen. Die Exponentialfunktion liefert zwei Diffusionskoeffizienten, aus denen unter Gewichtung der Vorfaktoren der z-gemittelte apparente Diffusionskoeffizient bestimmt wird:

$$g_1(t) = A_1 \cdot \exp(-tD_1q^2) + A_2 \cdot \exp(-tD_2q^2)$$

$$\langle D_z \rangle = \frac{A_1 D_1 + A_2 D_2}{A_1 + A_2} \quad (5-31)$$

Für die folgenden Auswertungen können wir nur den apparenten Diffusionskoeffizienten heranziehen, der bei einem Winkel von 90° gemessen wurde, da die Messung bei kleinerem Winkel aufgrund der starken Streuintensitätszunahme nicht durchgeführt werden konnte. Zur Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten wird die Fluktuation der Streuintensität über einen Zeitraum vom 30 s korreliert. Der zugehörige Zeitpunkt wird durch den Start der Messung fixiert. Gemäß den in Kapitel 3 gewonnenen kinetischen Parametern kann die Zeit in eine Carbonatkonzentration, die durch Hydrolyse von Dimethylcarbonat aufgebaut wird, umgewandelt werden. Die Unterscheidung zwischen freiem und als CaCO_3 bereits vorliegendem Carbonat kann aufgrund der fehlenden Information über die momentane Teilchenzahl nicht vollzogen werden. Vor allem bei der niedrigeren Basenkonzentration fällt die lineare Zunahme des Radius mit der Zeit bzw. mit der freigesetzten Carbonatkonzentration auf. Bei der höheren Basenkonzentration lässt sich ebenso ein Bereich mit linearem Verlauf finden, wenn der erste Wert bei $t = 917$ s verworfen wird, dessen Korrelationsfunktion durch Staub eine stark erhöhte Basislinie aufweist und $g_1(\tau)$ folglich schlecht angenähert werden kann.

Ballauff et al.⁹ konnten bei ähnlicher Calciumionenkonzentration zeigen, dass in der Keimbildungsphase Partikel mit einem Radius von 32 nm gebildet werden, die anschließend bei konstanter Teilchenzahl wachsen können. Aufgrund der mehr oder weniger breiten Verteilungsfunktion, die aus der Analyse der SEM-Ergebnisse hervorgeht, können wir auf einen ähnlichen Reaktionsverlauf schließen. Wir nehmen deshalb an, dass die beobachtete Zunahme des Partikelradius einen reinen Wachstumsprozess darstellt, der kaum vom Keimbildungsprozess überlagert wird. Die Steigung in der Auftragung des Radius gegen die freigesetzte Carbonatkonzentration verkörpert folglich eine Wachstumsrate. Jedoch handelt es sich dabei nur um einen hypothetischen Wert, da die Abnahme der Übersättigung infolge von Keimbildung und nachfolgendem Wachstumsprozess nicht bekannt ist. Zum Vergleich der einzelnen Experimente kann dieser Wert jedoch herangezogen werden, wobei zu beachten ist,

dass er auf einem apparenten Radius basiert. Wie zu erwarten, führt in Abbildung 5.7 bei gleicher Reaktionstemperatur die höhere Basenkonzentration zu einem schnelleren Partikelwachstum, das sich in der Auftragung des Radius gegen die Zeit bzw. der Carbonatkonzentration in einer Regressionsgeraden mit einer größeren Steigung zeigt.

In Analogie zu den Trübungsmessungen kann die Übersättigung zum Zeitpunkt der Keimbildung durch Extrapolation auf den Radius $r = 0$ abgeschätzt werden. Für die niedrige Basenkonzentration ergibt sich für die Übersättigung ein Wert von 18 ± 2 und für die höhere ein Wert von 4 ± 1 . Entsprechend der Wachstumsrate zeigt die Übersättigung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Trübungsmessungen eine deutliche Abhängigkeit von der Hydrolysegeschwindigkeit. Die Werte der Übersättigung fallen jedoch tendenziell niedriger aus als die aus der Trübungsmessung bei vergleichbarer Basenkonzentration erhaltenen Werte. In diesem Fall handelt sich um einen systematischen Fehler der Trübungsmessung, da die wachsenden Partikel erst ab einer gewissen Größe so streuen, dass die Intensität des Lasers in Transmission signifikant abgeschwächt wird. Hingegen vermag die Methode der dynamischen Lichtstreuung schon Partikel mit einem Radius von 5 nm und in ausreichend hoher Konzentration zu detektieren. Der durch die Lichtstreuung ermittelte Zeitpunkt ist näher am Zeitraum der Keimbildung gelegen, folglich ergibt sich durch den früheren Zeitpunkt eine niedrigere Carbonatkonzentration und somit eine kleinere Übersättigung.

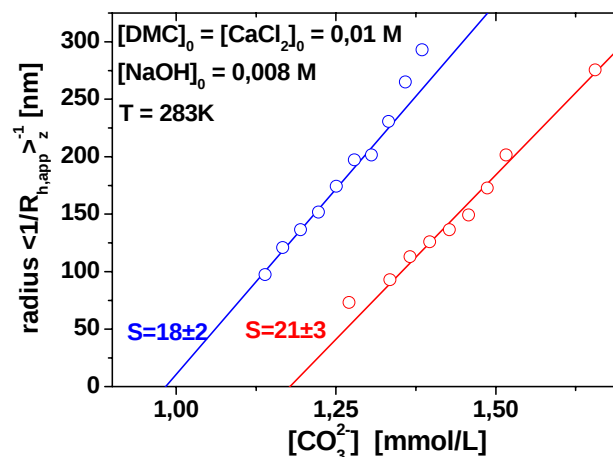


Abbildung 5.8 - Schwankung der Induktionsperiode. Die dynamische Lichtstreuung ist für die gleichen Eduktkonzentrationen zweimal durchgeführt worden. Durch Extrapolation auf den Radius null ergibt sich für die Carbonatkonzentration ein Wert, mit der sich die Übersättigung S zum Keimbildungszeitpunkt berechnen lässt. Die Abweichung der Übersättigungswerte, die sich aus den beiden Messreihen ergeben, liegt im Rahmen des Messfehlers.

Im Versuch mit geringerer Basenkonzentration wurde die Schwankung in der Induktionsperiode überprüft. In Abbildung 5.8 ist die geringe Diskrepanz durch die Auftragung des gemessenen Radius gegen die Carbonatkonzentration dargestellt. Beide Reaktionsverläufe sind durch einen linearen Bereich ausgezeichnet; die Steigungen stimmen im Rahmen des Messfehlers überein. Auf den ersten Blick unterscheidet sich die Induktionsperiode deutlich, obwohl ein ähnlicher Ansatz gewählt wurde. Wird aus der extrapolierten Carbonatkonzentration die Übersättigung ausgerechnet, bewegt sich die Abweichung jedoch im Rahmen des Messfehlers.

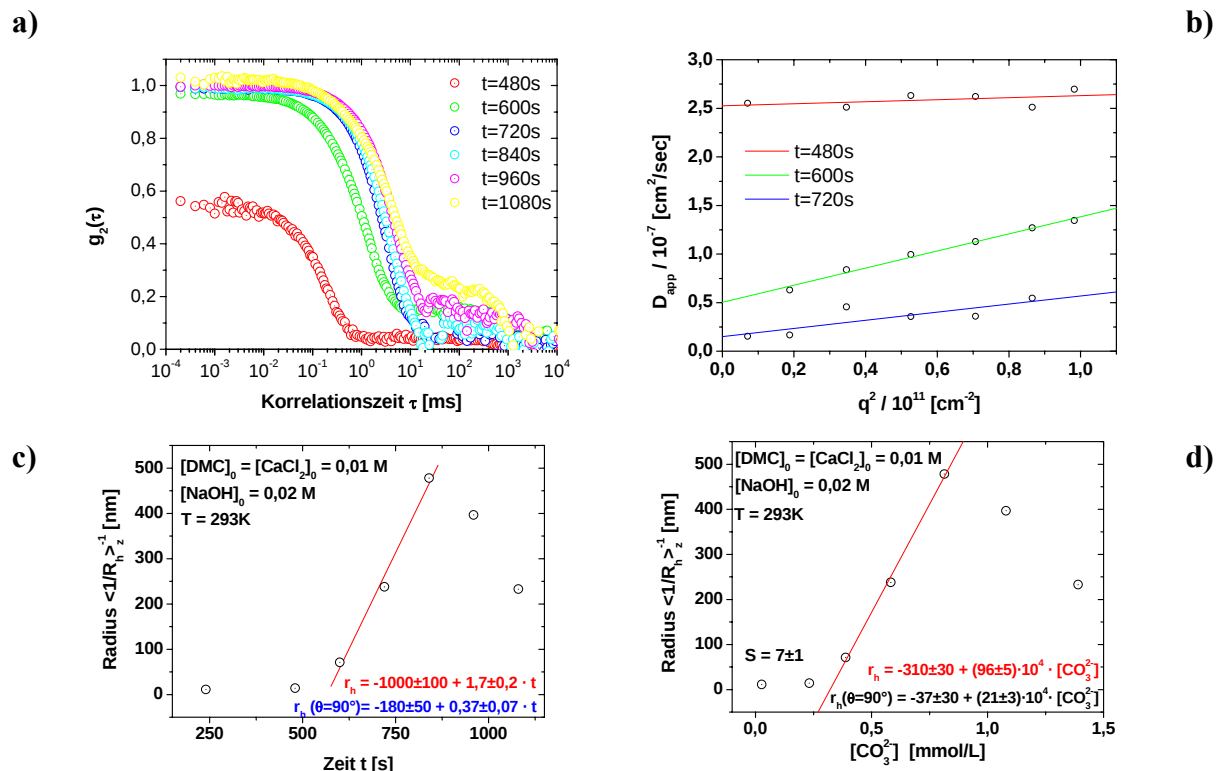


Abbildung 5.9 - DLS von CaCO_3 -Partikeln, die in situ erzeugt werden und deren Wachstum durch Verdünnung in einem Überschuss Methanol gestoppt wurde. Bei Abbildung a) sind Autokorrelationsfunktionen der einzelnen Proben bei einem Winkel von 50° dargestellt. b) Der Diffusionskoeffizient wird durch Extrapolation von q gegen 0 erhalten. In den Abbildungen c) und d) ist der hydrodynamische Radius in Abhängigkeit der Zeit bzw. der Konzentration dargestellt.

Um dennoch Information bezüglich des kinetischen Verlaufs bei höherer Temperatur zu erhalten, haben wir uns eines Tricks bedient, die Reaktion zu einem beliebigen Zeitpunkt in einem inerten Lösungsmittel zu stoppen. Dieses Lösungsmittel muss sich darin auszeichnen, dass die gebildeten CaCO_3 -Partikel nicht angegriffen werden und dass nicht umgesetztes Calciumchlorid darin löslich ist. Das Lösungsmittel Methanol bietet diese Eigenschaften: Das Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 und die Dissoziation der Carbonsäure wird erniedrigt und die

Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid erhöht.^{26,27} Aufgrund der hohen Löslichkeit von Calciumchlorid in Methanol (28,7 g/100 g MeOH bei 21,7°C)²⁸ kann es nicht zur Fällung des Salzes durch die Änderung des Lösungsmittels kommen. Die Messreihe wird analog der Standardfällungsprozedur für ACC bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt (siehe Kapitel 8.2.4). In gewissen Zeitabständen werden 0,05 ml aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in 3 ml Methanollösung verdünnt. Zuvor ist dieses Methanol dreimal filtriert und anschließend in eine gereinigte Lichtstreuküvette überführt worden. Die dynamische Lichtstreuung wird bei verschiedenen Winkeln durchgeführt, wobei die Intensitätsfluktuation über einen Zeitraum von 4 min korreliert wird. Bei den Proben, die gegen Versuchsende erhalten werden, muss gegebenenfalls die Laserintensität mit Hilfe eines Graufilters reduziert werden. In Abbildung 5.9 a) sind die bei einem Winkel von 50° gemessenen Korrelationsfunktionen dargestellt. Durch größere Aggregate wird eine Fluktuation in der Basislinie beobachtet, weshalb statische Lichtstreuung dieser Probe als nicht sinnvoll erscheint. Im zeitlichen Verlauf des Radius wird nach einer Zeit von ~500 s eine deutliche Zunahme des Partikelradius beobachtet. Für die weiteren Betrachtungen werden die Ergebnisse der beiden letzten Proben vernachlässigt, weil die Abnahme des Radius wahrscheinlich durch Partikelsedimentation hervorgerufen wird. Durch Extrapolation der apparenten Diffusionskoeffizienten auf $q = 0$ wird der Teilchendiffusionskoeffizient D_0 erhalten, aus dem sich nach Gleichung (5-29) der hydrodynamische Radius berechnet (vgl. Abbildung 5.9 b)). In Analogie zu den bisherigen Messungen bei niedrigerer Temperatur kann man einen linearen Zuwachs des Radius mit der Zeit annehmen. Die Teilchen mit einem Radius unter 15 nm sind möglicherweise ein Artefakt der Verdünnungsmethode, das auf die Bildung von Calciumhydroxid zurückzuführen ist (siehe Abbildung 5.9 c)). Infolge der zu Beginn hohen Hydroxidionen und Calciumionenkonzentration, kann es durch Verdünnung der Reaktionslösung zur Calciumhydroxidbildung kommen. Mit fortlaufender Reaktion nimmt die Hydroxidionenkonzentration ab, so dass nach einsetzender Partikelbildung dieser Prozess beim Verdünnen in Methanol keine Rolle mehr spielt.

Der Vergleich der Wachstumsraten, basierend auf den apparenten Radien ermittelt bei $\theta = 90^\circ$, weist eine Abnahme der Rate mit zunehmender Temperatur auf. In Bezug auf die freigesetzte Carbonatkonzentration kann der Radius bei niedrigerer Temperatur schneller wachsen als bei höherer. Folglich verhält sich die Keimdichte proportional der Temperatur. Ähnlich Schlussfolgerungen haben sich aus den Fällungsexperimenten bei konstantem Umsatz ergeben und bekräftigen diesen Zusammenhang. Durch Extrapolation des linearen Zusammenhangs in der Auftragung Radius gegen Carbonatkonzentration wird die

Übersättigung auf $S = 7 \pm 1$ abgeschätzt (vgl. Abbildung 5.9 b)). Der Vergleich mit derselben in situ gemessenen Probe bei 283 K zeigt eine Abweichung vom generellen Trend, dass die Übersättigung mit zunehmender Temperatur abnimmt. Diese Abweichung darf jedoch nicht zu stark gewichtet werden, zumal der Wert bei 283 K nur auf einem apparenten Radius basiert, hingegen der Wert bei 293 K exakt bestimmt worden ist. Des Weiteren ist anzunehmen, dass der Fehler in der Übersättigung bei größerer Hydrolysegeschwindigkeit höher ausfallen wird, als der Wert, der sich aus der statistischen Abweichung der Regressionsgeraden berechnet. Unter Berücksichtigung dieser Umstände weisen beide Messungen einen ähnlichen Wert auf, der nicht im Widerspruch mit den Ergebnissen der Trübungsmessung steht. Eine eindeutige Aussage über den Temperatureffekt kann jedoch nicht getroffen werden.

Eine weitere Ursache für das Absinken des Partikelradius kann der Formfaktor liefern, der für 290 nm große Partikel entsprechend der Abbildung 5.10 mit zunehmendem Streuvektor q abfällt. In einem Lichtstreuexperiment kann der Abfall der Streuintensität demonstriert werden. Zu diesem Zweck werden 0,05 ml der Reaktionslösung in 5 ml MeOH verdünnt und die Streuintensität in Abhängigkeit des Streuwinkels aufgenommen. Gemäß Gleichung (5-10) ergibt sich das Rayleigh-Verhältnis $R(\theta)$ unter Einbeziehung der Streuintensität von Toluol. Entsprechend dem Formfaktor, der ausgehend vom gemessenen hydrodynamischen Radius berechnet worden ist, wird ein ähnlicher Abfall des Rayleigh-Verhältnisses beobachtet. Folglich liegen die Partikel in einer relativ engen Verteilung vor. Der in Abbildung 5.9 b) beobachtete zeitliche Abfall des Partikelradius kann somit neben Sedimentation auch durch ein Formfaktorminimum verursacht werden.

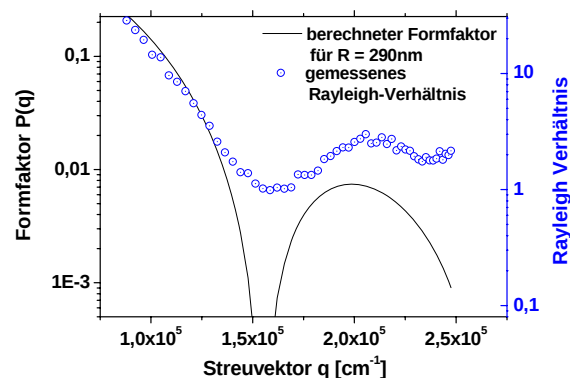


Abbildung 5.10 - Statische Lichtstreuung einer nach 15 min in MeOH gestoppten Probe, mit einem apparenten Radius der Teilchen von 304 nm ($\theta=40^\circ$). Der Abfall des Formfaktors wurde mittels Gleichung (5-15) berechnet, wobei im Hinblick auf die Lage des ersten Minimums für $R = 290$ nm ein optimaler Wert gefunden wird. Der Verlauf entspricht annähernd dem beobachteten Intensitätsabfall in Abhängigkeit des Streuvektors q .

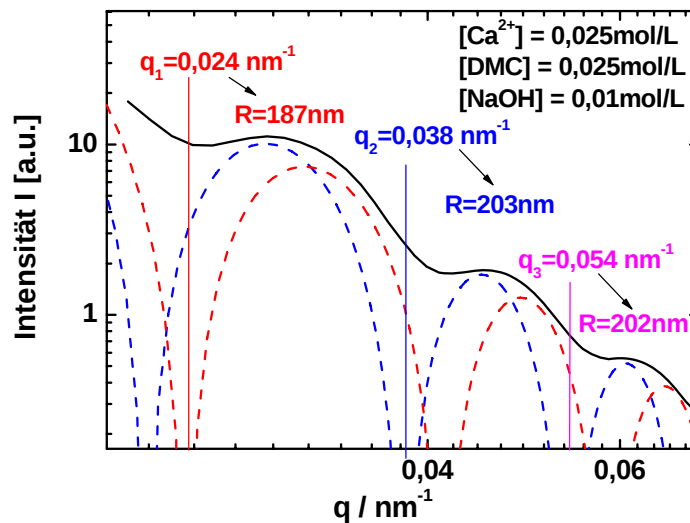


Abbildung 5.11 - Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) an einer in situ erzeugten Probe nach etwa 12 min Reaktionszeit. Der Lage der Minima entsprechend kann ein geometrischer Radius berechnet werden. Für die Radien mit einem Wert von 187 nm und 203 nm ist der theoretische Verlauf mittels Gleichung (5-20) unter Vernachlässigung des Strukturfaktors und Adaption des Kontrastfaktors dargestellt.

Ebenso werden bei einem Röntgenkleinwinkelstreuexperiment Formfaktorminima beobachtet, das bei einer 2,5fach höheren Calciumionen- und Dimethylcarbonatkonzentration durchgeführt wurde. Die Minima sind jedoch nicht so ausgeprägt, wie es von engverteilten, monodispersen Proben zu erwarten ist (vgl. Abbildung 5.11). Mit Hilfe von Gleichung (5-20) kann der theoretische Intensitätsverlauf für die ermittelten Partikelradien berechnet werden. Der Strukturfaktor wird vernachlässigt und der Kontrastfaktor so variiert, dass die Maxima der Intensitätsfunktion annähernd dem tatsächlich beobachteten Verlauf entsprechen. Mit zunehmender Reaktionszeit wird eine Verschiebung Richtung größerer q -Werte beobachtet, die man mit einer Abnahme des Partikelradius interpretiert. Auch in diesem Fall kann dieser Effekt mit der Sedimentation größerer Partikel interpretiert werden. Auflösungsprozesse sind zwar denkbar, würden jedoch entsprechend der Ostwaldreifung auf Kosten kleinerer Partikel ablaufen.²⁹ Aus der Lage der Minima kann mit den lokalen Minima der Funktion aus Gleichung (5-15) ein geometrischer Radius berechnet werden. Der Radius mit ca. 200 nm liegt etwa in dem Bereich, in dem Ballauff mittels „Stopped-Flow“ Technik bei einer niedrigeren Calciumionenkonzentration engverteilte Partikel erhalten hat, bei einer höheren wird eine polydisperse Probe erhalten, in der keine Formfaktorminima auftreten.^{9,11} Aufgrund

der schlechten Reproduzierbarkeit und der immer auftretenden Bildung von Calcit, konnte die Streukurve zum Zeitpunkt der Keimbildung nicht aufgenommen werden. Dieses Experiment bestätigt jedoch die relativ engen Partikelverteilungsfunktionen, die mittels SEM bei niedrigerer Calciumionen- und DMC-Konzentration erhalten wurden.

Zusammenfassend lässt sich über die Fällung von Calciumcarbonat sagen, dass sich die Übersättigung und die Partikelgröße durch die Reaktionstemperatur und die Basenkonzentration, ergo die Hydrolysegeschwindigkeit, steuern lassen. In Trübungsmessungen sowie in Streuexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Übersättigung mit zunehmender Basenkonzentration abnimmt und die Wachstumsrate mit zunehmender Temperatur abnimmt. Ähnliche Beobachtungen sind bei Fällungsexperimenten mit konstantem Reaktionsumsatz gemacht worden. Die relativ enge Partikelverteilung lässt darauf schließen, dass die Partikel in einem Keimbildungsprozess gebildet werden und anschließend wachsen können. Die Streuexperimente weisen dennoch eine Instabilität in der Basislinie auf, die durch größere Aggregate hervorgerufen wird. In Methanol können die gebildeten Aggregate nach einiger Zeit sedimentieren und die Streuung wird alleine durch die verbleibenden sphärischen Partikeln verursacht. Ziel des nächsten Abschnittes ist es, die Aggregation der Partikel gezielt durch oberflächenaktive Substanzen zu reduzieren. In allen Streuexperimenten wird ein Bereich beobachtet, in dem der Radius mit der Zeit linear anwächst. Anhand dieses Verlaufes können Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus gezogen werden. Im Hinblick auf die Ergebnisse der temperaturabhängigen Fällung ist in diesem Kapitel bereits ein flüssig-flüssig Phasenseparationsmechanismus postuliert worden. Inwieweit dieser Mechanismus mit dem hier beobachteten zeitlichen Radienverlauf einhergeht, wird zusammen mit den kommenden Ergebnissen der polymerkontrollierten Fällung im übernächsten Abschnitt thematisiert.

5.3 CaCO_3 -Fällung mit Polymerzusätzen

Durch die Verwendung von Polymeren als Additive kann gezielt die entstehende Phase und die Morphologie beeinflusst werden (siehe Kapitel 4.4). Phosphatierte Polymere bewirken die bevorzugte Entstehung von Vaterit.³⁰ Durch den Einsatz von PEO-b-PMAA kann gezielt die Morphologie von Calcit kontrolliert werden.^{31,32} Die Wirkung dieser Polymere ist bereits im vorherigen Kapitel besprochen worden. Im Zusammenhang mit der hier neu entwickelten Fällungstechnik führen die doppelhydrophilen Blockcopolymere auf Basis von PEO-PMAA zur Bildung von kleineren Partikeln, die eine geringere Tendenz zur Sedimentation aufweisen.

In den bisher erfolgten Lichtstreuexperimenten führte die Partikelaggregation zur Instabilität in der Basislinie. Durch die Gegenwart von doppelhydrophilen Blockcopolymeren soll in folgenden Experimenten versucht werden, die Aggregation zu unterbinden und die möglichen Einflüsse des funktionalisierten Polymers auf den Reaktionsverlauf näher zu untersuchen. Zur Anwendung kommen die bereits bekannten PEO-PMAA-Blockcopolymere mit einer gleichen PMAA-Blocklänge und einer variierenden PEO-Block. (vgl. Struktur in Abbildung 4.26).

5.3.1 Stabilisierung mittels PEO₆₈PMAA₈

Das vorliegende Blockcopolymer (Firma Goldschmidt AG, Essen) ist dialysiert worden, wodurch braune, unlösliche Rückstände entfernt wurden, und wird als solches eingesetzt. Die Reaktionslösungen werden entsprechend der in Kapitel 8.2 beschriebenen Fällungsvorschrift für ACC vorgenommen, wobei zunächst Polymer und Calciumchlorid vorgelegt werden. Bevor die Zugabe des Dimethylcarbonats erfolgt, wird der pH-Wert der Polymer-Calciumchloridlösung durch Zugabe von Base auf pH-Wert 7 eingestellt, um einheitliche Startbedingungen zu erreichen. Bei der Reaktionsführung wird entsprechend den Lichtstreuexperimenten ohne Polymerzusatz verfahren.

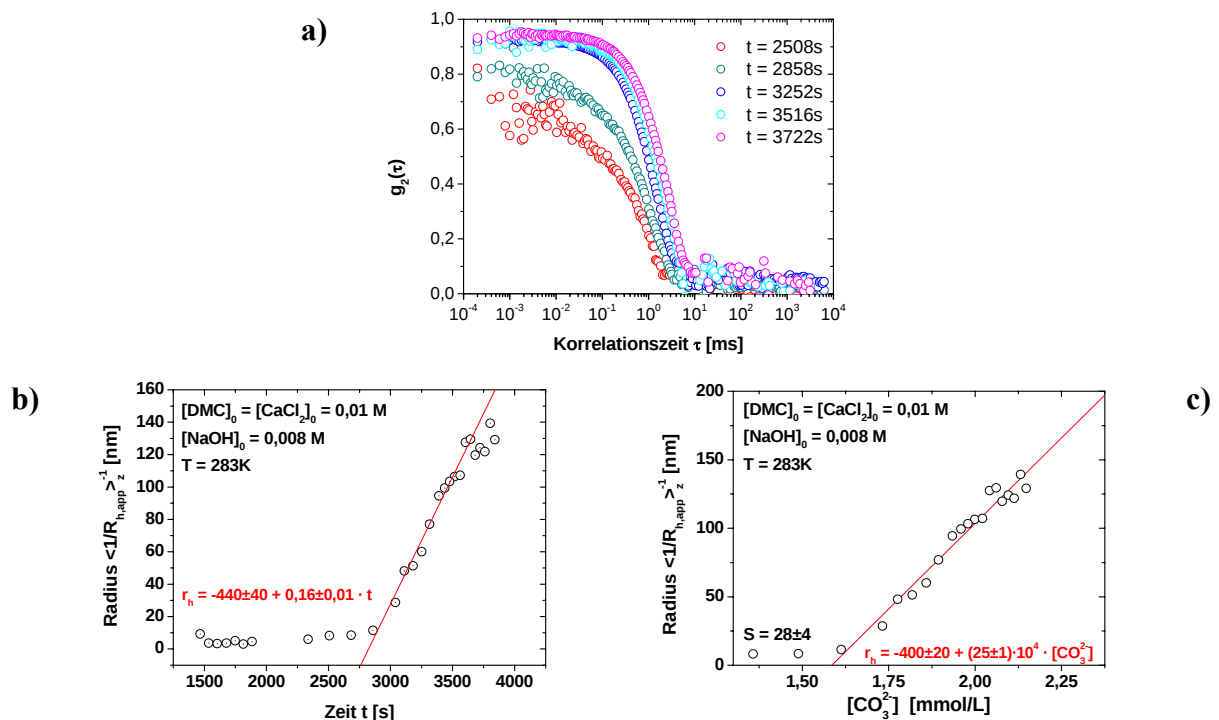


Abbildung 5.12 - Dynamische Lichtstreuung von in situ generierter Suspension von CaCO_3 -Partikeln gestartet mit einer Basenkonzentration von 0,008 M in Gegenwart des Blockcopolymeren PEO₆₈-PMAA₈. Das Streulicht wird bei einem Winkel von 90° detektiert. Die Badtemperatur beträgt 283 K. In der Abbildung a) sind die Intensitätsautokorrelationsfunktionen exemplarisch für verschiedene Reaktionsabschnitte dargestellt. In der Abbildung b) wird die Änderung des Radius in Abhängigkeit der Zeit und in c) in Abhängigkeit der generierten Carbonatkonzentration gezeigt.

In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung bei einer Temperatur von 283 K dargestellt. Im Gegensatz zu den Versuchen ohne Polymerzusatz steigt die Streuintensität weniger stark an, so dass im diesem Fall die Fluktuation der Streuintensität bei geringerem Winkel verfolgt werden kann. Entsprechend Gleichung (5-20) tragen größere Partikel, deren Strukturfaktor bei einem Streuwinkel von 90° bereits gegen Null konvergiert, noch zur Streuintensität bei. Der Vergleich der Autokorrelationsfunktionen mit den in Abbildung 5.6 a) gezeigten Daten ergibt eine deutlich stabilere Basislinie, die auf die Wirkung des Polymers als sterischer Stabilisator zurückzuführen ist. In Abbildung 5.12 b) und c) ist der Verlauf des apparenten Radius in Abhängigkeit der Zeit bzw. der freigesetzten Carbonatkonzentration dargestellt. Im Unterschied zu den bisherigen Streuexperimenten wird gleich zu Beginn der Reaktion ein schneller diffusiver Prozess beobachtet, der auf eine Polymeraggregation mit Calciumionen schließen lässt. Der Beginn der Partikelbildung geht mit einem linearen Anstieg des Radius über die Zeit einher. Der Vergleich der Übersättigungen, die sich aus der auf r gleich Null extrapolierten Carbonatkonzentration mit der Anfangskonzentration der Calciumionen berechnet, deutet jedoch auf einen polymer-induzierten Effekt hin. Durch Komplexierung freier Calciumionen durch Carbonsäuregruppen stehen diese nicht zur Bildung von Keimen des Calciumcarbonats zur Verfügung. Folglich reduziert sich die effektive Ionenstärke. Durch eine einfache stöchiometrische Abschätzung, die die Komplexierung zweier Carboxylgruppen mit einem Calciumion beinhaltet, wird bei einer Polymerkonzentration von 1 g/L die Übersättigung um drei Einheiten nach unten korrigiert. Die restliche Abweichung lässt sich wahrscheinlich auf Schwankungen experimenteller Parameter zurückführen. So ergab die Wiederholung des Experiments, bei der die Probe 3,5 min später im Toluolbad temperiert wurde, nur noch eine Übersättigung von 21 ± 3 , obwohl diese Modifikation der Startbedingung in der Kinetikberechnung berücksichtigt wurde (siehe Abbildung 5.13 a)). Da jedoch PEO-b-PMAA nur als Kristallmodifizierer und nicht als Keimbildungsinhibierer bekannt sind, dürfte der Verzögerungseffekt nur durch Calciumionenkomplexierung zustande kommen. Folglich weist die erste Messung eine zu große Abweichung auf, die auf Ungenauigkeiten der Reaktionsparameter zurückzuführen sind, wie z.B. den pH-Wert der Polymerlösung. Trotz Divergenz beider Messungen bezüglich der Übersättigung liegt die Wachstumsrate in einem ähnlichen Bereich und ist deutlich kleiner als die ohne Polymerzusatz (vgl. Abbildung 5.8 mit Abbildung 5.12).

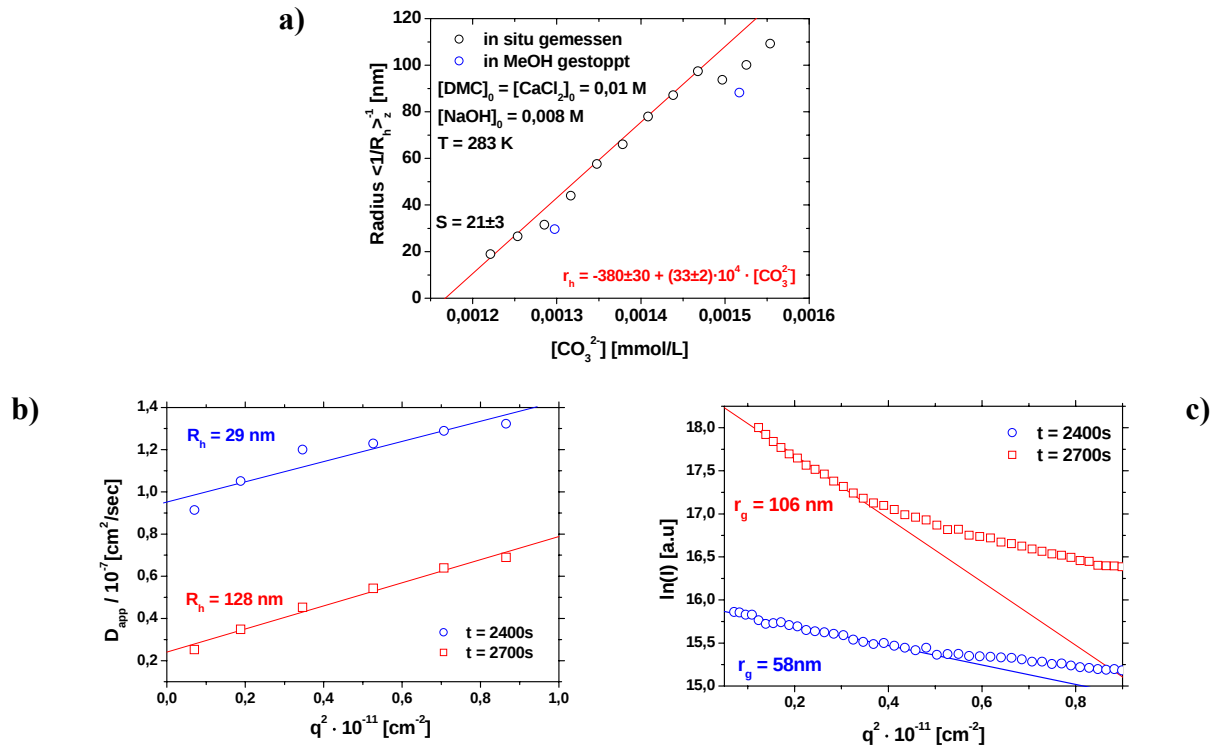


Abbildung 5.13 - a) Dynamische Lichtstreuung von in situ generierter Suspension von CaCO_3 -Partikeln gestartet mit einer Basenkonzentration von 0,008 M in Gegenwart des Blockcopolymers $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$. b) dynamische und c) statische Lichtstreuung an zwei in Methanol gestoppten Proben nach einer Reaktionszeit von $t = 2400 \text{ s}$ bzw. $t = 2700 \text{ s}$.

Zusätzlich zur Versuchswiederholung wurden zu verschiedenen Zeiten zwei Proben in Methanol verdünnt und anschließend dynamisch und statisch vermessen. In der Abbildung 5.13 a) sind die apparenten Radien zum Vergleich mit den in situ beobachteten Radienverläufen dargestellt. Die Abweichungen der Radien sind geringfügig, so dass Aggregationsphänomene infolge der Änderung des Lösungsmittels ausgeschlossen werden können. Es ist davon auszugehen, dass die in Methanol verdünnten Proben den Zustand des wässrigen Systems zum Zeitpunkt der Probenentnahme reflektierten. Durch eine winkelabhängige Messung wird durch Extrapolation auf den Streuwinkel Null der reale hydrodynamische Radius bestimmt. Die Messung der absoluten Streuintensität liefert den Trägheitsradius R_g . Entsprechend Gleichung (5-17) besteht ein fester Zusammenhang zwischen dem hydrodynamischen Radius und dem Trägheitsradius einer kompakten Kugel. Abweichungen von diesem Verhältnis deuten auf eine andere Partikelform hin. Das Verhältnis der später entnommenen Probe entspricht etwa dem einer Kugel, was mit dem linearen Verhalten in Guinier-Auftragung übereinstimmt. Die erste Probe weist im Vergleich zum hydrodynamischen Radius einen größeren Trägheitsradius auf, was für eine poröse Struktur spricht. Bei dieser Struktur kann es sich um Aggregate handeln.

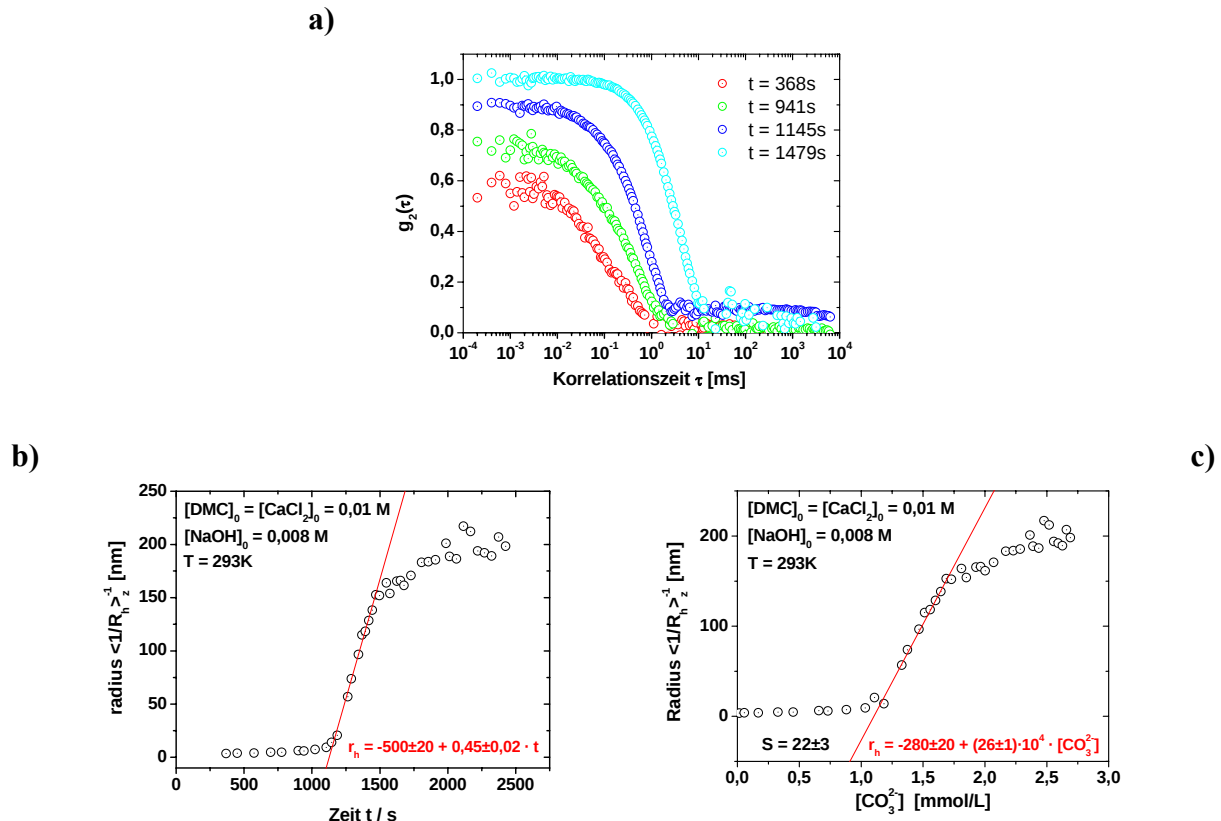


Abbildung 5.14 - Dynamische Lichtstreuung von in situ generierter Suspension von CaCO_3 -Partikeln gestartet mit einer Basenkonzentration von 0,008 M in Gegenwart des Blockcopolymers $\text{PEO}_{68}\text{-PMAA}_8$. In der Abbildung a) sind die Intensitätsautokorrelationsfunktionen exemplarisch für verschiedene Reaktionsabschnitte dargestellt. Durch einen biexponentiellen Fit wird ein apparenter Diffusionskoeffizient bestimmt, aus dem sich der apparente Radius ergibt. Das Lichtstreuexperiment wird bei einem Winkel von 50° und einer Temperatur von 293 K durchgeführt. Die Abbildungen b) und c) zeigen die Änderung des Radius in Abhängigkeit der Zeit bzw. der generierten Carbonatkonzentration.

In Abbildung 5.14 ist der gleiche Ansatz bei 20°C durchgeführt worden. Aufgrund der höheren Hydrolysegeschwindigkeit setzt die Partikelbildung wesentlich früher ein. Entsprechend den Ergebnissen der Trübungsmessung findet die Keimbildung bei einer niedrigeren Übersättigung statt. Der zeitliche Verlauf des Radius entspricht einer sigmoidalen Funktion, die sich im Bereich der Keimbildung und des anschließenden Partikelwachstums linear annähern lässt. Die Wachstumsrate liegt deutlich unter den Raten, die bei Fällungen ohne Polymerzusatz erreicht werden. Dies kann genauso wie die Stabilität der Basislinie der Autokorrelationsfunktion auf die Wirkung des doppelhydrophilen Blockcopolymers zurückgeführt werden. Die anschließende Abnahme der Wachstumsrate kann bei einem Radius von 150 nm nicht durch den Formfaktor begründet werden. Ebenso kann ein Sedimentationseffekt, der das Absinken großer Partikel bewirkt, ausgeschlossen werden, da

dies zu einer negativen Wachstumsrate führt. Folglich muss sich an dieser Stelle der Wachstumsmechanismus der Partikel ändern. Diese Änderung könnte darauf zurückzuführen sein, dass zuvor, infolge des fortschreitenden Partikelwachstums, ein Großteil des freigesetzten Carbonats verbraucht ist und folglich die Wachstumsrate durch die Hydrolysegeschwindigkeit des noch vorhandenen Dimethylcarbonats dominiert wird. Die Übersättigung ist wahrscheinlich so stark abgesunken, dass keine neue Keimbildung einsetzen kann, die im Gegensatz zum Wachstum einer gewissen Übersättigung bedarf.

Zur Verfolgung des Trägheitsradius in Abhängigkeit der Zeit wird das letzte Experiment in einer Vielwinkellichtstreuanlage wiederholt. An dieser Anlage messen 18 Dioden zeitgleich an verschiedenen Winkelpositionen die Streuintensität, die entsprechend Gleichung (5-10) mit der Streuintensität des Lösungsmittels und der von Toluol korrigiert wird. Kommt die Streuung ausschließlich durch kleine Kugeln zustande, so kann die Auswertung entsprechend der Guinier-Auftragung vorgenommen werden. Im vorliegenden Fall durchläuft die Streuintensität ein Minimum, das mit zunehmender Zeit zu großen q -Werten wandert.

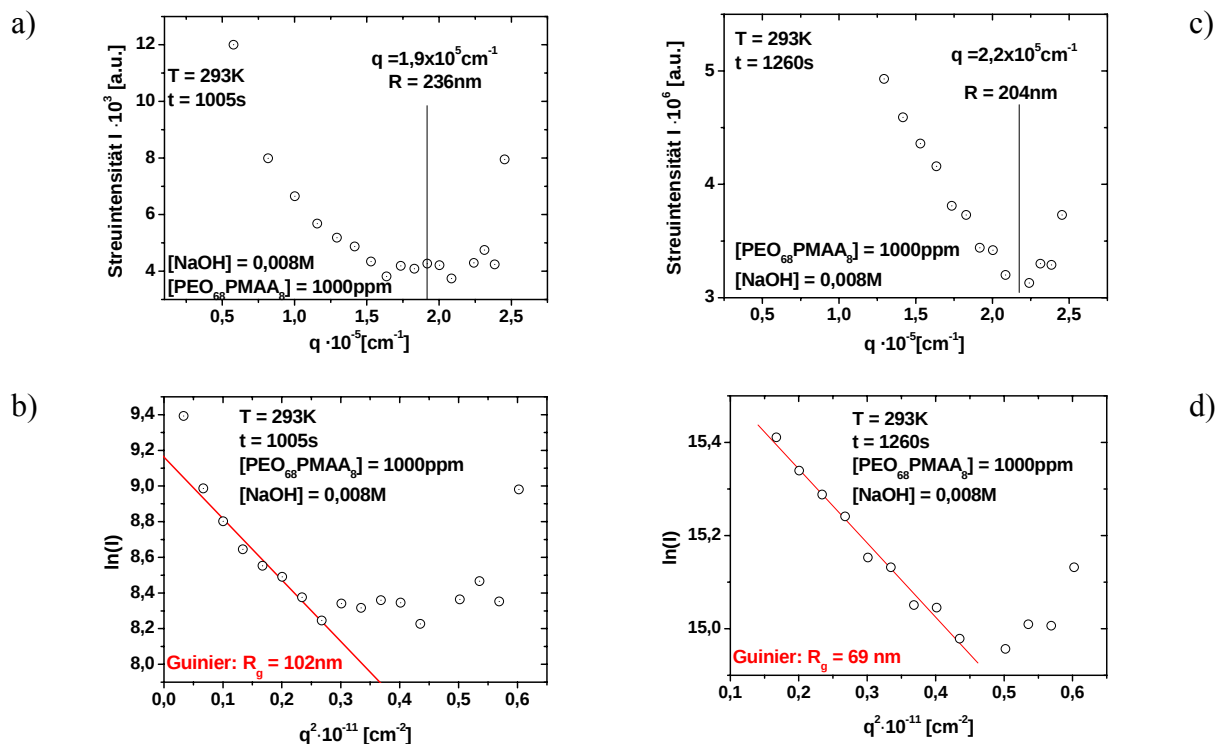


Abbildung 5.15 - Vielwinkellichtstreuung bei ACC-Bildung in Gegenwart von $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$. In den Graphen a) und c) ist die Streuintensität gegen den Streuvektor aufgetragen, wobei die Funktion ein Minimum durchläuft. In Abhängigkeit der Zeit bewegt sich das Minimum in Richtung größerer q -Werte. Für ein Formfaktor Minimum ergibt sich der jeweils angegebene Radius. In den Graphen b) und d) sind die Partikelradien aus der Anfangssteigung in einem Guinier-Auftrag abgeschätzt worden.

Die Auswertung des Trägheitsradius erscheint fragwürdig und liefert, wie der Vergleich von Abbildung 5.15 b) mit d) zeigt, einen abnehmenden Radius mit zunehmender Reaktionszeit. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung, aus denen ein kontinuierliches Partikelwachstum hervorgeht. Nach Gleichung (5-20) kann ein solches Phänomen durch ein zeitabhängiges Formfaktorminimum oder durch ein Strukturfaktorminimum verursacht werden. Im Fall eines Formfaktorminimums liegt eine enge Verteilung von Kugeln mit einem geometrischen Radius R vor, der sich aus der Lage des ersten lokalen Minimums der Strukturfaktorgleichung für ein gegebenes q_{min} berechnen lässt. Somit ergibt sich aus den Auftragungen in Abbildung 5.15 a) und c) für zwei unterschiedliche Zeiten ein Radius, der mit der Reaktionszeit abnimmt. Dies stimmt aber nicht mit den sonstigen Daten überein. Die Fakten sprechen somit für ein Strukturfaktorminimum, das durch Partikel-Partikel-Wechselwirkung verursacht wird. Mit diesem Hintergrund können die Ergebnisse der statischen und dynamischen Lichtstreuung aus Abbildung 5.13 gedeutet werden. Zu Beginn der Reaktion können die wachsenden Keime, die durch adsorbierte Polymere solubilisiert sind, miteinander wechselwirken, wodurch im Vergleich zu R_h ein größerer Trägheitsradius R_g resultiert. Mit zunehmender Partikelgröße nimmt die Besetzungsdichte des Polymers auf den Partikeln ab und somit auch die Partikelwechselwirkung, so dass die Streuung mehr durch den Formfaktor geprägt wird.

Die zu Beginn auftretende Partikelwechselwirkung lässt sich durch Zugabe von Salz unterbinden. Unabhängig von der Partikelgröße unterbleibt die Ausbildung eines Maximums und der Trägheitsradius kann mittels Guinier-Auftragung bestimmt werden (vgl. Abbildung 5.16 a)). Die Erhöhung der Ionenstärke zeigt sich einerseits in einer Übersättigung und andererseits in einer kleineren Partikelzahl. Die geringere Partikelzahl ist in Abbildung 5.16 b) angedeutet: Ohne Salzzusatz führt eine ausreichende Anzahl großer Partikel zur Trübung, hingegen führt der Ansatz mit Salzzusatz im gesamten Reaktionsverlauf nicht zur optischen Trübung der Lösung. Unabhängig von der Reaktionstemperatur wird ab der gleichen Carbonatkonzentration ein ähnliches Partikelwachstum beobachtet (siehe Abbildung 5.16 c). Die Berechnung der Übersättigung mittels der Konzentration führt bei dieser hohen Ionenkonzentration zu einer zu großen Abweichung. Zu diesem Zweck müsste die Berechnung über die Ionenaktivitäten erfolgen, die jedoch nicht bekannt sind. Unter gleichen Bedingungen wie bei der Vielwinkellichtstreuung wurden dynamische Messungen bei einem festen Winkel durchgeführt. In der Abbildung 5.16 d) sind die Verläufe der Radien in Abhängigkeit der Zeit dargestellt und entsprechen etwa denen aus der Vielwinkellichtstreuung.

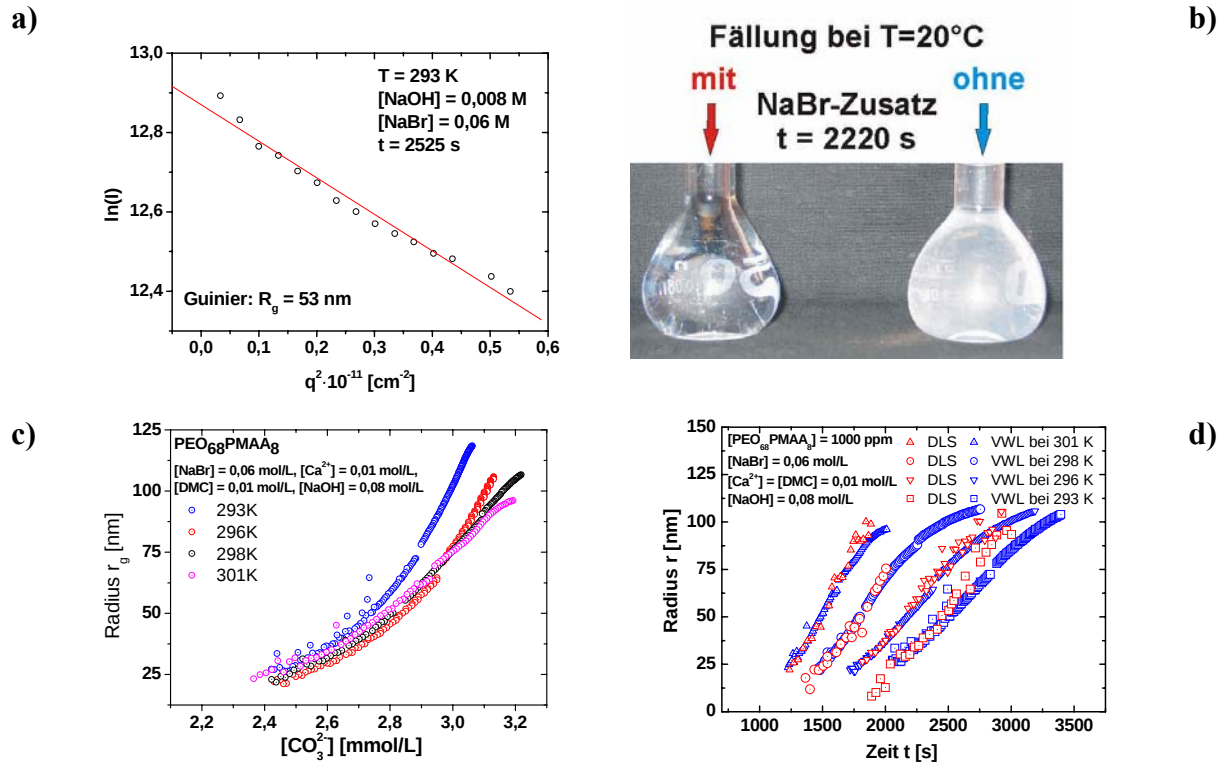


Abbildung 5.16 - Vielwinkellichtstreuung von in situ generierten Suspensionen von CaCO_3 -Partikeln mit Salzzugabe. a) Durch die Salzzugabe wird der Einfluss des Strukturfaktors auf die Streuintensität minimiert und in der Guinier-Auftragung ergibt sich ein linearer Zusammenhang, aus dem für kleine q -Werte der Trägheitsradius bestimmt wird. In der Abbildung b) wird der Effekt der Salzzugabe, die sich in einer längeren Induktionszeit und einer geringeren Partikelzahl äußert, deutlich. In der Abbildung c) sind die erhaltenen Radien gegen die freigesetzte Carbonatkonzentration aufgetragen. d) Die Messung des dynamischen Radius unter identischen Bedingungen spiegelt einen ähnlichen Verlauf wieder.

Entsprechend den gleichen Versuchen ohne Salzzugabe wird in der zeitlichen Abhängigkeit eine lineare Zunahme des hydrodynamischen Radius beobachtet. Die lange Induktionszeit führt zu einer hohen Konzentration an Carbonat, dessen Bildung gegen Ende abnimmt, wodurch der sigmoidale Verlauf des Trägheitsradius auf der Zeitachse in einen Aufwärtstrend in der Auftragung gegen die Carbonatkonzentration transformiert wird. Dieser Trend muss mit Vorsicht behandelt werden, da nicht auszuschließen ist, ob der hohe Salzgehalt die Reaktionskinetik der DMC-Hydrolyse beeinflusst.

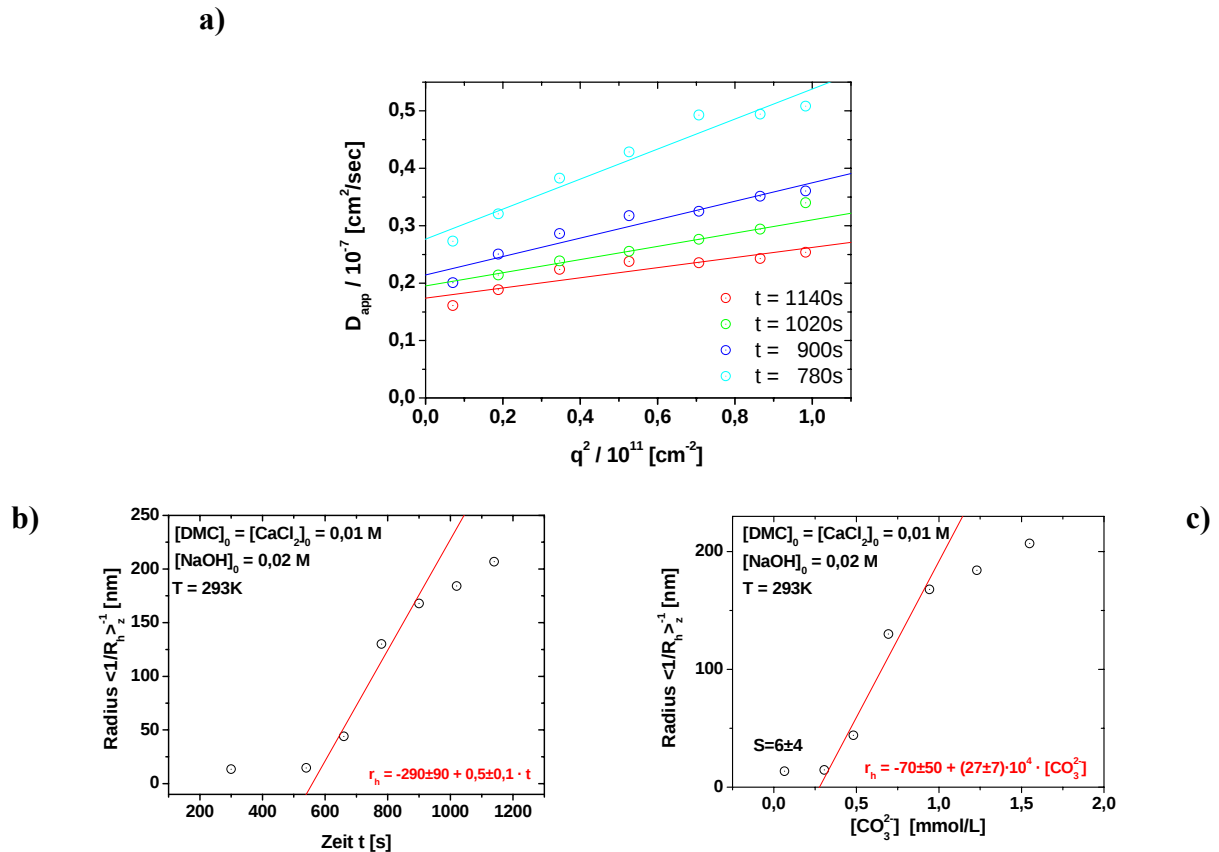


Abbildung 5.17 - Dynamische Lichtstreuung von Suspensionen aus in situ generierten CaCO_3 -Partikeln gestartet mit einer Basenkonzentration von 0,02 M in Gegenwart des Blockcopolymers $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$. Das Wachstum der Partikel wird durch Verdünnung in einem Überschuss Methanol gestoppt. a) Der Diffusionskoeffizient wird durch Extrapolation von q gegen 0 erhalten. In den Abbildungen b) und c) ist der hydrodynamische Radius in Abhängigkeit der Zeit bzw. der Carbonat-Konzentration dargestellt.

Entsprechend den Experimenten ohne Polymerzusatz, wurde auch hier der Einfluss des Polymers bei einer schnelleren Hydrolysegeschwindigkeit untersucht. Zu diesem Zweck wurde zu bestimmten Zeitpunkten eine Probe aus der Reaktionslösung entnommen und in Methanol verdünnt. Bei den so erhaltenen Proben ist aufgrund der großen Verdünnung die Reaktion gestoppt. Die Suspension kann mittels dynamischer Lichtstreuung bei verschiedenen Winkeln vermessen werden. Durch Auftragung und Extrapolation der apparenten Diffusionskoeffizienten gegen das Quadrat des Streuvektors wird der hydrodynamische Radius erhalten, der in Abbildung 5.17 b) und c) gegen die Zeit bzw. der Carbonatkonzentration aufgetragen ist. Auch bei der höheren Hydrolysegeschwindigkeit lässt sich ein sigmoidaler Verlauf des Radius in Abhängigkeit der Zeit bzw. der Carbonatkonzentration erahnen. In einer groben Näherung durch lineare Extrapolation, lässt sich der Zeitpunkt der Keimbildung abschätzen und die Übersättigung berechnen. Die Induktionszeit entspricht etwa

der, die ohne Polymerzusatz gemessen wird. Dem ersten Anschein nach widerspricht dies der optischen Beobachtung bei einem Fällungsexperiment, bei dem die Trübung der Lösung ohne Polymer nach circa 660 s beobachtet wird und mit Polymer nach 750 s. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass Teilchen erst mit einem Radius von 50 nm und mehr Tageslicht diffus streuen können. Bei kleineren Kolloiden wird eine scheinbar klare Lösung beobachtet. Aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsrate ergibt sich eine Diskrepanz, die in Wirklichkeit nicht so extrem ausgeprägt ist.

Die Größenordnung des gemessenen hydrodynamischen Radius nach einer Reaktionszeit von 1200 s entspricht nicht der Größenordnung des Niederschlags der nach einer Reaktionszeit von 1800 s aufgearbeitet und unter dem SEM betrachtet wird (vgl. Abbildung 5.17 b) und Abbildung 5.18 a)). Dort werden lediglich Aggregate beobachtet, die eine Korngröße von 100 nm haben. Offenbar wird der Wert des hydrodynamischen Radius durch Aggregationsphänomene vergrößert. Zur Überprüfung dieser Hypothese wird einerseits die nach 15 min in Methanol gestoppte Probe auf einen mit Kohlenstoff beschichteten TEM-Träger eingetrocknet und andererseits wird mittels Kryo-TEM nach 13 min Reaktionszeit aus der Reaktionslösung eine Probe isoliert und unter dem TEM betrachtet. Aus den Aufnahmen in Abbildung 5.18 b) und c) geht hervor, dass die gebildeten Partikel einen Durchmesser von bis zu 100 nm aufweisen. Die Koazervation der Partikel, die in Abbildung 5.18 d) und e) zu sehen ist, wird ein Artefakt sein. Folglich wird bei den in Methanol gestoppten Proben nicht die Diffusion einzelner Partikel gemessen, sondern der langsamere diffusive Prozess der Aggregate.

In wässrigem Medium hingegen scheint dieser Aggregationprozess reversibel abzulaufen, da mittels Vielwinkellichtstreuung ein kleinerer Trägheitsradius gemessen wird, der sich mit den TEM-Aufnahmen deckt. Im Gegensatz zu Fällungsexperimenten bei geringerer Basenkonzentration unterbleibt die Ausbildung eines Strukturfaktorminimums, so dass die Auswertung der Streuintensität mittels Guinier-Auftragung durchgeführt werden kann.

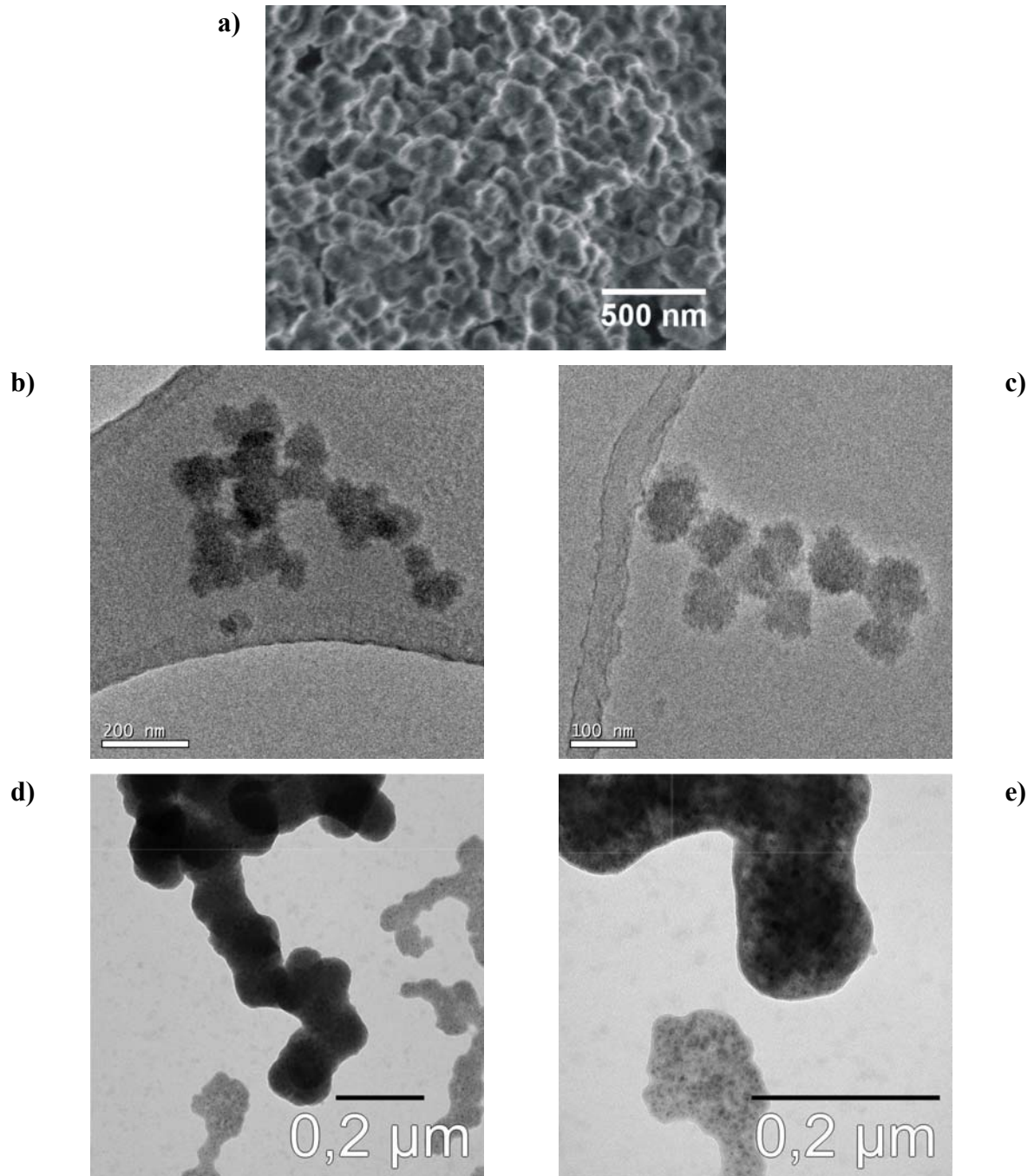


Abbildung 5.18 - SEM-, Kryo-TEM, und TEM-Aufnahmen von ACC-Fällungs-experimenten in Gegenwart von $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$. Abbildung a) zeigt das nach 30 min isolierte und getrocknete Fällungsprodukt, das entsprechend dem Ansatz des Lichtstreuexperiments in Abbildung 5.17 durchgeführt wurde. Abbildung b) und c) sind Kryo-TEM-Aufnahmen einer wässrigen Reaktionslösung, die nach 13 min Reaktionszeit bei RT entnommen und eingefroren wurde. Bei den Abbildung d) und e) handelt es sich um TEM-Aufnahmen, die durch Auftragen einer in Methanol nach 15 min gestoppten Reaktion auf einen kohlenstoffbeschichteten TEM-Träger gewonnen wurde. Der Vergleich der Aufnahmen b) und c) mit d) und e) zeigt, dass letztere Aufnahmen ein Artefakt der Präparation darstellen. Während in b) und c) sehr klar die einzelnen Teilchen identifizierbar sind, ist es bei der Präparation in d) und e) zu Koazervation gekommen.

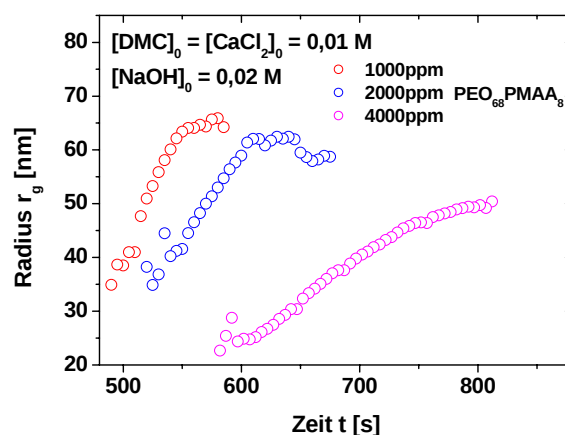


Abbildung 5.19 - Vielwinkellichtstreuung an Suspensionen von in situ generierten CaCO_3 -Partikeln gestartet mit einer Basenkonzentration von 0,02 M bei 298 K in Gegenwart des Blockcopolymer $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$.

In Abbildung 5.19 ist die zeitliche Zunahme des Partikelradius in Abhängigkeit der Polymerkonzentration dargestellt. Bedingt durch die höhere Anzahl an komplexierenden Carbonsäuregruppen führt die höhere Polymerkonzentration zu einer längeren Induktionsperiode. Ebenso wie die Ergebnisse der Vielwinkellichtstreuung bei kleinerer Basenmenge mit NaBr-Zusatz, lässt sich die zeitliche Abhängigkeit des Radius durch einen mehr oder minder ausgeprägten sigmoidalen Verlauf kennzeichnen. Im Gegensatz zu den geringeren Konzentrationen weist die Messung an Lösungen, die 4000 ppm an Polymer enthalten, ein deutlich langsames Wachstum aus, das in kleineren Partikeln resultiert. Auch hier zeigt sich die Stabilisierung der Partikel, die durch die Gegenwart des Polymers hervorgerufen wird. Unter ähnlichen Bedingungen wurde das Partikelwachstum auch mit Hilfe von SAXS-Messungen untersucht, jedoch konnte das Experiment nur bei Raumtemperatur ohne genaue Temperierung durchgeführt werden. In einer Guinier-Auflistung wird der Radius für kleine q -Werte berechnet, so dass sich der in Abbildung 5.20 a) und b) wiedergegebene Zusammenhang ergibt. In Analogie zu den Ergebnissen der Vielwinkellichtstreuung wird mit zunehmender Polymerkonzentration ein kleinerer Partikelradius erreicht, der nach einer Induktionszeit rasch anwächst und anschließend mit einer kleineren Wachstumsrate zunimmt. Bei der Messreihe ohne Polymer muss es sich um ein Artefakt handeln, da der Verlauf des Radius einen Maximalwert durchläuft und entsprechend den Trübungsmessungen die Partikelbildung etwas zu früh einsetzt. Letztere ist aufgrund der nicht isothermen Reaktionsführung schlecht kontrollierbar.

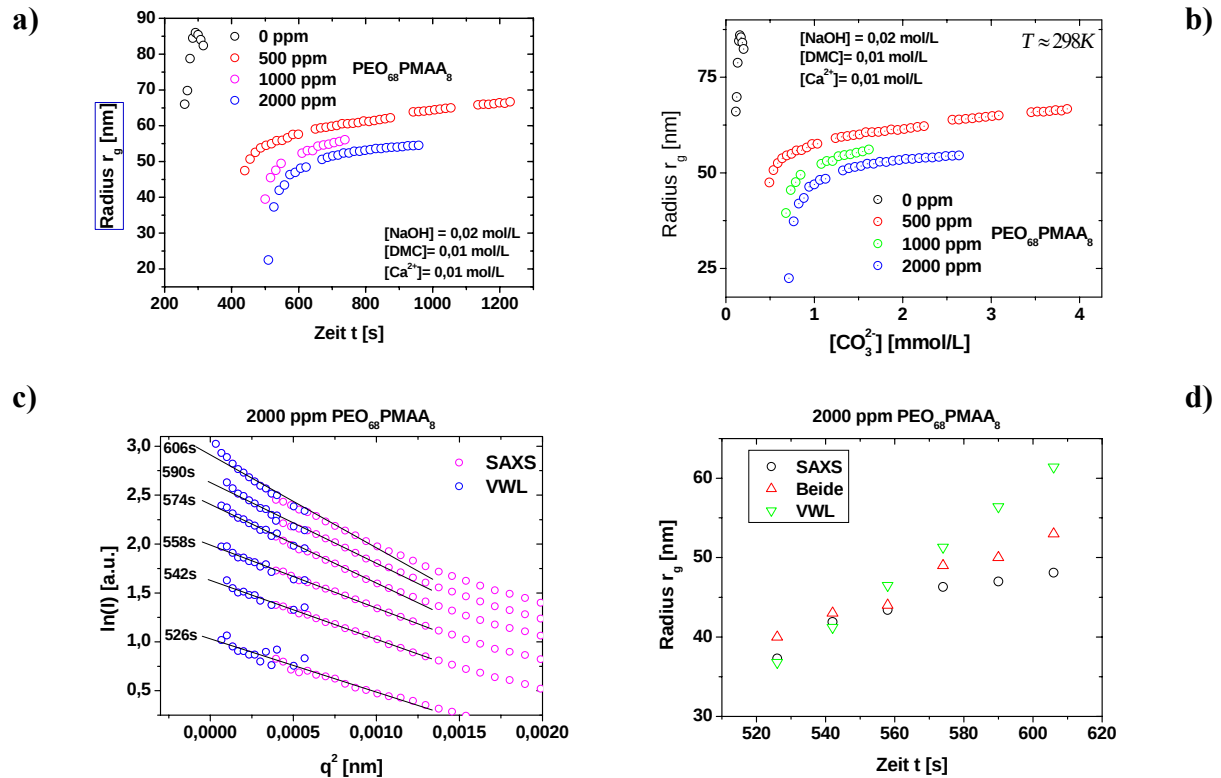


Abbildung 5.20- Kleinwinkelröntgenstreuung an Suspensionen von in situ generierten CaCO_3 -Partikeln gestartet mit einer Basenkonzentration von 0,02 M in Gegenwart des Blockcopolymers $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$. In den Graphen a) und b) ist der Verlauf des Radius in Abhängigkeit von der Zeit und der freigesetzten Carbonatkonzentration dargestellt. c) Die SAXS und die Vielwinkelstreudaten (vgl. Abbildung 5.19) weisen einen überlappenden q -Bereich aus, so dass nach entsprechender Anpassung die Lichtstreukskurven mit den Röntgenstreukskurven zur Reaktionszeit t überlagert werden können. In der Abbildung d) sind die Trägheitsradien, die sich aus der Auswertung der SAXS-, VWL- und den kombinierten Daten ergeben, dargestellt.

Die Streukurven der Röntgenkleinwinkelstreuung und der Vielwinkelstreuung weisen einen Überlappungsbereich im Streuvektor auf, so dass nach üblicher Anpassung des Kontrastfaktors die Daten der statischen Lichtstreuung mit den SAXS-Daten verknüpft werden können. Zu Beginn der Partikelbildung weist die kombinierte Streukurve einen linearen Verlauf auf. Folglich unterscheiden sich die berechneten Trägheitsradien nicht. Die leichte Abweichung des Trägheitsradius, der aus der kombinierten Kurve bestimmt wurde, beruht auf einer statistischen Fluktuation, die durch die Kombination der Daten der statischen Lichtstreuung mit den SAXS-Daten zustande kommt. Mit zunehmendem Partikelradius krümmt sich der Verlauf der Streukurve und folglich berechnet sich aus den SAXS-Daten ein geringerer Radius. Die Abweichung des Trägheitsradius zu einer bestimmten Reaktionszeit ist in Abbildung 5.20 d) dargestellt. Aufgrund des gekrümmten Verlaufs der Streukurve findet

sich der Trägheitsradius aus der kombinierten Auswertung zwischen den Werten, ermittelt aus der Lichtstreuung und der Röntgenstreuung.

Unabhängig von der Wahl der Untersuchungsmethode zeigt sich in allen Fällen, dass die Verwendung eines doppelhydrophilen Blockcopolymers zur Stabilisierung der entstehenden Partikel führt. Im Fall der dynamischen Lichtstreuung wird eine höhere Basislinienstabilität erzielt. Die Messungen wurden im Vergleich zu den Experimenten ohne Zusatz bei einem kleineren Streuwinkel durchgeführt. Abgesehen von der Strukturfaktorproblematik in der Vielwinkellichtstreuung, die durch Zusatz von Salz umgangen wurde, und bei schnellerer Hydrolyse nicht auftrat, wird ein sigmoidaler Verlauf des Trägheitsradius beobachtet, der ebenfalls auf die Stabilisierung von Partikeln durch zugesetzte Polymere hindeutet. In einigen Fällen zeigt jedoch der Vergleich mit dem hydrodynamischen Radius, dass die Stabilisierung der Partikel nicht ausreichend ist und deshalb die Bildung von Aggregaten nicht verhindert wird. Es stellt sich nun die Frage, ob dieser Polymereffekt durch leichte Veränderung des Polymers gesteigert werden kann. Da offenbar die sterische Stabilisierung der entstehenden Partikel das Problem ist und nicht die Wechselwirkung zwischen Partikel und Polymer, bietet es sich an, die Effizienz eines Polymers mit einem längeren PEO-Block und bei gleicher Länge des PMAA-Blocks zu prüfen.

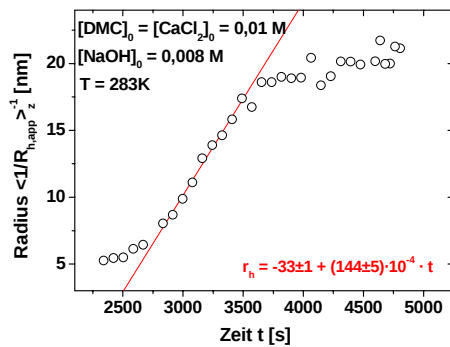
5.3.2 Stabilisierung mittels PEO₁₅₉PMAA₈

Wie im vorherigen Abschnitt werden die Fällungsexperimente in Gegenwart des Blockcopolymers PEO₁₅₉PMAA₈ durchgeführt. Im Vergleich zu PEO₆₈PMAA₈ weist es einen mehr als doppelt so langen PEO-Block auf, wodurch mutmaßlich eine bessere Stabilisierung der entstehenden Partikel erreicht wird. Bekräftigt wird diese Vermutung durch die Fällungsexperimente, bei denen die Fällung in Gegenwart von PEO₁₅₉PMAA₈ zu Partikeln mit kleinerem Radius geführt hat als in Gegenwart von PEO₆₈PMAA₈ (vgl. Abbildung 4.27). Dennoch kann die in situ Generierung bei kleinen Polymerkonzentrationen nicht verfolgt werden, da der Laserstrahl in der Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Partikelbildung ein inhomogenes Streubild zeigt. Entsprechend den vorangegangenen Lichtstreuexperimenten wird eine Polymerkonzentration von 1000 ppm gewählt. Unabhängig von der Reaktionstemperatur entspricht der Reaktionsverlauf einer sigmoidalen Funktion. Nach einer gewissen Induktionszeit wird ein lineares Partikelwachstum auf einen Radius von etwa 18 nm beobachtet, der anschließend mit kleinerer Wachstumsrate auf 22 nm ansteigt. Auch in diesen Fällen zeigt die Auftragung des Radius versus der freigesetzten Carbonatkonzentration, dass

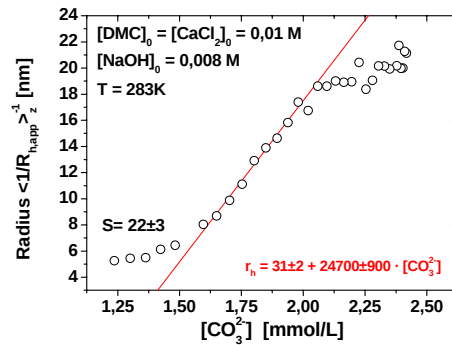
das Absinken der Wachstumsrate nicht mittelbar mit einem Ausbleiben der Carbonatfreisetzung korreliert ist (vgl. Abbildung 5.21).

Die Existenz von sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 20 nm wird durch statische und winkelabhängige dynamische Lichtstreuung an einer Probe bewiesen, die nach 1800 s in Methanol verdünnt wurde. In Abbildung 5.22 sind die Ergebnisse der dynamischen und statischen Lichtstreuung dargestellt. Die apparenten Diffusionskoeffizienten zeigen keine Winkelabhängigkeit, was entweder auf die kleine Partikelgröße zurückzuführen ist, da der Formfaktor in diesem q-Bereich für kleine Partikel nicht signifikant abfällt, oder die gebildeten Partikel weisen eine monodisperse Verteilung auf.¹⁸ Das Verhältnis zwischen Trägheitsradius und hydrodynamischen Radius liegt im Rahmen des Messfehlers entsprechend Gleichung (5-17) im Bereich von sphärischen Partikeln.

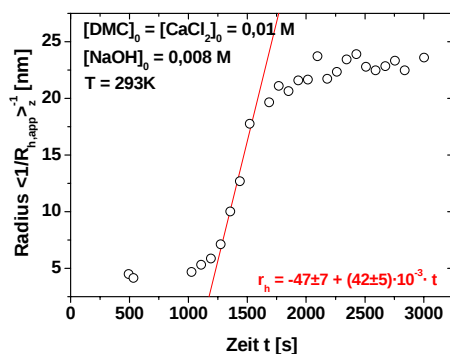
a)



b)



c)



d)

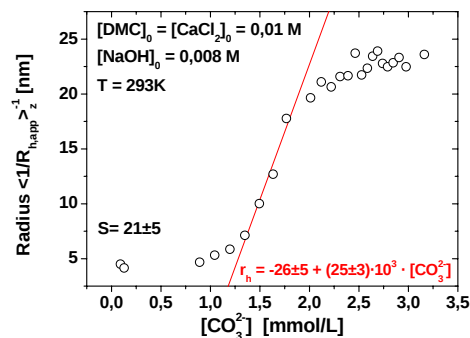


Abbildung 5.21 - Dynamische Lichtstreuung einer Suspension von in situ generierten CaCO_3 -Partikeln gestartet mit einer Basenkonzentration von 0,008 M in Gegenwart des Blockcopolymers $\text{PEO}_{159}\text{-PMAA}_8$ (1000 ppm). Das Lichtstreuexperiment wird bei einem Winkel von 50° und einer Badtemperatur von 283 K bzw. bei 293 K durchgeführt. In a)/c) ist die Änderung des Radius in Abhängigkeit der Zeit und in b)/d) in Abhängigkeit der generierten Carbonatkonzentration dargestellt.

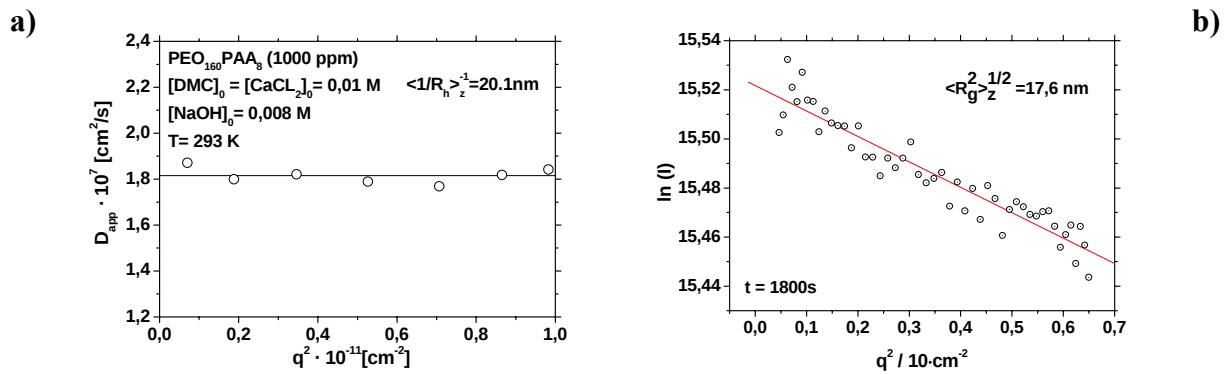


Abbildung 5.22 - Dynamische (a) und statische (b) Lichtstreuung der bei 293 K in situ erzeugten Suspension von CaCO₃ in Gegenwart des Blockcopolymers PEO₁₅₉PMAA₈. Die Suspension wurde nach 1800 s in Methanol verdünnt.

Als Fazit lässt sich über die polymergesteuerte in situ Erzeugung von Calciumcarbonat sagen, dass durch die oberflächenaktiven Substanzen die Partikel gegen Aggregation mehr oder weniger stabilisiert werden. In den Lichtstreuexperimenten zeigt sich dies in einer stabileren Basislinie. Ebenso kann aufgrund der geringen Fluktuation statische Lichtstreuung durchgeführt werden. Ohne Problem wird dies an den in Methanol verdünnten Proben durchgeführt; hingegen treten bei der in situ Vielwinkelmessung im Falle der geringen Basenkonzentration Effekte auf, die sich durch Salzzugabe beseitigen lassen. Durch die erhöhte Ionenstärke wird der Fällungsprozess beeinflusst, was sich in einer längeren Induktionsphase und einer niedrigeren Keimzahl äußert. In den übrigen Messungen zeigt die Gegenwart des Polymers einen minimalen Einfluss auf die Übersättigung, was auf die Komplexierung von Calcium durch Carbonsäuregruppen des Blockcopolymers zurückgeführt werden kann. Ein keimbildender Effekt, der sich in einer kürzeren Induktionsphase zeigen müsste, konnte bei den hier verwendeten Polymeren nicht festgestellt werden. Zudem müsste sich dies in einer höheren Einlagerung des Polymers im gefällten Produkt zeigen, was jedoch auf die im 4. Kapitel isolierten Proben nicht zutrifft. Eine Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Temperatur bei gleichem Ansatz ist nicht erkennbar. Durch Erhöhung der Polymerkonzentration kann die Partikelgröße minimiert werden. Die Verlängerung der PEO-Kette führt zur Stabilisierung kleinerer Partikel.

5.4 Interpretation der Wachstumskinetik

Die in Kapitel 2 beschriebenen Wachstumsmechanismen beziehen sich auf Kristalle, deren Wachstum in Schichten (Mono- und Polynukleares Modell) oder an Kristalldefekten (BCF-Modell) ablaufen kann. Die Beschreibung des Wachstums einer amorphen Substanz durch diese Modelle schlägt fehl. Im Kontext der Bildung von amorphem ACC haben die Fällungsversuche mit anschließender Isolierung und Betrachtung der amorphen Partikel unter dem SEM gezeigt, dass unter nichtturbulenten Bedingungen ausschließlich sphärische Partikel entstehen. Diese Partikel tendieren zur Koazervation. Dieser Umstand zusammen mit der sphärischen Morphologie lässt die Vermutung aufkommen, dass die Bildung von ACC über eine flüssig-flüssig Phasentrennung verläuft. Bekräftigt wird diese Vermutung durch die temperaturabhängige Auswertung des Partikeldurchmessers in Abbildung 5.2 d), die wir im Sinne eines hypothetischen Phasendiagramms mit einer unteren kritischen Temperatur interpretiert haben. Entsprechend zeigen auch die Ergebnisse von Gower, die eine polymerinduzierte Abscheidung eines amorphen CaCO_3 -Films beobachtet hat, dass der Wachstumsprozess von amorphem Calciumcarbonat nicht im klassischen Sinne der Keimbildungs-Wachstumstheorien beschrieben werden kann. Gower deutet diese Ergebnisse dahingehend, dass flüssige Tropfen in der Lösung entstehen, die unter Koaleszenz zur Bildung eines Films führen, der sich schließlich in kristallines Calcit umwandelt.³³

Zur kinetischen Beschreibung einer binodalen flüssig-flüssig Entmischung kann der Ablauf, ähnlich dem Wachstum von Kristalliten, in einen Keimbildungs- und Wachstumsschritt unterteilt werden. Aus historischer Sicht gingen die Betrachtungen der Kondensation einer Flüssigkeit in einer Gasphase denen zum Kristallwachstum voraus. Die Gibbs-Kelvin Gleichung (2-14), die den kritischen Radius beschreibt, oberhalb dessen ein Keim wachstumsfähig ist, basiert auf der Gleichung von W. Thomson.³⁴ Die Thomson'sche Gleichung beschreibt das Dampfdruckgleichgewicht kleiner Flüssigkeitstropfen mit der umgebenden Gasphase. Die in Kapitel 2 beschriebenen Zusammenhänge zur Keimbildungskinetik gelten ebenso für Kondensationsvorgänge^{35,36} und können auf flüssig-flüssig Separationen übertragen werden.

Die Struktur der neuen Phase zeichnet sich durch das Zusammenspiel von Keimbildung und Wachstum aus. Gemäß Gleichung (2-19) ist die Keimbildungsrate von der Temperatur und der Übersättigung abhängig. Durch die langsame Freisetzung von Carbonat wird die Übersättigung erhöht bis zu einem Wert, der zu Bildung einer gewissen Anzahl von wachstumsfähigen Keimen führt. Mit der Bildung dieser Keime ist eine Abnahme der Übersättigung verbunden, so dass eine konstante Zahl von Keimen entsteht, die bei der

weiteren Freisetzung von Carbonat wachsen können. Aufgrund der erhaltenen Partikelverteilungsfunktionen kann davon ausgegangen werden, dass der Keimbildungsprozess in einem kurzen Zeitraum stattfindet und von einem Wachstumsprozess gefolgt wird. Eine konstante Keimbildungsrate, bei der die Keimbildung neben dem Tropfenwachstum abläuft, würde zu einer breiten Verteilung der Teilchendurchmesser führen. Gegen die konstante Keimbildungsrate sprechen ebenso die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung, bei der ein monomodaler Prozess beobachtet wird.

Die Dauer der Keimbildungsphase kann aus der Breite der Partikelverteilung und der Wachstumsrate ermittelt werden. Für die Bildungsreaktion von ACC, mit einer Basenkonzentration von 0,02 M bei einer Reaktionstemperatur von 20°C, wurde ein linearer Verlauf des Wachstums mit der Zeit beobachtet (vgl. Abbildung 5.9). Mit der Wachstumsrate von 1,7 nm/s und Verteilungsbreite von etwa 200 nm (siehe Abbildung 5.2 d)) ergibt sich für die Dauer der Keimbildung eine Zeitspanne von 120 s. Für die „Stopped-Flow“ Methode, bei der das Wachstum in einer kürzeren Zeitskala abläuft, konnten Ballauff und Mitarbeiter einen ähnlichen Verlauf der Teilchenzahl bestimmen, die nach einer Induktionszeit von 500 ms konstant blieb und gefolgt wurde von der Zunahme des Partikelradius.⁹

In SAXS-Experimenten die Änderung der Teilchenzahl aus Streuintensität und dem abgeschätzt werden. Für eine verdünnte Suspension, bestehend aus N einheitlichen Partikeln in einem Volumen V , besteht folgender Zusammenhang für die gestreute Intensität:³⁷

$$I_m(q) = \frac{N}{V} V_{\text{Partikel}}^2 P(q) = \frac{N}{V} V_{\text{Partikel}}^2 P(q). \quad (5-32)$$

Bei V_{Partikel} handelt es sich um das Volumen der Partikel, das durch das Volumen einer Kugel mit einem Radius r ausgedrückt werden kann, so dass sich für die Partikelzahl folgende Proportionalität ergibt:

$$N \sim \frac{I(q)}{r^6}. \quad (5-33)$$

Bei den hier durchgeführten Messreihen kann dieser Zusammenhang nicht angewandt werden, da die Änderung der Streuintensität vermutlich nicht ausschließlich auf die Zunahme des Partikelradius und der Teilchenzahl zu führen ist, sondern auch durch eine Änderung in der Zusammensetzung der ACC-Partikel verursacht wird. Für die folgenden Betrachtungen zur Wachstumskinetik wird, entsprechend den Ergebnissen der Partikelverteilung und der dynamischen Lichtstreuung, von einer konstanten Keimzahl nach Ablauf der Induktionsperiode ausgegangen.

Im Modell der flüssig-flüssig Phasenseparation gehen wir davon aus, dass die Bildung der ACC-Partikel nach dem Keimbildungsprozess über Wachstum von Tropfen erfolgt, die sich

anschließend in einen Festkörper umwandeln. Zur Beschreibung des Wachstums kann auf die Kinetik der Phasenbildung von kondensierten Systemen zurückgegriffen werden. Vollmer und Kahlweit wenden dieses vereinfachte Modell zur Beschreibung des Kristallwachstums an.^{36,38} Für die Beschreibung einer flüssig-flüssig Phasenbildung trifft dieses Modell weit aus besser zu. In diesem Kontext wird von einer Phase I ausgegangen, die als Lösung mit Konzentration c_I der separierenden Substanz vorliegt. Mit überschreiten der Löslichkeitskonzentration der Substanz c_S kommt es im Keimbildungsprozess zur Anhäufung der Substanz, was in der Bildung von Tropfen resultiert. Im Fall der Beschreibung des Kristallwachstums hat Vollmer postuliert, dass diese Partikel eine einheitliche Oberfläche besitzen. Bei einer flüssig-flüssig Phasentrennung wird die Bildung eines kugelförmigen Tropfens mit Radius r_{Tr} angestrebt, um die Grenzflächenspannung der neuen Phase zu minimieren. Infolge des Tröpfchenwachstums kann sich ein Diffusionshof um diesen Partikel ausbilden, so dass die Konzentration direkt auf der Oberfläche des Tröpfchens der Sättigungskonzentration der Substanz c_S und in hinreichend großer Entfernung zum Tropfen der Anfangskonzentration c_I entspricht. Im Fall der Kontrolle des Wachstumsprozesses durch die Diffusion der Moleküle zum Tropfen, wird der Diffusionsstrom durch eine fiktive Kugelfläche im Abstand r zum Mittelpunkt des Tropfens durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{dc}{dr} \cdot 4\pi r^2 \quad (5-34)$$

dn wird als Stoffmenge in mol ausgedrückt und bei der Konstante D handelt es sich um den Diffusionskoeffizienten der Moleküle in einem bestimmten Lösungsmittel. In einem diffusionskontrollierten Phasentrennungsvorgang stellt sich ein stationärer Zustand ein, der durch eine konstante Abscheidungsrate der Moleküle am Tropfen geprägt ist. Unter diesen Bedingungen wird aus Gleichung (5-34) folgender Ausdruck erhalten:

$$\frac{dn}{dt} = konst \Leftrightarrow konst \cdot dc = \frac{1}{D \cdot 4\pi r^2} \cdot dr \quad (5-35)$$

Durch Integration dieser Gleichung über den Konzentrationsbereich von c_S bis c und den korrespondierenden Radienbereich r_{Tr} bis r ergibt sich ein Ausdruck, der die Konzentrationsdifferenz $dc = (c - c_S)$ für einen beliebigen Abstand zur Oberfläche des Tropfens beschreibt. Die Konstante $konst$ in diesem Ausdruck wird dadurch eliminiert, dass die Gleichung (5-35) über den Bereich c_S bis c_I bzw. r_{Tr} bis ∞ integriert wird und der Quotient aus beiden Gleichungen gebildet wird.

$$\begin{aligned}
\text{konst} \cdot \int_{c_S}^c dc &= \int_{r_{Tr}}^r \frac{1}{D \cdot 4\pi r^2} \cdot dr \Rightarrow \text{konst} \cdot (c - c_S) = \frac{1}{4\pi D} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{Tr}} \right] \\
\text{konst} \cdot \int_{c_S}^{c_I} dc &= \int_{r_{Tr}}^{\infty} \frac{1}{D \cdot 4\pi r^2} \cdot dr \Rightarrow \text{konst} \cdot (c_I - c_S) = \frac{1}{r_{Tr}}
\end{aligned} \tag{5-36}$$

$$\frac{c - c_S}{c_I - c_S} = 1 - \frac{r_{Tr}}{r}$$

Durch Umformung und Ableitung nach r ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{dc}{dr} = (c_I - c_S) \frac{r_{Tr}}{r^2} \tag{5-37}$$

Für die Ableitung an der Stelle r_{Tr} ergibt sich der Zusammenhang:

$$\left(\frac{dc}{dr} \right)_{r_{Tr}} = (c_I - c_S) \frac{1}{r_{Tr}} \tag{5-38}$$

Die Zunahme an Molekülen dn in einem Tropfen mit dem Radius r_{Tr} erhält man aus der Kombination von (5-38) und (5-34):

$$dn = D \cdot 4\pi \cdot r_{Tr} (c_I - c_S) dt \tag{5-39}$$

Die mit dieser Abscheidung verbunden Volumenzunahme des betrachteten Tropfens berechnet sich aus der Stoffmengen Zunahme und aus dessen Molvolumen V :

$$dV_{Tr} = V \cdot dn \tag{5-40}$$

Mit Gleichung (5-40) und (5-39) ergibt sich die Differentialgleichung

$$4\pi r_{Tr}^2 dr_{Tr} = V \cdot D \cdot 4\pi \cdot r_{Tr} (c_I - c_S) dt, \tag{5-41}$$

aus der durch Integration über die Grenzen 0 bis r_{Tr} und 0 bis zum Zeitpunkt t , folgendes Zeitgesetz für den Radius des Tropfens erhalten wird:

$$r_{Tr}(t) = \sqrt{2D \cdot V \cdot (c_I - c_S)} \cdot \sqrt{t} \approx \text{konst} \cdot \sqrt{t} \tag{5-42}$$

Gemäß dieser Gleichung ergeben sich für solche Systeme in der Auftragung des Radius gegen $\sqrt{t}$ ein linearer Zusammenhang, die ausschließlich über den gesamten Zeitraum diffusionskontrolliert wachsen. Liegt hingegen nur über einen kleinen Zeitraum eine Diffusionskontrolle vor, so kann dies besser in der zeitlichen Auftragung gegen r^2 verdeutlicht werden. Die Steigung der Regressionsgeraden ist proportional dem Produkt aus Diffusionskoeffizienten und Konzentrationsdifferenz. Integriert man Gleichung (5-41) über die Grenzen r_{Beginn} bis r_{Tr} und t_{Beginn} bis t , so wird dieser Zusammenhang deutlich:

$$\begin{aligned}
r_{Tr}^2(t) &= t \cdot 2D \cdot V \cdot (c_I - c_S) + (r_{\text{Beginn}}^2 - 2D \cdot V \cdot (c_I - c_S) t_{\text{Beginn}}) \\
&= \text{konst} \cdot t + (r_{\text{Beginn}}^2 - \text{konst} \cdot t_{\text{Beginn}})
\end{aligned} \tag{5-43}$$

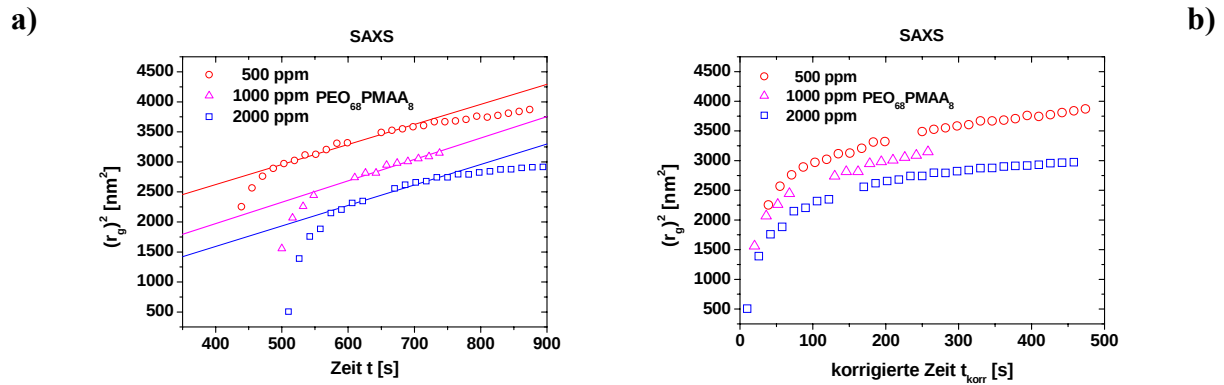


Abbildung 5.23 - Überprüfung auf Diffusionskontrolle des mit SAXS gemessenen Partikelwachstum in Gegenwart von $\text{PEO}_{68}\text{PMAA}_8$ (vgl. Abbildung 5.20). a) Die Auftragung der Messwerte erfolgt gemäß Gleichung (5-23). Bei allen Polymerkonzentrationen kann eine Linearisierung über einen Bereich erzielt werden, wobei sich die Regressionsgeraden in der Steigung nicht unterscheiden. b) Der ähnliche Kurvenlauf wird in der Auftragung gegen die korrigierte Zeit, bei der die ungefähre Induktionszeit abgezogen wird, deutlich.

Im Kontext von CaCO_3 und andere schwerlöslichen Elektrolyten versteht sich die Konzentrationsdifferenz als Differenz zwischen Ionenaktivitäts- und Löslichkeitsprodukt. In Abbildung 5.23 ist gemäß Gleichung (5-43) die Auftragung für die in SAXS-Experimenten ermittelten Radienverläufe bei unterschiedlicher Polymerkonzentration (vgl. Abbildung 5.20 a)) dargestellt. Für alle Polymerkonzentrationen kann über einen gewissen Bereich eine Linearisierung erzielt werden, wobei sich die Regressionsgeraden nicht in der Steigung unterscheiden. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht dem Produkt von Diffusionskoeffizienten, Molvolumen und der Übersättigungsdifferenz. Die Konstanz der Geradensteigung innerhalb dieser Versuchsreihe begründet sich damit, dass die Diffusionskoeffizienten der Calcium- und Carbonationen, sowie das Molvolumen durch die unterschiedliche Polymerkonzentration nicht beeinflusst werden. Folglich fällt der Unterschied in der Übersättigungsdifferenz ebenso wenig ins Gewicht. Für die Wirkung des Polymers auf den Bildungsprozess kann dieser Umstand so interpretiert werden, dass nach der Keimbildung die doppelhydrophilen Blockcopolymere mit der Grenzfläche des wachsenden ACC wechselwirken und so in einem diffusionskontrollierten Prozess keinen Einfluss auf die Calciumionen in der Umgebung ausüben. Der geringe Unterschied der Übersättigungsdifferenz im Wachstumsprozess darf nicht mit der im Keimbildungsprozess verwechselt werden. Im Keimbildungsprozess übt die Polymerkonzentration sehr wohl Einfluss auf die Übersättigungsdifferenz bzw. Übersättigung aus, was sich in unterschiedlichen Induktionszeiten bedingt durch Calciumionenkomplexierung mit den carbonsäurehaltigen Polymergruppen zeigt. Der ähnliche Reaktionsverlauf bei unterschiedlicher Polymerkonzentration wird verdeutlicht durch Abbildung 5.23 b), in der r_g^2 gegen eine korrigierte Zeit t_{korr}

aufgetragen wird. Die korrigierte Zeit wird aus der Reaktionszeit durch Subtraktion der ungefähren Induktionszeit, nach der das Partikelwachstum beobachtet wird, erhalten.

Die nach einer gewissen Zeit auftretende Abweichung der experimentellen Ergebnisse von den Regressionsgeraden in Abbildung 5.23 a) kann durch die Abnahme der Übersättigungskonzentration hervorgerufen werden. Mit fortschreitendem Wachstum des ACC wird die Übersättigung erniedrigt. Diese Abnahme wirkt der Carbonatfreisetzung durch Alkylcarbonathydrolyse entgegen. Unter Annahme, dass nach dem Keimbildungsprozess eine konstante Teilchenzahl vorliegt, lässt sich aus dem zeitlichen Verlauf des Partikelradius die Carbonatkonzentration berechnen, welche durch die ACC-Bildung gebunden wird. Zu diesem Zweck wird aus dem Radius, der nach 700 s in der SAXS-Messung beobachtet wird, mittels der Reaktionsausbeute die Anzahl der Keime berechnet. Die Reaktionsausbeute wird aus den Fällungsversuchen abgeschätzt, die unter den gleichen Bedingungen ohne Polymerzusatz durchgeführt wurden. Für die im SAXS-Experiment gewählten Reaktionsbedingungen wird die Ausbeute von ACC zum Zeitpunkt $t = 700$ s bei einer Reaktionstemperatur von 298 K aus Abbildung 5.2 b) entnommen. Aufgrund der Aufarbeitung des Niederschlags durch Zentrifugation im Fällungsprozess, wofür zusätzliche Zeit benötigt wird (etwa 3 min), wird diese Zeitspanne zum Vergleich mit den in situ Experimenten berücksichtigt. Infolgedessen lesen wir die Ausbeute nicht zum Zeitpunkt $t = 700$ s, sondern bei $t = 520$ s mit einem Wert von 25 mg ab. Die Dichte der im Experiment beobachteten ACC-Tropfen wird durch die des isolierten ACC abgeschätzt. Zur Berechnung der Molmasse gehen wir von einem Wassergehalt von 0,5 mol pro Mol CaCO_3 aus.

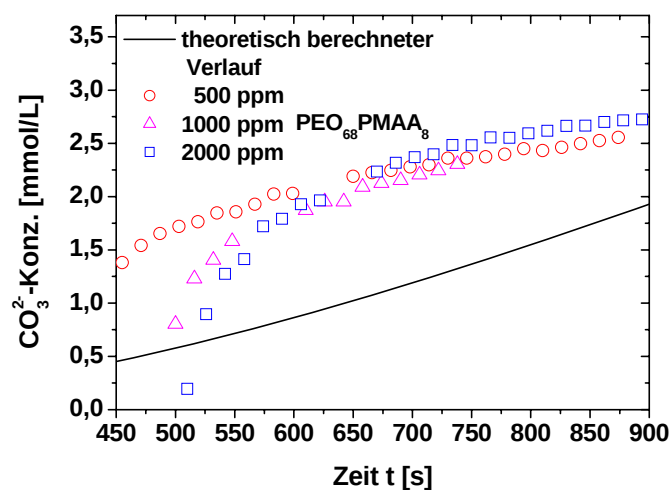


Abbildung 5.24 -Zeitlicher Verlauf der Carbonatkonzentration berechnet aus den Ergebnissen der SAXS-Messungen und den kinetischen Parametern (vgl. Kapitel 2).

In Abbildung 5.24 sind die so erhaltenen Konzentrationsverläufe und die aus den kinetischen Parametern berechnete Carbonatkonzentration abgebildet. Im Vergleich mit denen aus den experimentellen SAXS-Daten gewonnenen Carbonatkonzentrationen weist die theoretisch berechnete Konzentration einen ähnlichen Gang auf (ohne Betrachtung der Induktionsphase). Der Umstand, dass die theoretisch berechnete Carbonatkonzentration unterhalb der anderen Kurven verläuft, kann auf den in Kapitel 2 erwähnten Isotopeneffekt zurückgeführt werden, der zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Die ähnlichen Werte in der Steigung der Kurvenverläufe können so interpretiert werden, dass die Reaktion nach der Keimbildung nicht durch Diffusion kontrolliert wird, sondern durch die Freisetzung von Carbonat. Diese Art der Reaktionskontrolle verhält sich in dem Bereich wie ein diffusionskontrollierter Prozess, in der die Freisetzungsrates linear mit der Zeit verläuft. In Analogie zur Diffusionskontrolle kann diese Art der „Nachschubkontrolle“ zu einem Konzentrationsgradienten um den wachsenden Keim führen, so dass in Gleichung (5-34) anstelle der Diffusionskonstanten eine Geschwindigkeitskonstante für die Freisetzung von Carbonat tritt. An der nachfolgenden Argumentation ändert sich nichts. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann jedoch die Kontrolle des Wachstums durch Diffusion nicht ausgeschlossen werden. Zu diesem Zweck müsste die genaue Zusammensetzung des Systems bezüglich der Calciumionen- und Carbonatkonzentration bekannt sein. Messungen an diesem System mit einer calciumionenselektiven Elektrode sind daran gescheitert, dass diese Elektrode einen großen Verlust an Elektrolytflüssigkeit aufweist, der den Reaktionsverlauf beeinflussen kann. Die Entnahme einer Probenmenge, zwecks Messung der Calciumionenkonzentration außerhalb des Systems, kann die Bildung von Calcit induzieren, was ebenso zu falschen Ergebnissen führt.

Im Unterschied zu den Messungen, bei denen die Alkylcarbonathydrolyse mit einer hohen Basenkonzentration durchgeführt wurde, zeigen die Radienverläufe, die bei einer geringen Basenmenge bzw. niedrigen Temperatur aufgenommen wurden, einen linearen Zusammenhang im zeitlichen Verlauf des Radius. Kahlweit führt dieses Zeitgesetz mit der von Vollmer vorgeschlagenen Phasenbildung auf die Kontrolle der Wachstumsgeschwindigkeit durch eine Phasengrenzflächenreaktion zurück.^{35,36} Unter Vernachlässigung der Gegenreaktion ergibt sich für die zeitliche Änderung der Stoffmenge im Tropfen folgender Zusammenhang:

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 \cdot k \cdot (c_I - c_S), \quad (5-44)$$

wobei es sich bei k um die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion handelt und r für den Radius des Tropfens steht. Durch Anwendung von Gleichung (5-40) entsteht folgende Differentialgleichung:

$$4\pi r^2 dr = V \cdot 4\pi r^2 \cdot k \cdot (c_I - c_S) dt \quad (5-45)$$

In Analogie zur Gleichung (5-42) wird durch Integration über die gleichen Grenzen ein lineares Zeitgesetz für die Abhängigkeit des Radius gefunden:

$$r(t) = k \cdot V \cdot (c_I - c_S) \cdot t \approx \text{konst} \cdot t \quad (5-46)$$

Mit diesem Zeitgesetz lassen sich die in Abschnitt 5.2.2 und 5.3 beobachteten linearen, zeitabhängigen Radienverläufe im Kontext einer Phasenreaktion an einem flüssigen Tropfen interpretieren. Der Vergleich der verschiedenen zeitabhängigen Radienverläufe zeigt, dass vor allem die Bedingungen, die zu einer langsamen Alkylcarbonathydrolyse führen, einen deutlich linearen Verlauf aufweisen (vgl. Abbildung 5.6 b) und Abbildung 5.12 b)). Ohne Polymerzusatz führt die Fällung bei 293 K mit einer Basenmenge von 0,02 M zu einem zeitabhängigen Verlauf, dem nicht eindeutig ein bestimmtes Zeitgesetz zugewiesen werden kann. Dieser Prozess stellt vermutlich eine Überlagerung beider Zeitgesetze dar, wobei zunächst das lineare dominiert und mit fortschreitendem Reaktionsverlauf die Diffusionskontrolle sich durchsetzt. Deutlich sichtbar wird dieser Wechsel des dominierenden Mechanismus in Gegenwart des Polymers PEO₆₈PMAA₈ mit geringer Basenkonzentration (vgl. Abbildung 5.14 b)). Der Verlauf des Partikelradius zeigt zunächst ein lineares Verhalten, der nach einer gewissen Zeit mit einer deutlichen Abnahme der Partikelwachstumsrate verbunden ist. Der gleiche Ansatz bei niedriger Temperatur wird hingegen ausschließlich durch einen linearen Zusammenhang geprägt (vgl. Abbildung 5.12 b)). Ein Vergleich der Wachstumsraten zeigt, dass die Temperaturerniedrigung mit einer Abnahme der Wachstumsrate verbunden ist. Der gleiche Effekt tritt durch die Gegenwart des Polymers hervor (vgl. Abbildung 5.7 b) und Abbildung 5.14 b)).

Im Hinblick auf eine Phasengrenzflächenreaktion ist die Wirkung des Polymers wie folgt zu verstehen: Durch die Adsorption der doppelhydrophilen Blockcopolymere wird die Struktur der Phasengrenzfläche so verändert, dass der Transport von neuer Substanz aus der Lösung zum Tropfen durch die Gegenwart der Polyethylenoxideinheit verzögert wird. Der Wechsel von der grenzflächenkontrollierten Bildung von ACC zur diffusionskontrollierten vollzieht sich dann, wenn der Nachschub an Carbonat durch die Hydrolysereaktion nicht mehr gedeckt ist und mehr CaCO₃-Moleküle in die flüssige Phase wechseln, als Carbonat freigesetzt werden kann.

Eine genaue Aussage über die Art dieser Phasenreaktion kann nicht getroffen werden. Es sind jedoch zwei Fälle denkbar: Entweder die Calcium- und die Carbonationen diffundieren separat zur Oberfläche des ACC-Tropfens, oder es findet zunächst eine Bildung von hydratisiertem CaCO₃ statt, so dass dieses dann zur Phasengrenzfläche diffundieren kann. Bei

beiden Reaktionsverläufen erfolgt die Hydratisierung der jeweiligen Spezies in der Lösung, so dass man die Phasengrenzreaktion als Dehydratisierungsschritt verstehen kann. Für die Existenz von hydratisierten CaCO_3 -Molekülen in der Lösung sprechen die Ergebnisse von Gal; ein direkter Nachweis steht jedoch noch aus.³⁹ Aufgrund des Wassergehalts, das isoliertes, getrocknetes amorphes Calciumcarbonat aufweist, kann angenommen werden, dass die Dehydratisierung bei der Integration eines CaCO_3 -Moleküls unvollständig verläuft. Wir vermuten, dass es sich bei den flüssigen ACC-Tropfen um eine hoch hydratisierte CaCO_3 -Form handelt, die eine gelartige Konsistenz aufweist. Infolge von Wasserverlust findet eine glasartige Erstarrung der Tropfen statt. Das Auftreten der unter dem SEM beobachteten Koazervate kann darauf zurückgeführt werden, dass zwei oder mehrere Teilchen kurz vor dem Erstarren kollidiert sind. Der Zeitpunkt dieses Erstarrens ist jedoch ungewiss.

5.5 Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass mit der neu entwickelten Fällungsmethode von CaCO_3 die Reaktionsparameter, wie Temperatur und Basenkonzentration, so verändert werden können, dass die Verfolgung des Teilchenwachstums mittels Lichtstreuung möglich ist. Fällungsexperimente bei konstantem Umsatz und verschiedenen Reaktionstemperaturen zeigen mit zunehmender Reaktionstemperatur eine Abnahme des Partikeldurchmessers. Diesen Zusammenhang haben wir im Sinne einer binodalen flüssig-flüssig Entmischung gedeutet, der sich durch eine Keimbildungsphase mit Bildung von flüssigen Tropfen aus hydratisiertem CaCO_3 auszeichnet. Diese Tropfen können gegen Koaleszenz durch den Einsatz von doppelhydrophilen Blockcopolymeren geschützt werden. Das Wachstum dieser flüssigen Tropfen konnten wir durch verschiedene Streumethoden verfolgen. Die Auswertung des Radienzuwachses zeigte, dass die Zunahme des Partikelradius durch zwei unterschiedliche Zeitgesetze erfolgen kann: Bedingungen, die mit einer schnellen Freisetzung von Carbonat verbunden sind, führen zu einem parabolischen Radienverlauf. Ein linearer, zeitabhängiger Verlauf des Radius wird durch Reaktionsbedingungen verursacht, die mit einer langsamen Freisetzung von Carbonat verbunden sind.

Es konnte gezeigt werden, dass der parabolische Verlauf auf Diffusionskontrolle oder auf der Kontrolle durch die Freisetzung von Carbonat beruht. Unter der Annahme, dass dem Wachstumsprozess ein Keimbildungsprozess vorangegangen ist, können die Tropfen so schnell wachsen, dass sich ein Konzentrationsgradient um die Partikel ausbilden kann. Die Annahme eines separat ablaufenden Keimbildungsprozesses wird durch die dynamische

Lichtstreuung und die im SEM beobachtete enge Radienverteilung begründet. Der lineare Prozess kann in Verbindung mit einer Phasengrenzflächenreaktion an den flüssigen CaCO_3 -Tropfen gesehen werden. In diesem Fall verläuft das Wachstum der Partikel so langsam, dass durch die Alkylcarbonathydrolyse ausreichend viel Carbonat freigesetzt werden kann und sich kein Konzentrationsgradient um die wachsenden Partikel ausbildet. Für die Art dieser Grenzflächenreaktion gehen wir von einer Reaktion aus, die wahrscheinlich über eine partielle Dehydratisierung von CaCO_3 -Molekülen abläuft. Diese Moleküle werden vermutlich in der Reaktionslösung durch Koordination mit Wasser gebildet.

Bei den flüssigen Tropfen handelt es sich um wasserhaltiges CaCO_3 , das in einer gelartigen Konsistenz vorliegt und im Laufe der Reaktion durch den Verlust von Wasser einen glasartigen Umwandlungsprozess durchläuft. Der genaue Zeitpunkt dieser Umwandlung konnte nicht beobachtet werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

5.6 Literatur

- (1) Peric, J.; Vucak, M.; Krstulovic, R.; Brecevic, L.; Kralj, D. *Thermochim. Acta* **1996**, 277, 175-186.
- (2) Ogino, T.; Suzuki, T.; Sawada, K. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, 51, 2757-2767.
- (3) Kabasci, S.; Althaus, W.; Weinspach, P. M. *Chem. Eng. Res. Des.* **1996**, 74, 765-772.
- (4) Van Santen, R. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5768-5769.
- (5) Myerson, A. S. *Handbook of Industrial Crystallization*, 2002.
- (6) Söhnel, O.; Mullin, J. W. *J. Cryst. Growth* **1982**, 60, 239-250.
- (7) Clarkson, J. R.; Price, T. J.; Adams, C. J. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1992**, 88, 243-249.
- (8) Liu, X. Y.; Tsukamoto, K.; Sorai, M. *Langmuir* **2000**, 16, 5499-5502.
- (9) Bolze, J.; Peng, B.; Dingenouts, N.; Panine, P.; Narayanan, T.; Ballauff, M. *Langmuir* **2002**, 18, 8364-8369.
- (10) Pontoni, D.; Bolze, J.; Dingenouts, N.; Narayanan, T.; Ballauff, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5123-5125.
- (11) Bolze, J.; Pontoni, D.; Ballauff, M.; Narayanan, T.; Cölfen, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 277, 84-94.
- (12) Heeley, E. L.; Poh, C. K.; Li, W.; Maidens, A.; Bras, W.; Dolbnya, I. P.; Gleeson, A. J.; Terrill, N. J.; Fairclough, J. P. A.; Olmsted, P. D.; Ristic, R. I.; Hounslow, M. J.; Ryan, A. J. *Faraday Discuss.* **2002**, 122, 343-361.
- (13) Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093.
- (14) Glatter, O. In *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Lindner, P.; Zemb, T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2002; 73-102.
- (15) Pedersen, J. S. In *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Lindner, P.; Zemb, T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2002; 391-420.
- (16) Lindner, P.; Zemb, T. *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, 2002.
- (17) Glatter, O.; Kratky, O.; Editors. *Small Angle X-ray Scattering*, 1982.
- (18) Brehm, G. A.; Bloomfield, V. A. *Macromolecules* **1975**, 8, 663-665.
- (19) Rieger, J.; Thieme, J.; Schmidt, C. *Langmuir* **2000**, 16, 8300-8305.

- (20) Haberkorn, H.; Franke, D.; Frechen, T.; Goesele, W.; Rieger, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 259, 112-126.
- (21) Asherie, N. *Methods* **2004**, 34, 266-272.
- (22) Alber, T.; Hartman, F. C.; Johnson, R. M.; Petsko, G. A.; Tsernoglou, D. *J. Biol. Chem.* **1981**, 256, 1356-1361.
- (23) Lomakin, A.; Asherie, N.; Benedek, G. B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, 100, 10254-10257.
- (24) Elfil, H.; Roques, H. *Desalination* **2001**, 137, 177-186.
- (25) Fischer, K.; Schmidt, M.: Johannes-Gutenberg Universität Mainz.
- (26) Takahashi, M.; Kobayashi, Y.; Takeuchi, H. *J. Chem. Eng. Data* **1982**, 27, 328-331.
- (27) Kan, A. T.; Fu, G. M.; Tomson, M. B. *Langmuir* **2002**, 18, 9713-9725.
- (28) Stenger, V. A. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 1111-1113.
- (29) Brecevic, L.; Kralj, D. *Surfactant Science Series* **2000**, 88, 435-474.
- (30) Rudloff, J.; Antonietti, M.; Cölfen, H.; Pretula, J.; Kaluzynski, K.; Penczek, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 627-635.
- (31) Cölfen, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 219-252.
- (32) Marentette, J. M.; Norwig, J.; Stockelmann, E.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 647-651.
- (33) Gower, L. B.; Odom, D. J. *J. Cryst. Growth* **2000**, 210, 719-734.
- (34) Lieser, K. H. *Angew. Chem.* **1969**, 81, 206-221.
- (35) Vollmer, M. In *Kinetik der Phasenbildung*; Verlag von Theodor Steinkopff: Dresden, 1939; Vol. VI, 121-145.
- (36) Kahlweit, M. *Z. Phys. Chem. -München* **1960**, 25, 1-25.
- (37) Spalla, O. In *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Lindner, P.; Zemb, T., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 2002; 49-71.
- (38) Vollmer, M. In *Kinetik der Phasenbildung*; Verlag von Theodor Steinkopff: Dresden, 1939; Vol. VI, 206-213.
- (39) Gal, J. Y.; Bollinger, J. C.; Tolosa, H.; Gache, N. *Talanta* **1996**, 43, 1497-1509.

Kapitel 6 – Anwendung von CaCO_3

Calciumcarbonat kommt im industriellen Bereich in großen Mengen als Füllstoff und Pigment zum Einsatz.¹ Generell wird in diesem Bereich Calciumcarbonat in zwei Kategorien eingeteilt: GCC („ground calcium carbonate“) und PCC („precipitated calcium carbonate“). Zur Gewinnung von GCC werden natürliche Vorkommen von Calciumcarbonat abgebaut und mechanisch zerkleinert. In der Natur wird Calciumcarbonat in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur, dem es durch geologische Bedingungen ausgesetzt worden ist, in der weniger verdichteten Form der Kreide oder der verdichteten Form des Kalksteins bzw. Marmors angetroffen. Diese natürlichen Vorkommen weisen Verunreinigungen durch organische Substanzen, Mineralien bzw. Fremdionen wie Mg^{2+} im Fall des sehr harten Dolomits auf. Für Anwendungen von höherer Reinheit bzw. bestimmter Partikelgröße reicht die Qualität des GCC nicht aus und das Calciumcarbonat wird industriell synthetisiert (PCC). Die Carbonatisierung von Kalkmilch stellt eine gängige Methode zur Herstellung von reinem CaCO_3 dar. Die weltweite Umsatzmenge von GCC bzw. PCC belief sich im Jahre 2004 auf 56,5 bzw. 7,5 Mt.^{2,3} Zu diesem Umsatz trägt unter anderem die Verwendung von Calciumcarbonat als Füllstoff in der Papier-, Kunststoff- und Farben-Produktion bei. Weitere Mengen finden ihren Absatz in der Baustoff- und Glasindustrie. Zur ubiquitären Verwendung von Calciumcarbonat tragen die geringen Kosten und die gesundheitliche Unbedenklichkeit bei. Auch im pharmazeutischen Bereich findet Calciumcarbonat, neben der Linderung von *Pyrosis* (Sodbrennen), in der Applikation von Wirkstoffen Anwendung. Mizushima et al. gelang die Inkorporierung von Wirkstoff in CaCO_3 -Nanopartikeln, die im Körper appliziert, diesen langsam freisetzen können.⁴

6.1 CaCO_3 als Füllstoff

Als Füllstoff kommt Calciumcarbonat in solch einer Vielfalt zur Anwendung wie kein zweites Mineral. Füllstoffe können in Kunststoffen, Fasern, Überzügen, Klebstoffen, Papieren dispergiert werden. Das preiswerte GCC wird hauptsächlich in den Bereichen als Füllstoff angewendet, in denen das Volumen der teuren Produktkomponenten reduziert werden soll, um Kosten zu ersparen.⁵ Diese Art von Füllstoffen werden auch Extender genannt. Hingegen

kommt das kostenintensivere PCC dort zum Einsatz, wo Substanzeigenschaften in der Verarbeitung oder im Endprodukt verbessert werden. Im Bereich der Polymerchemie finden diese Füllstoffe, die deshalb auch verstärkende bzw. aktive Füllstoffe genannt werden, Anwendung, unter anderem zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Kerbschlagfestigkeit, Verringerung des Abriebs.⁶

Aus der Papierherstellung ist CaCO_3 nicht mehr wegzudenken. In den Sechziger Jahren führte die Nachfrage zu noch höheren Weißegraden zur Ersetzung der bisherigen Füllstoffe wie Kaolin und Talkum. Der Einsatz von Calciumcarbonat war jedoch nicht mit der sauren Papierherstellung kompatibel, die aus der Zugabe von Alaun resultierte. Alaun bewirkt die Fällung von Bindemittel, so dass das Papier beschreibbar wurde. Als Ersatzstoffe kommen Acrylamide, Ethylenimine, Dadmac und natürliche Stärke zum Einsatz. Neben der Weiße lässt sich die Opazität und der Glanz des Papiers steigern, die mit Anforderungen der Reinheits- und Korngrößenverteilungen des CaCO_3 verbunden sind. Die Ersetzung von Kaolin und Talkum hat in der Papierherstellung auch noch andere positive Eigenschaften hervorgebracht: So geht zum einen von CaCO_3 eine Pufferwirkung gegenüber Säuren aus und verleiht dem Papier eine gewisse Säureresistenz. Zum anderen weisen neutral hergestellte Papiere eine höhere Haltbarkeit auf, da kein Alaun mehr vorhanden ist. Unter Einwirkung von Feuchtigkeit in Gegenwart des Alauns kommt es zur Bildung von Schwefelsäure, die die Papierfaser zerstört. Ebenso lässt sich der Einsatzbereich von Calciumcarbonat als Pigment auf kationische Streichfarben ausweiten, die zum Bedrucken von Papier benötigt werden. Näheres kann der Literatur entnommen werden.¹

In der Kunststoffproduktion ist CaCO_3 der mit über 85% am häufigsten eingesetzte Füllstoff, wobei hauptsächlich GCC als Extender eingesetzt wird. Kreide und Kalkstein bieten gegenüber PCC den Vorteil neben den geringen Kosten, dass sie nur 9-21% Weichmacher im Gegensatz zu 35-40% bei PCC aufnehmen. Wegen ihrer geringeren Härte und niedrigeren spezifischen Oberfläche führen sie bei der Verarbeitung zu kleineren Scherkräften und zu geringeren Maschinenabnutzung (Extrudern,...).⁶

Eine bessere Kompatibilität zwischen Füllstoff und Polymer kann durch chemische Modifizierung der Oberfläche erreicht werden. Häufig wird Calciumcarbonat mit Stearinsäure unter heftigem Mischen umgesetzt, wobei es zur Bildung von Calciumstearat an der Oberfläche des Füllstoffs kommt. Die Gründe dieser Anwendung können je nach dem auch in einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und elektrischen Eigenschaften durch verbesserte Feuchtigkeitsbeständigkeit resultieren oder verringerte Adsorption von Additiven wie z.B. Weichmachern.⁵

In analoger Weise kann carboxyliertes Polybutadien mit PCC umgesetzt werden, wobei die Carboxylgruppen mit den Calciumionen auf der Oberfläche des PCC-Teilchens wechselwirken und die Doppelbindung zur Kopplung mit anderen Polymeren wie z.B. thermoplastischen Elastomeren verwendet werden kann. Eine sehr spezielle Anwendung von PCC als Füllstoff besteht in der Verwendung in PVC-Kabelisolierungen, die im Falle eines Kabelbrandes unter Abgabe von HCl zersetzt werden. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche von PCC gegenüber dem GCC kann dieses viel schneller mit dem freiwerdenden HCl reagieren und so die freigesetzte Menge reduzieren. Unter den Polymerverbundwerkstoffen zählen die PVC-Produkte zu den Hauptanwendungsbereichen von CaCO_3 als Füllstoff, wobei durch deren Verwendung neben der oben genannten eine Vielzahl von weiteren Verbesserungen erzielt wird. So kommt unbeschichtetes CaCO_3 mit einer breiten Größenverteilung in Fußbodenbelägen zum Einsatz, um die Kosten zu senken und das Gewicht zu erhöhen. Durch Zugabe von CaCO_3 kann das Fließverhalten von nichtplastischem PVC erhöht und beschleunigt werden. Große Partikel können als Sollbruchstelle fungieren und so die Schlagfestigkeit reduzieren, hingegen kann durch feinkörniges PCC die Schlagfestigkeit erhöht werden. In der Herstellung von Fensterrahmen erzeugt der Zusatz von CaCO_3 nicht nur die benötigte Stabilität, sondern auch einen hohen Weißegrad.⁵

In einem ähnlichen Kontext wird CaCO_3 als Füllstoff in Polypropylen eingesetzt, wodurch ebenso die Schlagfestigkeit erhöht wird. Zur Wirkung des Füllstoffs wird angenommen, dass dieser als Keimbildungsmittel agiert und so einen Einfluss auf die Teilkristallinität bewirkt. Durch Zusatz von beschichtetem PCC (1-2 Gew.%) wird eine Verdopplung in der Schlagfestigkeit erzielt. Im Fall der Verarbeitung von Polyestern führt der Zusatz von CaCO_3 zur Erniedrigung der Viskosität.⁵

Zusammenfassend lässt sich über die Verwendung von CaCO_3 als Füllstoff sagen, dass zum einem im Fall des GCCs die niedrigen Produktionskosten neben der gesundheitlichen Unbedenklichkeit zu einer breitgestreuten Anwendung als Extender in der polymerverarbeitenden Industrie geführt haben. Zum andern lassen sich durch den Einsatz von reinem bzw. modifiziertem PCC gezielt Produkteigenschaften wie mechanische Stabilität, diverse Sicherheitsaspekte und Weißegrad beeinflussen. Vor allem der letzte Punkt hat zu einer enormen Umstrukturierung der Prozesstechnik in der Papierherstellung geführt.

6.2 ACC als Füllstoff in Polyethylen

In diesem Kontext bot sich im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Prof. S. Rastogi (TUE-Eindhoven) an, die Verwendung von ACC als Füllstoff von ultra-hochmolekularen Polyethylen (UHMW-PE) zu untersuchen. Dieses ultra-hochmolekulare Polyethylen zeichnet sich durch exzellente mechanische Eigenschaften aus, die sich in den Verschleiß und Reibungseigenschaften zeigen. Zurzeit ist es das Material der Wahl, welches in künstlichen Hüft- und Kniegelenken zur Anwendung kommt. In dieser medizinischen Anwendung dient es als Grenzfläche zwischen menschlichem Körper und den Metallkomponenten der Prothese.⁷ Da die Fließ-Viskosität von Polymerschmelzen mit der Potenz 3,4 skaliert,⁸ weisen UHMW-PE-Verbindungen eine hohe Viskosität auf, die eine standardmäßige Polymerverarbeitung nicht ermöglicht. Die Einarbeitung von Füllstoffen würde aufgrund der großen Reibungswärme zur Kettenspaltung führen. Zur Inkorporierung der ACC-Partikel bleibt nur die Möglichkeit, dass diese in situ in den wachsenden Polymerketten dispergiert werden.

Die Synthese von UHMW-PE erfolgt in einer lebenden Polymerisation unter homogener Katalyse mit einem Ti(IV)-Phenoxy-Imin-Komplexen.^{9,10} Als Lösungsmittel wird wasserfreies Toluol verwendet, in der das in Vakuum getrocknete ACC mittels Ultraschall dispergiert wird. Die experimentellen Details der Versuchsdurchführung sind im Kapitel 8.4 aufgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen ACC-Mengen und unterschiedlichen Polymerisationszeiten, die sich in der Ausbeute des erhaltenen UHMW-PE bemerkbar machen, resultiert ein unterschiedlicher Füllstoffgehalt. Dieser Füllstoffgehalt wird mittels TGA-Analyse bestimmt. In Abbildung 6.1 a) ist der Massenverlust der drei synthetisierten PE-ACC-Verbundstoffe dargestellt. Die erste Massenabnahme im Bereich bis 300°C beruht auf der Freisetzung von dem im ACC gebundenen Wasser, die darauf folgende entspricht der thermischen Zersetzung von Polyethylen in N_2 -Atmosphäre und schließlich im Bereich oberhalb von 500°C wird die Zersetzung von CaCO_3 unter Freisetzung von CO_2 beobachtet. Mit Hilfe der beobachteten Massenabnahme des CO_2 kann die in der Probe enthaltene Menge an ACC unter Annahme eines Molekulargewichts von 109 g/mol (unter Berücksichtigung des eingelagerten Wassers) berechnet werden. Mit Kenntnis der temperaturinduzierten Zersetzungsmasse des ACCs und der des PE, die im Bereich zwischen 300° und 500°C beobachtet wird, berechnet sich der ACC-Füllstoffgehalt. Die Werte der einzelnen Proben sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. In dieser Messung kann jedoch nicht zwischen adsorbiertem und inkorporiertem ACC differenziert werden. Der hohe Füllstoffgehalt bei Probe C liegt in Wirklichkeit niedriger und wird durch adsorbiertes ACC erhöht, wie auf der SEM-Abbildung 6.1 c) zu sehen ist.

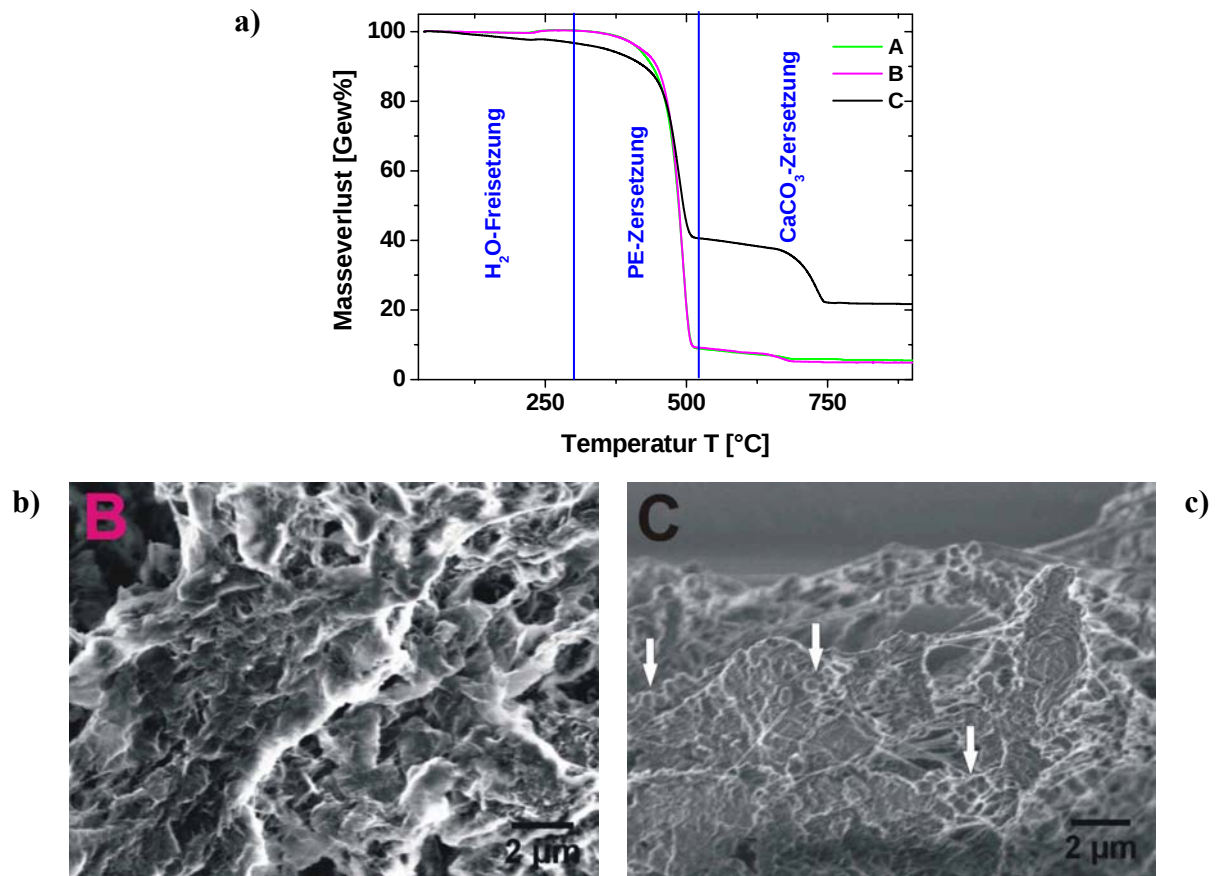


Abbildung 6.1 - a) Aus dem Verlauf der TGA-Analyse der synthetisierten PE-ACC-Verbundwerkstoffe A-C kann aus dem Verhältnis der Massenabnahmen, die durch Zersetzung von PE und CaCO_3 resultieren, der Füllstoffgehalt abgeschätzt werden. In b) und c) sind die SEM-Aufnahmen der beiden Proben B und C abgebildet. Bei der Probe B sind keine ACC-Teilchen zu erkennen, hingegen bei der Probe C, mit wesentlich höherem Füllstoffgehalt, sind vereinzelt ACC-Aggregate (markiert mit weißen Pfeilen) zu erkennen.

Tabelle 6.1 - Füllstoffgehalt von PE-ACC-Verbundwerkstoffen. Aus dem Verhältnis der eingesetzten Menge ACC und der erhaltenen Ausbeute an PE nach der Polymerisation ergibt sich ein Erwartungswert für den Füllstoffgehalt. Aus den Ergebnissen der TGA-Analyse kann ein Wert für den ACC-Gehalt berechnet werden.

Probe	m_{ACC} [mg]	Ausbeute m_{PE} [mg]	ACC-Gehalt [Gew%]	
			erwartet	berechnet
A	100	1900	5	8
B	200	2401	8	10
C	400	830	48	45

Der Wert liegt jedoch unter dem erwarteten Wert, da nicht alles ACC während der Polymerisation in irgendeiner Art gebunden werden konnte, wie sich im Vergleich zu den anderen Proben nach Reaktionsende in einer getrübbten Toluol-Lösung zeigt. Die Abweichung der Messungen bei den übrigen Proben wird durch den Messfehler der TGA-Analyse begründet sein.

In der DSC-Analyse zeigen die Proben A-C einen Schmelzpeak im Bereich von 137° bis 139°C . Zum Vergleich wird bei kommerziell verfügbarem HDPE (high density) ein Schmelzpeak zwischen 130°C und 135°C gefunden.^{11,12} Für UHMW-PE haben Rudnik et al. einen Schmelzpeak bei 146°C beobachtet.¹² Der hohe Schmelzpeak bei den Proben A-C bekräftigt, dass die Synthese unter den gewählten Bedingungen in Gegenwart des ACC zu hochmolekularem, linearem Polyethylen geführt hat. Im Gegensatz dazu weist LDPE (low-density), das durch radikalische Hochdruckpolymerisation erzeugt wird, einen hohen Verzweigungsgrad bei niedrigerem Molekulargewicht auf, der zu einer geringeren Kristallinität führt und sich in einer niedrigeren Schmelztemperatur zeigt.

Bekanntermaßen zeigen Polymere ein viskoelastisches Verhalten, die sich bei plötzlich ausgeübter Scherung γ in einer zeitabhängigen Spannungsrelaxation $\sigma(t)$ zeigt. Der Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung wird durch ein Relaxationsmodul $G(t)$ wiedergegeben mit $\sigma(t) = \gamma \cdot G(t)$, als linear viskoelastisch bezeichnet wird, wenn G unabhängig von t ist. Die Dehnung kann ebenso sinusoidal mit einer Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ auf die Probe wirken, wobei γ_0 die Amplitude der Scherung ist:¹³

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t. \quad (6-1)$$

Bei viskoelastischen Körpern führt eine sinusoidale Deformation zu einer Spannung, die jedoch um den Phasenwinkel δ verschoben ist:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (6-2)$$

Die Sinusschwingung der Spannung kann durch Zerlegung dieser in zwei Schwingungen analysiert werden. Die eine Schwingung geht mit der Amplitude σ'_0 in Phase zu der Deformationsschwingung und die andere mit einer Amplitude σ''_0 und einer Phasendifferenz von 90° . Das Verhältnis der beiden Amplituden ergibt den Tangens des Phasenwinkels δ :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma' + \sigma'' = \sigma'_0 \sin(\omega t) + \sigma''_0 \cos(\omega t) \\ \tan \delta &= \frac{\sigma''_0}{\sigma'_0} \end{aligned} \quad (6-3)$$

Durch diese Zerlegung kommen zwei dynamische Moduli ins Spiel: Der Speichermodul $G' = \sigma'_0 / \gamma_0$ und das Verlustmodul $G'' = \sigma''_0 / \gamma_0$. Entsprechend der Eulerschen Beziehung wird γ

als der Imaginärteil der Zahl $\gamma_0 \exp(i\omega t)$ und entsprechend σ' und σ'' als Imaginär- bzw. Realteil bezeichnet. Für den Zusammenhang zwischen der Spannungs- und Deformationsamplitude wird der komplexe Schermodul G^* definiert mit $\sigma_0 = |G^*| \cdot \gamma_0$ mit

$$G^* = G' + iG'' . \quad (6-4)$$

Die zeitliche Veränderung der Deformation sei $\dot{\gamma}$; dann gilt:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos \omega t . \quad (6-5)$$

Aus dem Verhältnis der beiden Spannungsamplituden zum Schergradienten definiert sich die dynamische Viskosität η' und für den elastischen Anteil die komplexe Viskosität η'' :

$$\eta' = \frac{\sigma_0''}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega}; \quad \eta'' = \frac{\sigma_0'}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega}, \quad (6-6)$$

wobei sich die für den Betrag der komplexen Viskosität η^* folgender Zusammenhang ergibt:

$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega}. \quad (6-7)$$

Der Speichermodul und die dynamische Viskosität der Proben A-C werden in einem Rheometer bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten der Frequenz ω vermessen (N. Kukalyekar, TUE Eindhoven). Zu diesem Zweck werden die Polymerproben bei einem Druck von 200 kN bei 160°C zu einer Scheibe gepresst, die in einem Rheometer zwischen zwei 8 mm dicke Scheiben gespannt wird. Die dynamische Messung erfolgt mit einer Torsionsamplitude von 0,1 unter Variation der Frequenz ω . Abbildung 6.2 zeigt die Änderung des Speichermoduls G' und Verlustmoduls G'' der Polymerschmelze bei einer Temperatur von 180°C sowie die komplexe Viskosität in Abhängigkeit der Frequenz.

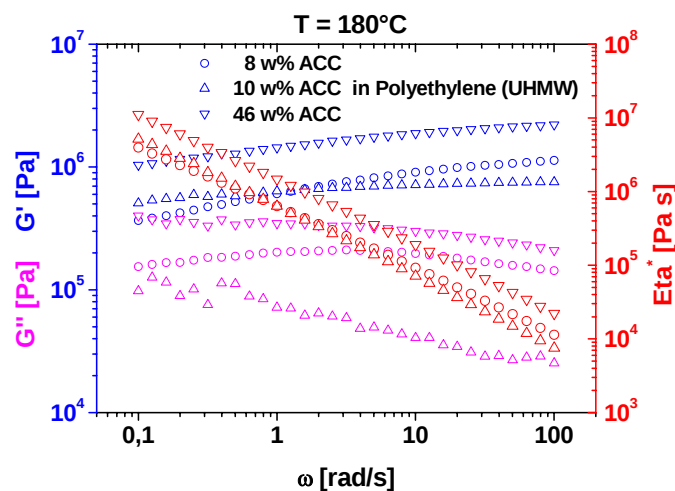


Abbildung 6.2 - Speicher und Verlustmodul sowie dynamische Viskosität der Proben A-C, die einen unterschiedlichen Füllstoffgehalt an ACC aufweisen.

Im Vergleich dazu gibt Abbildung 6.3 das Verhalten eines nicht-vernetzten Polymers über einen breiteren Frequenzbereich wieder. Generell nimmt der Speichermodul mit zunehmender Frequenz zu. Der Verlauf von G' weist einen mittleren Bereich auf, der Plateauzone genannt wird, in dem sich der Wert des Speichermoduls kaum ändert. Die Breite des Bereiches hängt vom Molekulargewicht ab und nimmt mit zunehmender Kettenlänge zu.¹⁴ Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert das Reptations-Modell nach DeGennes. Danach findet bei Polymeren oberhalb einer kritischen Masse M_e eine Verhakung der Polymere statt, die zu einer eingeschränkten Kettenbeweglichkeit führt. Im Modell von DeGennes wird diese Beweglichkeit auf den Raum einer Röhre, die durch die Verhakungspunkte begrenzt ist, definiert. Der Einfachheit werden diese Verhakungen als Fixpunkte betrachtet. Das Polymermolekül kann sich nur in einer schlängelnden Bewegung aus dieser hypothetischen Röhre herausbewegen. Bei sehr hoher Frequenz kann das Polymer diese Schlangenbewegung nicht mehr ausführen und nur noch kleine Segmentbewegungen liefern den Beitrag zu G' . Der Modul hängt in diesem Bereich nicht von dem Molekulargewicht ab. Diese Zone wird als Übergangsbereich („Transient-Zone“) definiert, weil die Polymerkonsistenz von kautschukartig zu glasartig wechselt, was sich ebenso im Anstieg des Verlustmoduls G'' zeigt (Abbildung 6.3 b). Bei einer sehr langsamen Scherungsfrequenz können sich hingegen die Ketten in einer schlängelnden Bewegung aus den Röhren hinausbewegen und in neue hineinbewegen. Unter diesen Bedingungen verhält sich das Polymer wie eine Flüssigkeit, die ein viskoses Verhalten zeigt. Der Übergang zu diesem Verhalten verschiebt sich mit abnehmendem Molekulargewicht zu höheren Frequenzen.

In Abbildung 6.4 ist dieses Verhalten für engverteiltes Polystyrol mit unterschiedlichem Molekulargewicht dargestellt. Ebenso ist in dieser Abbildung erkennbar, dass sich die Größe des Plateau-Moduls unabhängig von dem Molekulargewicht des Polymers verhält.¹⁵ In der Plateauzone leisten beide Prozesse, die Reptation zwischen den Verschlaufungen und die segmentelle Umordnung zwischen zwei Verschlaufungen, keinen substanziellen Beitrag zur Relaxation der Polymerkette. Das beobachtete Plateaumodul kann im Sinne des Röhrenmodells durch folgenden Ausdruck gegeben werden:

$$G_N^0 = \rho RT / M_e . \quad (6-8)$$

wobei sich die Masse M_e in Bezug auf das Molekulargewicht M aus dem Verhältnis der Konturlänge einer virtuellen Röhre zu deren Durchmesser ζ ergibt ($L/\zeta = M/M_e$).¹⁵ Demzufolge wird die Größe des Plateaumoduls durch die Masse des Polymers zwischen zwei Verschlaufungspunkten gesteuert.

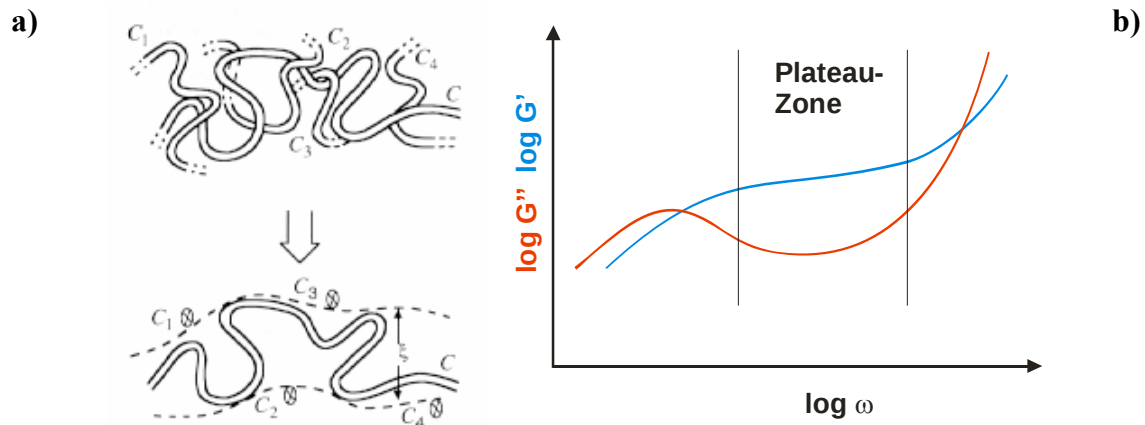


Abbildung 6.3 - (a) Reptation-Modell eines nicht-vernetzten Polymers und (b) dessen dynamisches Verhalten, bei dem sich infolge von Verschlaufungen ein Plateau-Niveau ausbildet.^{14,16}

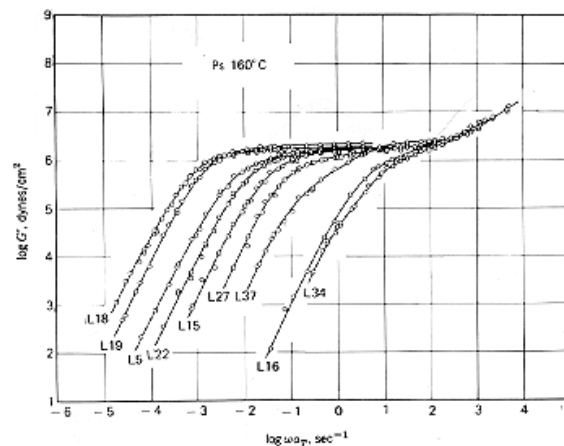


Abbildung 6.4 - Dynamisches Verhalten von Polystyrol-Proben mit unterschiedlichem Molekulargewicht, wobei sich die Breite der Plateau-Zone proportional dem Molekulargewicht verhält.¹⁴

Der Vergleich von G'' im theoretischen und im experimentell beobachteten Verlauf (Abbildung 6.3 b) und Abbildung 6.2) zeigt, dass sich die Proben mehr oder minder in diesem Plateau befinden. Da die Probe mit 8 Gew.% eingebautem ACC durch ein Maximum läuft, müssen im Gegensatz zu den anderen Proben die Synthesebedingungen dazugeführt haben, dass eine kürzere Molekülkette gebildet wurde, so dass bei dieser Probe das Plateauniveau nicht so stark ausgeprägt ist und G' schon bei einer höheren Frequenz abfällt. Hingegen befinden sich die beiden anderen Proben in der Plateau-Zone und G' weist einen ähnlichen Verlauf auf. Im Hinblick auf die Größe G_N^0 des Plateauniveaus unterscheiden sich beide Proben um eine halbe Dekade, was offensichtlich auf die unterschiedliche Menge an CaCO_3 zu führen ist. Die Höhe des Plateauniveaus in der Probe mit 48 Gew.% ACC entspricht dem Wert von UHMW-Polyethylenschmelzen ohne einen Zusatz, der oberhalb von 10^6 GPa liegt.¹⁷

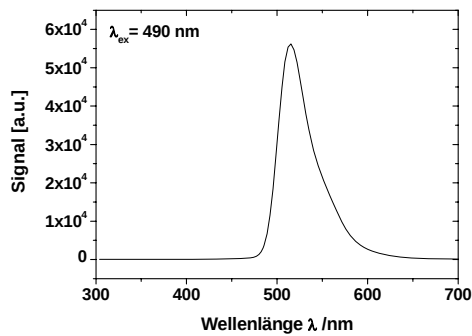
Zur Entwicklung eines aussagekräftigen Modells reichen die durchgeführten Experimente nicht aus; jedoch kann man die beobachtete Erniedrigung bei einem bestimmten ACC-Gehalt in der Richtung interpretieren, dass durch das ACC der Abstand der Verschlaufungen und damit die Masse M_e erhöht wird und somit gemäß Gleichung (6-8) die Lage des Plateauniveaus sich erniedrigt. Eine Erklärung dieses Phänomens kann in dieser Arbeit nicht erbracht werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Rastogi und Kumalakayar haben in diesem Zusammenhang weitere Experimente mit kommerziell verfügbarem CaCO_3 durchgeführt und ein Minimum im Plateaumodul im Bereich von 1 Gew.% inkorporiertem Calcit gefunden.¹⁸

Mit den hier durchgeführten Experimenten kann gezeigt werden, dass es möglich ist, eine homogen katalysierte Synthese von Polyethylen (UHMW) in Gegenwart von amorphen CaCO_3 -Partikeln durchzuführen und so amorphe Partikel zu inkorporieren. Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem PE bedarf weiterer Untersuchungen.

6.3 *Kompartisierung von niedermolekularen Verbindungen*

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, kann CaCO_3 als Träger für Medikamente eingesetzt werden, wobei negativ geladene Gruppen wie Sulfate, Phosphate und Carboxylate mit der positiv geladenen Oberfläche des CaCO_3 wechselwirken und eingebaut werden.⁴ In diesem Zusammenhang haben Tang et al. den Einfluss auf die Morphologie von anionischen Farbstoffen wie Methylblau, Fluorescein und Eosin, sowie Casein untersucht. Zur Fällung haben sie ähnlich unserer neu entwickelten Methode Diethylcarbonat als Carbonatquelle benutzt, wobei Ammoniak als Base verwendet wurde. Die Base und die Calciumchlorid-Lösung werden vorgelegt und mit Diethylcarbonat überschichtet. Die Reaktion findet über einen Zeitraum von 18 h Stunden statt. Im Unterschied zu der hier verwendeten Methode führt die langsamere Freisetzung von Carbonat zu einer geringeren Übersättigung, sodass das Produkt später entsteht und, wahrscheinlich via heterogene Keimbildung, Calcit entsteht. Dabei wirkten sich die Farbstoffe auf die gebildete Morphologie aus. Die Färbung der Produkte wird als intensiver beschrieben als die bei standardmäßig mit Na_2CO_3 und CaCl_2 gefällten Proben und kann durch Kochen über einen längeren Zeitraum in Wasser nicht geschwächt werden. Sie folgern daraus, dass die Farbstoffe eingebaut sind. Neben diesen qualitativen Beschreibungen, bezüglich Morphologie und Färbung, sind keine quantitativen Angaben über die Menge des eingebauten Farbstoffs gemacht worden.

a)



b)

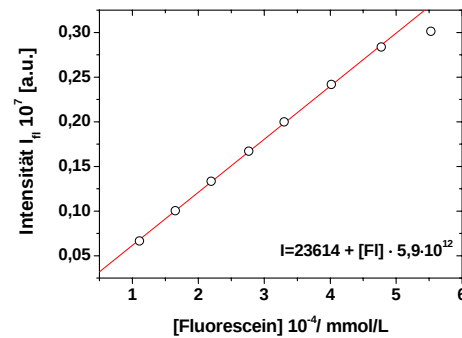


Abbildung 6.5 - Kalibrierung des Fluoreszenzsignals von Fluorescein.

In Anlehnung an diese Experimente bieten sich Fällungsversuche von ACC in Gegenwart von Fluorescein an, da sich diese Verbindung mittels Fluoreszenzspektroskopie in sehr kleinen Mengen nachweisen lässt. Zu diesem Zweck wird die Fällung von ACC entsprechend der Variante B durchgeführt, wobei der pH-Wert auf 7 durch Zugabe von verdünnter NaOH-Lösung eingestellt wird. Die Fällung wird bei gleicher Reaktionsdauer ($t = 20 \text{ min}$) bei verschiedenen Fluoresceinkonzentrationen durchgeführt und zur Aufarbeitung wird der Niederschlag mehrmals mit Ethanol gespült, bis die überstehende Lösung keine signifikante Färbung aufweist (vgl. Kapitel 8.6). Auf diese Weise wird ein mehr oder minder orange gefärbtes Produkt erhalten, dass sich in der Morphologie nicht signifikant von der Referenzprobe unterscheidet. Die Röntgenstreuung bestätigt, dass es sich um amorphes ACC handelt. Die adsorbierte und eventuell eingebaute Menge an Fluorescein kann durch Auflösen der Partikel in verdünnter Salzsäurelösung bestimmt werden. Zur Bestimmung der Fluoresceinkonzentration mittels Fluoreszenzspektroskopie muss jedoch der pH-Wert entsprechend den Bedingungen der Kalibrationskurve angepasst werden. Zu diesem Zweck wird die saure Lösung durch Zugabe von Base auf pH 9 eingestellt. Staub und andere unlösliche Rückstände werden durch Zentrifugation entfernt, da diese die Messung durch Streuung stören können.

Die Kalibration der Fluoreszenzspektroskopie erfolgt mit einer Verdünnungsreihe mit einer Fluoresceinkonzentration im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-4}$ bei einem pH-Wert von 9. Die Absorption der Fluoresceinlösung liegt in diesem Fall unter 0,05. Nur in solchen Fällen ist die Linearität zwischen Absorption und Fluoreszenz gewährleistet und die Fluoreszenzintensität kann gemäß dem Gesetz von Parker korreliert werden:

$$I_f = 2,3 \Phi_f I_0 \varepsilon(\lambda) \cdot c = \text{konst} \cdot c, \quad (6-9)$$

wobei die Quantenausbeute Φ_f , die Zahl der eingestrahnten Photonen I_0 und der Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ von Fluorescein in einer Konstante zusammengefasst werden.¹⁹ Bei hoher Verdünnung verhält sich das Integral des Emissionssignal I_f proportional der Konzentration. Abbildung 6.5 a) zeigt ein Emissionsspektrum einer Fluoresceinlösung mit einer Anregungswellenlänge von 490 nm. Die Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Konzentration ergibt einen linearen Zusammenhang, deren Steigung im Wert der Konstante in Gleichung (6-9) entspricht (vgl. Abbildung 6.5 b)). Aus diesem Zusammenhang kann bei einer Probe unbekannter Konzentration aus der Signalgröße die Konzentration abgelesen werden.

Die so bestimmte Fluoresceinkonzentration wird als Molenbruch von Stoffmenge Fluorescein pro Stoffmenge $\text{CaCO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ angegeben. In Abbildung 6.6 weist der Molenbruch der Versuchsreihe, bei der die Fällung in Gegenwart der angegebenen Fluoresceinkonzentration durchgeführt wird, einen sigmoidalen Verlauf aus. Dieser Verlauf kann im Sinne einer Langmuir'schen Adsorptionsisothermen interpretiert werden, nach der θ der Bruchteil der Partikeloberfläche ist, der vom Farbstoff besetzt ist und c_f die Konzentration von Fluorescein in Lösung darstellt.

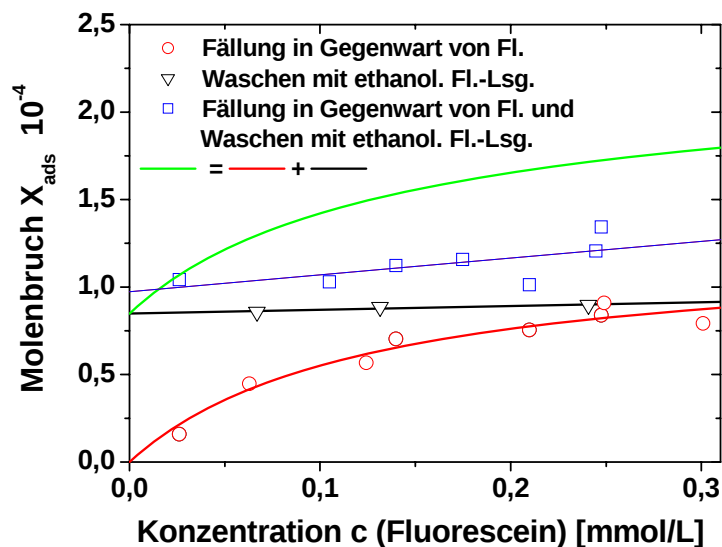


Abbildung 6.6 - Die mittels Fluoreszenzspektroskopie detektierte Fluorescein-Konzentration nach Auflösen der Probe in $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ und Einstellen des pH-Wertes auf 7 ist hier gegen die eingesetzte Fluoresceinkonzentration aufgetragen. Bei den Messreihen $\square$ und ∇ entsprechen die angegebenen Fluoresceinkonzentrationen der in wässriger Lösung zum Zeitpunkt der Partikelbildung herrschenden Konzentration. Im Gegensatz zu den Proben $\square$ sind die Proben ∇ mit einer ethanolischen Fluoresceinlösung ($c=0,24 \text{ mmol/L}$) 5 min gespült worden. Als Referenz sind die Proben $\circ$ mittels Standardsynthese ohne Farbstoffzusatz hergestellt und anschließend mit ethanolischer Fluoresceinlösung gespült worden. Bei der gewählten Konzentration wird bereits eine Sättigung erzielt.

θ kann jedoch ebenso durch das Verhältnis des Molenbruchs X_{ads} oder einer Stoffmenge n zum maximal adsorbierbaren Molenbruch $X_{\text{ads,max}}$ bzw. n_{max} ausgedrückt werden, wodurch sich folgender Zusammenhang ergibt:

$$\theta = \frac{X_{\text{ads}}}{X_{\text{ads,max}}} = \frac{c_{\text{fl}}}{b + c_{\text{fl}}} \Leftrightarrow X_{\text{ads}} = X_{\text{ads,max}} \frac{c_{\text{fl}}}{b + c_{\text{fl}}}, \quad (6-10)$$

wobei die Konstante b die kinetische Adsorptions- und Desorptionskonstante beinhaltet. Durch diesen Zusammenhang lässt sich der gefundene Verlauf der experimentellen Werte gut annähern. In einem ähnlichen Konzentrationsbereich führt die Adsorption von Fluorescein aus ethanolischer Lösung, die durch Zugabe von wenig NaOH-Lösung alkalisch gestellt worden ist, zu einer konstanten Menge von adsorbiertem Fluorescein auf dem ACC. Die Werte liegen zwar über den Werten der Proben, die bei einer vergleichbaren Konzentration in situ gebildet wurden, jedoch überschreiten sie nicht die Sättigungsgrenze $X_{\text{ads,max}}$ mit $1,2 \cdot 10^{-4}$, welche sich aus dem extrapolierten Kurvenverlauf abschätzen lässt. Dieser Wert wird auch nicht überschritten, wenn die Fällung zunächst in Gegenwart von Fluorescein durchgeführt und im Folgenden der erhaltene Niederschlag mittels ethanolischer Fluoresceinlösung behandelt wird. Die Konzentrationen der Proben weisen einen linearen Trend mit einer geringen Steigung auf. Der beobachtete Verlauf wird so interpretiert, dass durch nachträgliche Behandlung mit ethanolischer Fluoresceinlösung eine Sättigung mit dem Farbstoff auf der Oberfläche erzielt wird. Die geringfügige, positive Abweichung kann durch Farbstoffeinschlüsse verursacht werden, die vermutlich dann zu Stande kommen, wenn mehrere Partikel aggregiert sind. Dennoch wird nicht eine Addition der Langmuir-Adsorptionsisotherm aus der in situ Fällung von ACC und der im ethanolischen Medium adsorbierten beobachtet. Aus diesem Zusammenhang schlussfolgern wir, dass die Farbstoffe, die in situ von den Partikeln aufgenommen werden, nicht eingebaut sind, sondern zum größten Teil an der Oberfläche adsorbiert vorliegen.

Im Hinblick auf Kapitel 5, in dem für amorphes Calciumcarbonat ein Bildungsmechanismus via binodaler Entmischung vorgeschlagen wird, kommt diese Beobachtung entgegen. Eine simple Betrachtung der Oberflächenverhältnisse eines Aggregates, welches durch Clusterbildung oder in Form einer Zwiebelschale wächst, würde implizieren, dass ein deutlicher Effekt bei dem Adsorptionsversuch, der zunächst in situ und anschließend aus ethanolischer Lösung erfolgt, zu erwarten sei. In Abbildung 6.7 sind verschiedene Wachstumsmodelle dargestellt. Im Falle A wächst der Partikel in einer Einheit, wobei adsorbierte Farbstoffpartikel durch CaCO_3 -Species desorbiert werden und somit sich die Menge des adsorbierten Farbstoffs proportional der Oberfläche der Kugel verhält.

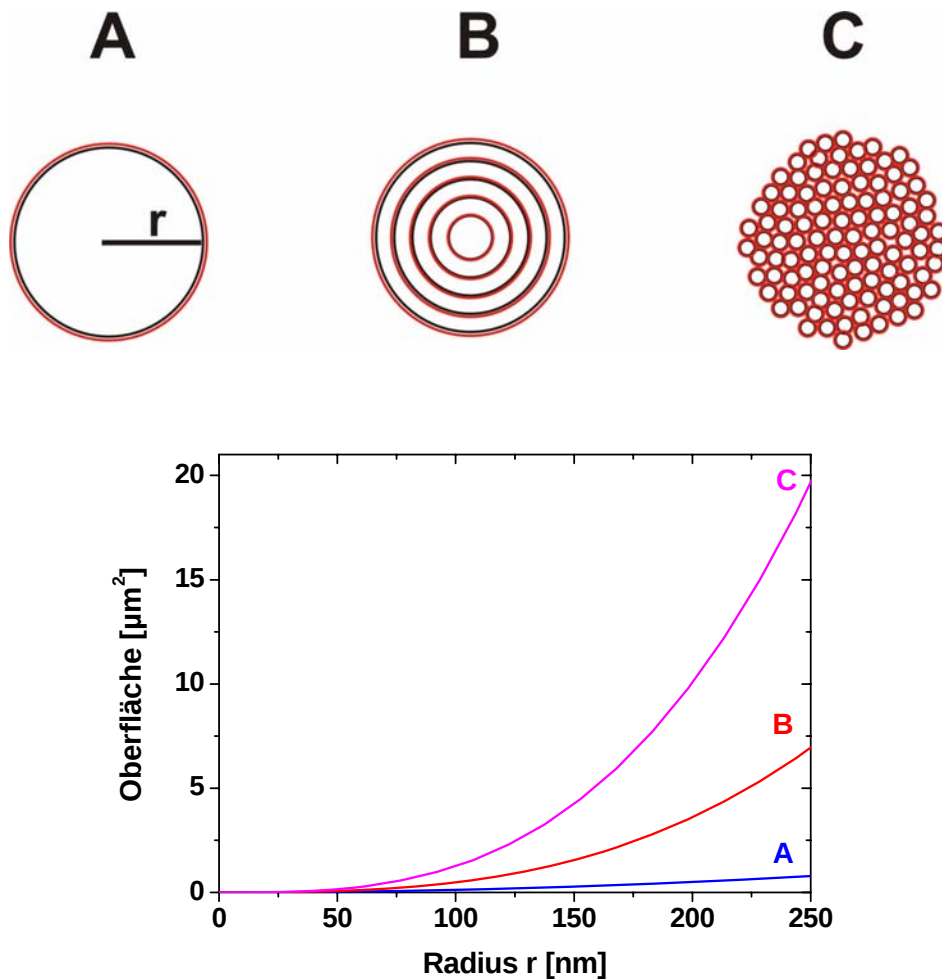


Abbildung 6.7 - Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit des Partikelradius. Die kleinste Oberfläche, die den Farbstoffmolekülen zur Verfügung steht, wird durch die flüssig-flüssig Entmischung erzielt, bei der nur die Oberfläche des Tropfens zur Adsorption zur Verfügung steht (A). Im Fall eines „Zwiebelschalen“-Wachstums, bei dem die Farbstoffmoleküle mit den einzelnen Schichten eingelagert werden, steht eine höhere Oberfläche zur Verfügung (B). Die größte Oberfläche wird durch Aggregation von Clustern erzielt, wobei zur Berechnung von einem Radius $r = 10$ nm ausgegangen wird.

Im Zwiebelschalenmodell (B) findet das Wachstum durch Ablagerung von Schichten statt, das zur Inkorporierung von Farbstoffmolekülen führt. Im Modell wird von einer konstanten Schichtdicke (10 nm) ausgegangen. Bei den hier vorliegenden Partikeln müsste somit bei gleicher Besetzungsdichte der Farbstoffmoleküle die Behandlung von ethanolischen Fluorescein viel stärker ins Gewicht fallen. Gleiches gilt für das Modell, bei dem das Wachstum via Clusterbildung verläuft. Eine Verstärkung des Effekts müsste auch dadurch erzielt werden, dass solche Aggregate eine poröse Struktur aufweisen und die Farbstoffaufnahme, bedingt durch die zusätzliche Behandlung mittels ethanolischer Fluorescein-Lösung, sich noch deutlicher zeigen müsste. Zur Berechnung der spezifischen

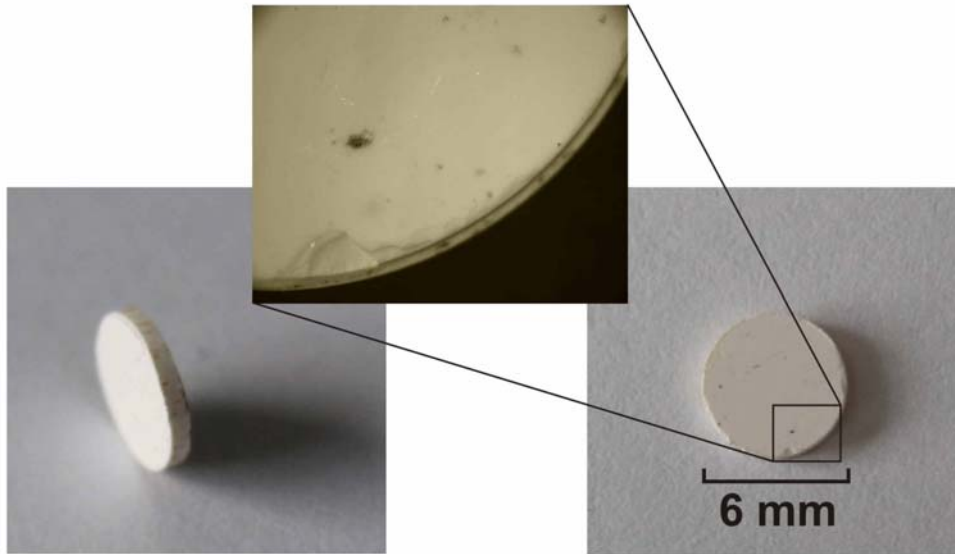
Oberfläche eines solchen Aggregates wird von einer Raumauffüllung der Cluster in einer Kugel mit dem Radius r entsprechend einer dichten Kugelpackung von 74% ausgegangen. Für den Radius wird ein Wert von 10 nm angenommen. Der Graph in Abbildung 6.7 zeigt bei gleichen Partikel- bzw. Aggregatradii die spezifische Oberfläche, die den Farbstoffmolekülen zur Adsorption zur Verfügung steht. Demnach unterscheiden sich die Wachstumsmodelle B und C deutlich von dem „Single-Nucleus“-Ansatz.

Die hier vorliegenden Resultate reichen zwar nicht aus, die Modelle B und C mit absoluter Sicherheit zu negieren, jedoch kann die minimale Abweichung der blauen Linie von der schwarzen Linie in Abbildung 6.6 eher im Sinne von Partikelwachstumsdefekten interpretiert werden, die zur Einlagerung von Farbstoffmolekülen führt, als durch das Schichtwachstumsmodell bzw. durch das Clusterbildungsmodell. Diese Überlegungen können auf die Fällung von ACC ohne Zusatz übertragen werden und stehen im Einklang mit der Bildung von sphärischen Partikeln, von denen wir annehmen, dass diese einen flüssigen Zustand durchlaufen.

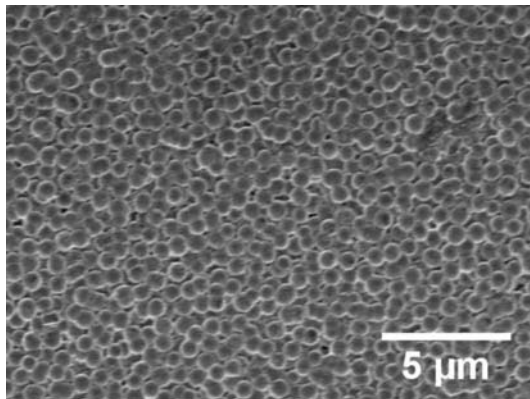
6.4 ACC-Pressling

In Hinblick auf eine industrielle Verwendung kann es durchaus von Nutzen sein, wenn ein Material durch Druckeinwirkung in eine bestimmte Form gebracht wird. Im Fall des synthetisierten ACC bietet sich aufgrund der sphärischen Partikelgeometrie diese Art der Formgebung an, da die Partikel unter Druck einander ausweichen können und so die Form gut ausfüllen. Schmelzextrusionsverfahren können aufgrund der thermischen Eigenschaften, die vor der Verflüssigung zur Zersetzung führen, nicht angewendet werden. Zur Herstellung eines ACC-Presslings wird das Pulver in ein Pressbesteck gegeben, welches normalerweise in der Rheologie zum Pressen von Polymertabletten Anwendung findet. Unter einem Druck von 1,4 kbar wird das ACC eine Stunde lang zu einer Tablette gepresst. Das Anhaften der Tablette am Stahlpressbesteck wird durch Kaptoneinlagen verhindert, die sich anschließend einfach von der Tablette entfernen lassen. In Abbildung 6.8 ist der so erhaltene Pressling abgebildet. In der Ausschnittsvergrößerung, die mit einem Mikroskop aufgenommen wurde, erkennt man an der Bruchstelle, dass es sich um ein poröses Material handelt. Ein Blick unter dem Elektronenmikroskop, wie man in Abbildung 6.8 b)/c) erkennen kann, bestätigt, dass der Pressling noch aus den ursprünglichen sphärischen Partikeln besteht. Eine anschließende Temperierung bei 400°C, die zur Kristallisation des ACC führt, bewirkt keine signifikante Änderung der Morphologie, wie es bereits bei der nichtkompaktierten Probe beobachtet wurde.

a)



b)



c)

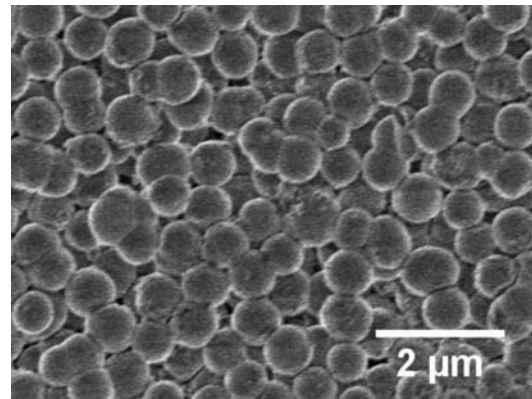


Abbildung 6.8 - Amorphes CaCO_3 (ACC), welches mit einem Druck von 1,4 kbar bei Raumtemperatur zu einer Tablette gepresst wird. Unter dem SEM sind noch die ursprünglichen ACC-Partikel erkennbar (b+c).

Die poröse Struktur, die eine statische Verwendung des Werkstücks ausschließt, bietet jedoch eine große Oberfläche, wodurch verschiedene Anwendungen, wie z.B. der Einsatz als Wasserstoffspeicher für Brennstoffzellen, denkbar sind. Die Kapazität könnte in einer BET-Messung ermittelt werden. Ebenso kann CaCO_3 mit dieser Makrostruktur als Templat für Hydroxyapatit dienen. Zum Vergleich wird unter hydrothormaler Einwirkung von Ammoniumphosphat auf Korallen Hydroxyapatit erhalten.²⁰ Dabei wäre zu testen, ob besser von amorphem oder kristallinem Calcit ausgegangen wird, was sehr leicht durch Tempern erhalten wird.

6.5 Synthese von ACC in größeren Mengen

Zu einer industriellen Anwendung des ACC bedarf es jedoch einer Synthesemethode bei der entweder in einem Ansatz eine große Ausbeute erzielt wird oder die Produktion kontinuierlich verlaufen kann. Bei der bisher gewählten Methode von ACC wird jedoch nur 40% des eingesetzten Calciumchlorids umgesetzt. Eine Steigerung konnte durch Erhöhung der Dimethylcarbonat- und Basenkonzentration erzielt werden, wobei das Produkt sich in der Zusammensetzung von dem des ACC unterscheidet. Aufgrund der Mitfällung von Calciumhydroxid wird es alkalisches ACC genannt. Ein ähnliches Resultat dürfte sich bei der Erhöhung der Calciumionenkonzentration zeigen. In einem gewissen Rahmen können wir durch Anpassung der Calcium- und DMC-Konzentration eine Optimierung der Ausbeute erzielen. Die Produktion von größeren Mengen kann jedoch nur in einem kontinuierlichen Reaktor erzielt werden.

Zur Modellierung der kontinuierlichen Reaktionsführung wird der Ansatz des alkalischen ACC gewählt, weil diese Reaktion eine kurze Induktionszeit hat und somit die Verweilzeit im Reaktor kurz gehalten werden kann. Der experimentelle Aufbau, der aus einem mit Wasser gefüllten Silikonschlauch besteht, in den beide Reaktionskomponenten via Tropftrichter zugeführt werden, ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

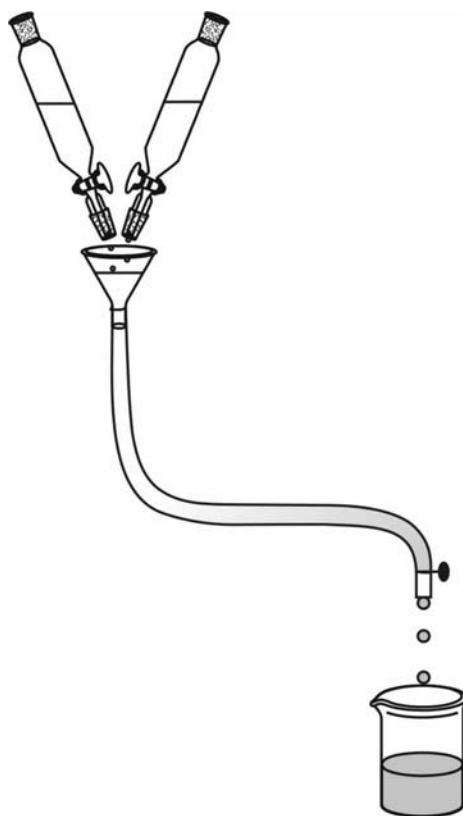


Abbildung 6.9 - Experimenteller Aufbau des Durchflussreaktors.

Die Mischung des Reaktionsprodukts erfolgt im Tropftrichter durch Diffusion. Als Reaktor dient ein mit Wasser gefüllter Silikonschlauch, bei dem der Abfluss der Flüssigkeit mit einer Schlauchklemme reguliert wird. Die Kontrolle über die Zugabe beider Flüssigkeiten, sowie die entsprechende Regulation des Abflusses erweist sich als schwierig und muss ständig nachreguliert werden. Nach einiger Zeit zeigt sich eine zunehmende Trübung am Ende des Silikonschlauchs. Die Probenentnahme erfolgt nach 7 min und 18 min durch Einleiten einer kleinen Menge der Suspension in Methanol, wodurch die Reaktion gestoppt wird. Der isolierte Niederschlag zeigt ein inhomogenes Bild, was sich durch Schwankungen in der Eduktzugabe erklären lässt. Im Großen und Ganzen werden jedoch sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 400 bis 900 nm erhalten, bei denen es sich um amorphes Calciumcarbonat handelt (vgl. Abbildung 6.10). Unter anderem wird die Bildung von Calcit-Kristallen beobachtet.

Eine bessere Produktkontrolle ist zu erwarten, wenn die Eduktzugabe kontinuierlich über eine peristaltische Pumpe z.B. erfolgen kann und so ein kontinuierlicher Reaktionsfluss gewährleistet ist. Obwohl keine gute Kontrolle über die Partikelmorphologie auf diesem Wege erhalten wird, kann gezeigt werden, dass die kontinuierliche Synthese von amorphem CaCO_3 möglich ist.

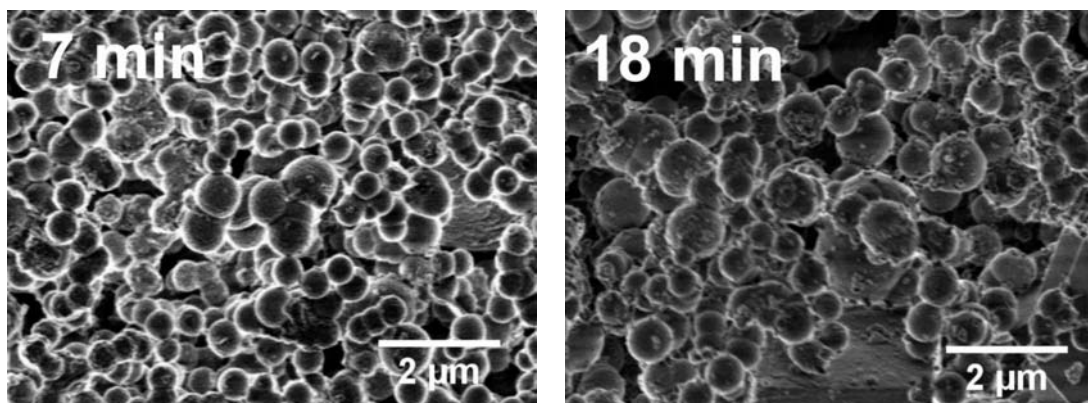


Abbildung 6.10 - Alkalische ACC, welches in einem Durchflussreaktor synthetisiert und nach 7 bzw. 18 min kontinuierlichem Durchfluss isoliert wird. Neben den sphärischen, amorphen CaCO_3 wird unter anderem auch Calcit gebildet, wie in der nach 18 min isolierten Probe zu erkennen ist.

6.6 *Schlussfolgerung*

Dieses Kapitel zeigt, dass es sich bei Calciumcarbonat nicht nur um eine lästige Verbindung handelt, die einem den Alltag erschweren kann, so z.B. beim Wäschewaschen und beim Spülen von Gläsern und dergleichen, sondern aus dessen Verwendung haben sich in der Vergangenheit zahlreiche Entwicklungen im Bereich der Papierherstellung und Kunststoffverarbeitung aufgetan. Calciumcarbonat trägt zum strahlenden Weiß von holzfreiem Papier und dessen Haltbarkeit bei und verbessert die mechanischen Eigenschaften von PVC-Kunststoffen.

In diesen Zusammenhang wurde die Wirkung von alkalischem ACC in der Synthese von hochmolekularen Polyethylen getestet. Aufgrund der hohen intrinsischen Viskosität von UHMW-PE kann der Füllstoff nicht eingearbeitet werden. Bei einem Füllstoffgehalt von 8% und 10% konnte kein alkalisches ACC auf der Polymeroberfläche nachgewiesen werden. In rheologischen Messungen zeigt jedoch der Plateaumodul ein Abfall um eine halbe Dekade, was nur auf die Wirkung des ACC zu führen ist. Es ist zu vermuten, dass es durch die Gegenwart des Füllstoffs zu einer Vergrößerung des Abstandes der Verschlaufungspunkte kommt. Ein solcher Effekt ist bisher noch nicht beobachtet worden und bedarf weiterer Experimente.

Mittels Fluoreszenzspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die Fällung von ACC in Gegenwart von Fluorescein nur zu einem geringen Teil eingebaut wird. Dieses Ergebnis entspricht dem Modell der Entstehung von sphärischen Partikeln durch eine flüssig-flüssig Entmischung. Die aufgenommene Menge ist jedoch so gering, dass eine Anwendung als Wirkstoffträger unrentabel ist. Die sphärischen Partikel können zu makroskopischen Objekten geformt werden, die eine hohe Oberfläche aufweisen. In einem Demonstrationsversuch konnte gezeigt werden, dass die kontinuierliche Synthese von amorphem CaCO_3 möglich ist. Zu diesem Zweck wird eine bessere Kontrolle der Eduktzugabe benötigt.

6.7 Literatur

- (1) Naydowski, C.; Hess, P.; Strauch, D.; Kuhlmann, R.; Rohleder, J. In *Calcium Carbonat - Von der Kreidezeit ins 21. Jahrhundert*; Tegethoff, F. W., Ed.; Birkhäuser Verlag: Basel, 2001; 197-302.
- (2) Roskill Information Services. *Precipitated Calcium Carbonate*; 2005; <http://www.roskill.com/reports/prePublication/prepubprecipitated>
- (3) Roskill Information Services. *Ground Calcium Carbonate*; 2004; <http://www.roskill.com/reports/ground>
- (4) Ueno, Y.; Futagawa, H.; Takagi, Y.; Ueno, A.; Mizushima, Y. *J. Control. Release* **2005**, *103*, 93-98.
- (5) Briggs, C. C. In *Plastics Additives*, 1. Auflage.; Pritchard, G., Ed.; Chapman & Hall: London, 1998; 148-152.
- (6) Elias, H.-G. In *Makromoleküle*, 5. Auflage.; Hüthig & Wepf Verlag: Basel, 1992; Vol. 2, 345-350.
- (7) Rastogi, S. In *Polymer Crystallization: observations, concepts and interpretations*; Sommer, J.-U.; Reiter, G., Eds.; Springer Verlag: Berlin, 2003; Vol. 606, 17-47.
- (8) Berry, G. C.; Fox, T. G. *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* **1968**, *5*, 262-357.
- (9) Mitani, M.; Mohri, J.; Yoshida, Y.; Saito, J.; Ishii, S.; Tsuru, K.; Matsui, S.; Furuyama, R.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kojoh, S.; Matsugi, T.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3327-3336.
- (10) Sharma, K. G. *Easily Processable Ultra High Molecular Weight Polyethylene with Narrow Molecular Weight Distribution*; TUE: Eindhoven, 2005.
- (11) Mendes, L. C.; Jatoba, L. F. C.; Ferreira, A. F.; Garcia, M. E. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 315-320.
- (12) Rudnik, E.; Dobkowski, Z. *J. Therm. Anal.* **1997**, *49*, 471-475.
- (13) Macosko, C. W. In *Rheology Principles, Measurements, and Applications*; Wiley-VCH: New York, 1994; 121-125.
- (14) Ferry, J. D. In *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. Auflage.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1980; 366-403.
- (15) Ferry, J. D. In *Viscoelastic Properties of Polymers*; Wiley-VCH: New York, 1980; 244-263.
- (16) Macosko, C. W. In *Rheology Principles, Measurements, and Applications*; Wiley-VCH: New York, 1994; 475-514.
- (17) Bastiaansen, C. W. M.; Meyer, H. E. H.; Lemstra, P. J. *Polymer* **1990**, *31*, 1435-1440.
- (18) Rastogi, S.; 2005; persönliche Kommunikation
- (19) Schmidt, W. *Optische Spektroskopie*, 2. Auflage; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- (20) Hu, J.; Fraser, R.; Russell, J. J.; Ben-Nissan, B.; Vago, R. *J. Mater. Sci. Technol.* **2000**, *16*, 591-595.

Kapitel 7 – Zusammenfassung und Ausblick

In der Vergangenheit haben Untersuchungen an biologischen und Modell-Systemen gezeigt, dass amorphes Calciumcarbonat als instabiles Zwischenprodukt auftritt. Über dessen Rolle im Fällungsprozess von CaCO_3 ist nicht viel bekannt und es wird davon ausgegangen, dass es als CaCO_3 -Speicher für die nachfolgenden kristallinen Produkte dient. Der genaue Reaktionsablauf, der zur Bildung von amorphem Calciumcarbonat (ACC) führt, ist nicht bekannt.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Fällungstechnik, die die Beobachtung der Bildungskinetik von ACC durch Lichtstreuung ermöglicht. Der Nachteil etablierter Fällungsmethoden von CaCO_3 besteht in der Heterogenität der Reaktionsbedingungen und der Zeitskala auf der die jeweilige Fällungsmethode abläuft. Die rasche Zusammenführung einer carbonathaltigen Lösung mit einer calciumhaltigen führt zu einer schnellen Bildung von CaCO_3 , die aufgrund der zu starken Trübungszunahme mittels eines standardmäßigen Aufbaus einer Lichtstreuungsanlage nicht verfolgt werden kann. Heterogene Reaktionsbedingungen können bei diesem Reaktionsablauf nicht ausgeschlossen werden. Ebenso ungeeignet sind CO_2 -Diffusionsmethoden, die über einen sehr langen Zeitraum ablaufen. Zur Verfolgung der CaCO_3 -Bildung mittels Streuung werden homogene Reaktionsbedingungen benötigt. In diesem Kontext haben wir eine Methode entwickelt, die durch alkalische Hydrolyse von einem Alkylcarbonat zur homogenen Freisetzung von Carbonat in Lösung führt.

In Fällungsexperimenten wurde gezeigt, dass die Fällung unter nicht-turbulenten Bedingungen zur Bildung von amorphem Calciumcarbonat führt. Hinsichtlich der Basenmenge und der Alkylcarbonatmenge, die äquivalent oder im Überschuss zur Calciumionenkonzentration eingesetzt wurde, sind zwei verschiedene Fällungsprodukte synthetisiert (alkalisches ACC und ACC) und in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung, thermischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert worden. In beiden Fällen wird ein amorphes CaCO_3 mit einem Wassergehalt von 0,5 mol/L pro Mol CaCO_3 erhalten. Das alkalische ACC weist auf Grund der stark alkalischen Reaktionsbedingung die Mitfällung von Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) auf. Des Weiteren unterscheiden sich die Produkte hinsichtlich ihrer thermisch induzierten Kristallisation. Die durch Erhitzung der Probe auftretende Freisetzung von Wasser erfolgt beim alkalischen ACC

spontan und bei ACC über einen größeren Bereich. Anhand des Fällungsproduktes ACC konnten wir zeigen, dass schnelle Freisetzung von Wasser eine partielle Kristallisation von Calcit induziert, die bei weiterer Erwärmung bis 300°C in vollständiger Umwandlung in Calcit endet. Die partielle Kristallisation kann durch langsame Erhitzung vermieden werden.

Die in situ Generierung von Carbonat führt zur Bildung von sphärischem amorphem Calciumcarbonat, das eine gewisse Tendenz zur Koazervation zeigt. Die bei gleichem Reaktionsumsatz beobachtete Temperaturabhängigkeit des Partikelradius konnten wir unter Annahme einer Mischungslücke mit unterer kritischer Mischungstemperatur interpretieren. Für die Bildung von amorphem Calciumcarbonat schlagen wir daher einen Mechanismus via binodaler flüssig-flüssig Entmischung vor. Nach einer kurzen Keimbildungsperiode können flüssige Tröpfchen aus wasserhaltigem CaCO_3 wachsen und dann infolge von stetigem Wasserverlust glasartig erstarren und so amorphes Calciumcarbonat bilden.

Bekräftigt wird dieses Modell durch die Wachstumskinetik, die mittels Lichtstreuung und SAXS verfolgt worden ist. In den Fällungsversuchen sind je nach Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Zeitgesetze des Teilchenwachstums erkennbar: Bei schneller Freisetzung von Carbonat liegt ein parabolischer Verlauf des Radienwachstums vor; hingegen führt eine langsame Freisetzung von Carbonat zu einem linearen Wachstum der Radien. Diese Abhängigkeiten lassen sich im Rahmen der bekannten Kinetik der flüssig-flüssig Entmischung deuten.

Ferner wurde der Einfluss von doppelhydrophilen Blockcopolymeren (PEO-PMMA), von denen eine gute Steuerung der Morphologie des Calcits bekannt ist, auf die Teilchengröße und die Kinetik der Bildung von amorphem Calciumcarbonat untersucht. Doppelhydrophile Blockcopolymere gelten als Modellsysteme für komplexe Proteine, die in Organismen die Abscheidung von CaCO_3 beeinflussen. Zum Einsatz kommen zwei verschiedene Blockcopolymere, die sich in der Länge des PEO-Blocks unterscheiden. Im Fällungsexperiment führt das in sehr kleinen Konzentrationen vorliegende Blockcopolymer zur Stabilisierung von kleineren Partikeln. Das Blockcopolymer mit der längeren PEO-Einheit weist eine größere Effizienz auf. Die Stabilisierung der Partikel durch die Polymere zeigt sich auch im isolierten Zustand des Fällungsprodukts, bei dem die thermisch induzierte Kristallisation bei einer höheren Temperatur abläuft als beim nichtstabilisierten ACC. Die Ergebnisse lassen sich durch Annahme von Adsorption des Polymers an der Oberfläche der ACC-Partikel interpretieren.

Der Einfluss der doppelhydrophilen Blockcopolymere auf die Bildung von ACC deutet darauf, dass amorphes Calciumcarbonat eine komplexere Rolle als lediglich die eines

Calciumcarbonatspeichers für das spätere Wachstum kristalliner Fällungsprodukte einnimmt. Für die Wirkung von Polymerzusätzen muss somit nicht nur die Wechselwirkung mit den gegen Ende gebildeten Kristalle betrachtet werden, sondern auch der Einfluss, den das Polymer auf die Bildung des amorphen Calciumcarbonats hat. Es ist davon auszugehen, dass die Stabilisierung des amorphen Calciumcarbonats einen Einfluss auf das im späteren Reaktionsverlauf entstehende Endprodukt nimmt.

Die hier neu entwickelte Methode bietet die Möglichkeit, auch für komplexere Polymere, wie z.B. extrahierte Proteine, den Einfluss auf die Bildung der amorphen Vorstufe zu untersuchen. Als Ausblick für diese Arbeit bietet sich für zukünftige Experimente die Auffindung von Reaktionsbedingungen an, die zur Stabilisierung der flüssigen amorphen Phase führen, wodurch der Mechanismus der flüssig-flüssig Entmischung für amorphes Calciumcarbonat bestätigt wird.

Kapitel 8 – Experimenteller Teil

8.1 *Analysemethoden und Geräte*

8.1.1 Elektronenmikroskopie

Die rasterelektronischen Aufnahmen wurden mit einem Gerät des Typs LEO 1530 Gemini durchgeführt. Zu diesem Zweck wird etwas Pulver auf einen Kohlenstoff-Leitstab aufgebracht und mit einem Spatel angepresst. Die Aufnahmen der unbeschichteten Proben werden bei einer Beschleunigungsspannung von 1kV in einem Arbeitsabstand von 5-6 mm mit einem Inlens-Detektor aufgenommen.

8.1.2 Röntgenstreuung

Die Röntgenstreukurven sind in einem Bragg-Brentano Pulverdiffraktometer PW 1820 der Firma Philips aufgenommen. Bei diesem wird die Probe auf einem Aluminiumteller flach aufgestrichen und die Reflexe werden sequentiell mit einem Zählrohr erfasst. Dabei wird der Probenteller kontinuierlich um den Winkel Θ verschoben und der Detektor mit dem doppelten Winkel 2Θ nachgeführt.

8.1.3 TGA und DSC

Die DSC-Kurven für das alkalische ACC und das ACC werden mit einem Wärmefluss-Kalorimeter DSC-30 der Firma Mettler-Toledo mit einem Temperatur-Regler TA15 unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. In Aluminium-Tiegeln mit einem Volumen von 40 μ L wird die Probe vorgelegt, wobei wahlweise das System offen oder geschlossen ist.

8.1.4 Lichtstreuung

Die Lichtstreuemessungen werden an einer kommerziellen Anlage von ALV durchgeführt. Für die dynamische Lichtstreuung dient als Lichtquelle ein Krypton-Ionenlaser mit einer Wellenlänge von 514 nm. Die Korrelation erfolgt mittels Multitau-Hardwarekorrelator. Für die statische Lichtstreuung kommt ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 647 nm zum Einsatz.

8.1.5 Raman- und IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Raman-Spektren wird das Gerät RFS 100/S von Bruker verwendet. Die zu untersuchende Probe wird auf einer Aluminiumhalterung vorgelegt. Die IR-Spektren werden mit einem 730 FTIR-Spektrometer von Nicolet aufgenommen, wobei die Proben mit KBr vermischt werden (Probenmenge ca. 10 Gew.%).

8.1.6 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektren der Fluoresceinlösungen werden mit einem TIDAS Fluoreszenz-Dioden-Spektrometer von J&M aufgenommen. Als Lichtquelle dient ein schneller Monochromator mit Xenon-Lampe (Mono-CXL 75-2, Leistung 75 Watt).

8.1.7 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren zur kinetischen Hydrolyse von Dimethylcarbonat werden an einem Bruker 300-MHz-Spektrometer gemessen. ^1H -MAS-NMR-Spektren von amorphem Calciumcarbonat werden mit einem 500-MHz- und die ^{13}C -CP-NMR-Spektren mit einem Bruker 300-MHz-Spektrometer aufgenommen.

8.2 Fällungsvorschriften

In allen Fällungsversuchen wird ausschließlich gereinigtes Wasser (Milli-Q ultra pur) verwendet. Alle Chemikalien sind von Fluka in höchster Reinheit bezogen und werden als solche eingesetzt.

8.2.1 Fällung von alkalischem ACC (Überschuss an NaOH und DMC - Variante A)

In einem 50 mL Messkolben werden 147 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka) (0,001 mol) vorgelegt und in etwas MilliQ-Wasser gelöst. Anschließend werden 450 mg Dimethylcarbonat (0,005 mol) hinzugegeben und mit MilliQ-Wasser auf ein Gesamtvolumen von 50 mL aufgefüllt. In einem zweiten 50 mL Messkolben werden 20 mL einer 0,5 N NaOH-Lösung auf 50 mL Gesamtvolumen verdünnt. Die Kolben werden in einem Thermostat temperiert und die Reaktion erfolgt durch simultane Zusammengabe beider Lösungen in einem doppelwandig temperierten Reaktor. Die Homogenisierung der Reaktionsmischung erfolgt mittels Magnetrührer. Nach einer gewissen Reaktionszeit wird die Reaktion gestoppt, indem die Suspension in Zentrifugengläser überführt und der Niederschlag abgetrennt wird (4000 U/min, 2 min). Wässrige Rückstände werden mittels Aceton und erneuter Zentrifugation entfernt. Die Trocknung des Niederschlags erfolgt über Nacht im Vakuum.

8.2.2 Fällung von alkalischem ACC (Überschuss an NaOH und DMC - Variante B)

Diese Prozedur unterscheidet sich nur in der Wahl des Reaktionsgefäßes. Anstelle eines doppelwandig, temperierten Reaktors wird ein 100 mL Messkolben verwendet, in dem die Calciumionen-/DMC-Lösung vorgelegt wird. Nach erfolgter Temperierung beider Lösungen wird die Reaktion durch Zugabe der Basenlösung gestartet. Die Homogenisierung des Reaktionsgemischs wird durch Schütteln erreicht. Die Aufarbeitung entspricht der Vorgehensweise in Variante A.

8.2.3 Fällung von ACC mit äquimolarer Menge an CaCl_2 und DMC (Variante A)

Analog der obigen Vorschrift werden zunächst in einem 50 mL Kolben 147 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,001 mol) und gegebenenfalls ein Polymeradditiv eingewogen und in MilliQ-Wasser gelöst. Im Fall eines Polymerzusatzes wird durch Zugabe verdünnter Natronlauge (0,1 N) der pH-Wert auf 7 eingestellt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 90 mg DMC und das Gesamtvolumen wird auf 50 mL eingestellt. In einem zweiten 50 mL Messkolben werden 4 mL 0,5 N NaOH-Lösung (oder entsprechend weniger) gegeben und auf 50 mL mit MilliQ-Wasser verdünnt. Zur Reaktion werden beide Kolben temperiert und simultan in einem doppelwandigen Reaktionsgefäß unter Rühren vereint. Nach 30s wird der Magnetprüher entfernt und nach einer gewissen Reaktionszeit wird der Niederschlag wie in der vorangegangenen Variante A verarbeitet.

8.2.4 Fällung von ACC mit äquimolarer Menge an CaCl_2 und DMC (Variante B)

Diese Prozedur unterscheidet sich nur in der Wahl des Reaktionsgefäßes. Anstelle eines doppelwandig, temperierten Reaktors wird ein 100 mL Messkolben verwendet, in dem die Calciumionen-/DMC-Lösung vorgelegt wird. Nach erfolgter Temperierung beider Lösungen wird die Reaktion durch Zugabe der Basenlösung gestartet. Die Homogenisierung des Reaktionsgemischs wird durch Schütteln erreicht. Die Aufarbeitung entspricht der Vorgehensweise in Variante A.

8.3 *Probenvorbereitung für Licht-Streuexperimente*

Für die Streuexperimente werden die Lösungen entsprechend den Fällungsversuchen angesetzt. Durch Zugabe von 3 mL der Basenlösung zu 3 mL der calciumchloridhaltigen Lösung wird die Reaktion gestartet. In einer Flowbox wird das Reaktionsgemisch dreimal mit einem GS-Filter (Porengröße 0,22 μm) gereinigt und in eine staubfreie Lichtstreu­küvette überführt. Nach der angegebenen Zeit wird diese Küvette in das temperierte Toluolbad eingesetzt und die Messreihe gestartet.

8.4 *Synthese von hochmolekularem PE (PE-UHMW)*

Zur Inkorporierung wird alkalische ACC verwendet, welches mit Variante B bei 20°C gefällt und nach 5 min aufgearbeitet wurde. Das getrocknete Produkt wird in 150 mL wasserfreiem Toluol mittels Ultraschall dispergiert und die Suspension wird unter Rühren in einem Polymerisationsreaktor mit Ethylen-Gas gesättigt. Zu dieser Mischung werden 2 mL (1,8 mmol) Triisobutylaluminium und 1 mL (10 μmol) des Katalysators $[\text{3-t-Bu-2-O-C}_6\text{H}_3\text{CH=N(C}_6\text{F}_5)_2\text{TiCl}_2]$ gegeben. Die Polymerisation wird durch Zugabe des Aktivators $(\text{Ph}_3\text{C})^+\text{B(C}_6\text{F}_5)_4^-$ gestartet. In allen Fällen setzt die Polymerisation erst richtig ein, nachdem eine zweite Menge (1-0,5 mL) Katalysator injiziert wird. Die Reaktion wird nach einiger Zeit durch Zugabe von Isopropanol und Ethanol gestoppt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgt über Nacht im Vakuumtrockenschrank. Die experimentellen Details sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 8.1 - Experimentelle Details zur Polymerisation von PE unter homogener Katalyse mit $[\text{3-t-Bu-2-O-C}_6\text{H}_3\text{CH=N(C}_6\text{F}_5)_2\text{TiCl}_2]$.

Probe	Menge ACC [mg]	Katalysatormenge [mL]	Polymerisations- zeit [min]	Trockenausbeute [g]
A	100	1 mL + 1 mL	30	2,0
B	200	1 mL + 0,5 mL	30	2,4
C	400	1 mL + 0,5 mL	40	0,8

8.5 Brillouin-Streuung von ACC

Zur Synthese der ACC-Partikel wird die Standardroutine (Variante B) mit kleinen Modifikationen angewendet. In allen Experimenten wird die Calciumchlorid- und die Dimethylcarbonatkonzentration konstant gehalten. Die unterschiedlichen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen sind in Tabelle 8.2 dargestellt. Das Produkt wird durch Waschen des abgetrennten Pulvers mit Aceton erhalten, dieses wird anschließend im Vakuum entfernt. Die Partikelgröße des synthetisierten ACC wird mittels SEM durchgeführt. Zur Aufnahme des Brillouinspektrums wird die mit ACC-beschichtete Glassplatte in die Haltevorrichtung des Brillouinspektrometers eingesetzt und das Spektrum entweder in Transmission bei einem Winkel von 15° oder in Reflexion bei einem Winkel von 150° aufgenommen.

Tabelle 8.2 - Durch Variation der Reaktionszeit, Basenkonzentration und Temperatur werden ACC-Partikel mit einem unterschiedlichen Partikeldurchmesser synthetisiert. Im Fall der Teilchen mit kleinerem Durchmesser werden die Partikel aus der Suspension durch Zentrifugation auf den Glassträger aufgebracht. In den übrigen Fällen wird isoliertes Pulver unter leichtem Druck auf dem Probensträger zerrieben.

Teilchen- durchmesser [nm]	c(NaOH) [mol/L]	Reaktions- zeit t [min]	Reaktions- temperatur [°C]	Präparation
460	0,02	22	15	Partikel werden durch Zentrifugation der Reaktions-suspension auf das Glassubstrat aufgebracht.
750	0,03	12	20	Partikel werden durch Zentrifugation der Reaktions-suspension auf das Glassubstrat aufgebracht.
850	0,02	20	20	Nach einer Reaktionszeit von 13 min wird die Reaktionslösung in ein temperiertes Zentrifugenglas gefüllt. Das getrocknete Pulver wird durch leichten Druck auf dem Glassubstrat verteilt.
1200	0,02	32	15	Nach einer Reaktionszeit von 17 min wird die Suspension filtriert und gegen Reaktionsende durch Zentrifugation abgetrennt. Das getrocknete Pulver wird durch leichten Druck auf dem Glassubstrat verteilt.

8.6 Fällung von ACC in Gegenwart von Fluorescein

Zur Reinigung des eingesetzten Fluoresceins wird dieses zunächst im wässrigen, alkalischen Medium gelöst und durch Filtration von unlöslichen Rückständen befreit. Durch Ansäuern mit verdünnter HCl-Lösung wird gelbes Fluorescein gefällt, welches mehrmals mit Wasser gewaschen wird. Durch Gefriertrocknung wird das Wasser entfernt.

Die Fällung des ACC erfolgt entsprechend der Variante B. Dazu werden in 100 mL Messkolben die entsprechende Menge Fluorescein zusammen mit 147 mg CaCl_2 vorgelegt, durch Zugabe von Wasser und verdünnter NaOH-Lösung wird das Fluorescein gelöst, wobei ein pH-Wert von 7 eingestellt wird. Das Reaktionsvolumen beträgt 50 mL. Bei einer Reaktionstemperatur von 20°C werden 50 mL 0,04 M NaOH zugegeben. Nach 15 min wird die Suspension auf temperierte Zentrifugengläser verteilt und nach 20 Minuten erfolgt die Aufarbeitung durch Zentrifugation (4000 U/min, 2 min). Anschließend wird der Niederschlag mehrmals mit Ethanol gespült, wobei der Niederschlag kurz durch Ultraschall dispergiert wird. Gegen Ende wird ein matt-orangefarbener Niederschlag erhalten und die überstehende Lösung weist fast keine Färbung auf.

Im Fall der zusätzlichen Behandlung mit fluoresceinhaltiger Ethanollösung von ACC, welches normal bzw. in Gegenwart von Fluorescein gefällt wurde, wirkt die Lösung 5 min bei 20°C ein. Anschließend erfolgt die standardmäßige Aufarbeitung durch Zentrifugation und Waschen mit Ethanol. Das in Ethanol gelöste Fluorescein wird durch Zugabe einer geringen Menge 0,5 N NaOH in die deprotonierte Form überführt.

Zur Bestimmung des Fluoresceingehalts in einer ACC-Probe wird eine exakte Menge dieser Probe in 0,1 M HCl-Lösung aufgelöst und entsprechend verdünnt, so dass der gemessene Wert in den Grenzen der Kalibrierungsgerade verläuft. Zuvor wird jedoch durch verdünnte NaOH-Lösung der pH-Wert auf 9 eingestellt. Durch Zentrifugation bei 15000 U/min werden Staub und andere Verunreinigung, die die Fluoreszenzmessung verfälschen können, entfernt.

Kapitel 9 – Anhang

Berechnung des Carbonatgleichgewichts

Bei Kohlenstoffdioxid handelt es sich um eine zweistufige Säure, die zum einem mit Kohlenstoffdioxid und zum anderen mit Bicarbonat im Gleichgewicht steht. In einem geschlossenen System wird das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen Kohlenstoffsäure und Kohlenstoffdioxid außer Acht gelassen. Die Kohlenstoffsäure kann durch Abgabe eines Protons zum Hydrogencarbonat reagieren. Hydrogencarbonat verhält sich Amphoter: Durch Aufnahme eines Protons kann es zur Kohlenstoffsäure reagieren und durch Abgabe eines weiteren Protons zum Carbonat. Gemäß dem Massenwirkungsgesetz lassen sich diese Gleichgewichte folgendermaßen beschreiben:

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6,35} \quad (9-1)$$

$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10,3} \quad (9-2)$$

Aufgrund der Massenerhaltung in einem geschlossenen System ist die Summe aller Carbonatspezies konstant:

$$C = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]. \quad (9-3)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (9-1) bis (9-3) kann die Konzentration jeder einzelnen Komponente in Abhängigkeit des pH-Wertes ausgedrückt werden. Zu diesem Zweck wird Gleichung (9-2) nach der Bicarbonatkonzentration aufgelöst, in Gleichung (9-1) eingesetzt und durch die Kohlenstoffsäurekonzentration ausgedrückt:

$$[H_2CO_3] = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}. \quad (9-4)$$

Wird nun Gleichung (9-4) und Gleichung (9-2) bezogen auf die Bicarbonatkonzentration in Gleichung (9-3) eingesetzt so erhält man durch entsprechende Umformung den prozentualen Anteil an Carbonat in Abhängigkeit der Protonenkonzentration:

$$(9-5) \quad \frac{[CO_3^{2-}]}{C} = \frac{1}{\frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1}.$$

Durch geschickte Auflösung der Gleichungen (9-1) und (9-2) und anschließendem Einsetzen in Gleichung (9-3) werden entsprechende Ausdrücke für den prozentualen Anteil an Bicarbonat und Kohlenstoffsäure gefunden:

$$(9-6) \quad \frac{[HCO_3^-]}{C} = \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H^+]} + 1}.$$

$$(9-7) \quad \frac{[H_2CO_3]}{C} = \frac{1}{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + 1}.$$

Veröffentlichungen

- Faatz, M., F. Gröhn und G. Wegner. "Amorphous calcium carbonate: Synthesis and potential intermediate in biomineralization." *Advanced Materials* **2004**, 16(12): 996.

"Amorphous calcium carbonate is produced as spherical particles (see Figure) via in-situ generation of CO_2 by hydrolysis of dialkyl carbonates in aqueous solution of CaCl_2 at room temperature. This method of synthesis' (precipitation) allows detailed studies of the particle formation process. Temperature-dependent results are rationalized in terms of a phase diagram that assumes a liquid-liquid immiscibility gap with a lower critical separation temperature."

- Faatz, M., F. Gröhn and G. Wegner. "Mineralization of calcium carbonate by controlled release of carbonate in aqueous solution." *Materials Science and Engineering: C* **2005**, 25(2): 153.

"The generation of carbon dioxide from organic precursors in aqueous media in presence of calcium chloride and under conditions where calcium carbonate is formed was investigated. Photochemical decomposition of pyruvic acid, 2-nitro-phenylacetic acid and 4-benzoylphenyl acetic acid gave ill-defined morphologies of calcium carbonate contaminated by organic by-products. Alkaline hydrolysis of dimethyl- and diethyl-carbonate yielded amorphous calcium carbonate in form nanospheres of narrow distribution of radii if the precipitation occurred under quiescent conditions. Addition of a polymer surfactant gave spherical particles as well, however consisting of vaterite. The formation of spherical particles of amorphous calcium carbonate is rationalized in terms of a liquid-liquid phase separation followed by rapid gelation of the droplet phase of high concentration of calcium carbonate. A lower critical solution temperature is postulated and its value was estimated as 10°C ."

- Faatz, M., W. Cheng, Wegner G., G. Fytas, R. S. Penciu und E. N. Economou. "Mechanical Strength of Amorphous CaCO_3 Colloidal Spheres" *Langmuir* **2005**, 21(15):6666.

"Amorphous glassy CaCO_3 colloidal spheres of monomodal size distribution were studied by high-resolution Brillouin light scattering. The Young modulus of 37 GPa and shear modulus of 14 GPa of glassy CaCO_3 at a density of 1.9 g/cm^3 were extracted from the particle vibration frequencies by employing acoustic wave scattering cross-section calculations. The line shape of the low-frequency modes is a sensitive index of the particle polydispersity."