

4.3 Einfluss der nachträglichen Änderung des pH-Wertes mit HCl auf die Kristallisation von Calciumcarbonat

4.3.1 Einleitung

In den folgenden Kapiteln soll nun der Einfluss des nachträglich geänderten pH-Wertes auf die Phase und Morphologie der wasserfreien phasenreinen Calciumcarbonate untersucht werden. Hierzu wurde die Modifikation des modularen Kristallisationsreaktors benutzt, der auch zur Synthese von Vaterit und Aragonit verwendet wurde (siehe S. 51, Abb. 3.3-1). Die Konzentrationen der Lösungen sind den Kapiteln 3.3 und 3.4 zu entnehmen. Im Rührreaktor wurde zu der Dispersion jeweils verdünnte Salzsäure mit unterschiedlicher Konzentration, jedoch bei gleicher Pumpgeschwindigkeit hinzugegeben. Die Pumpgeschwindigkeit sollte eine Konstante sein, da sonst Effekte durch die Verdünnung nicht ausgeschlossen werden können. Der Verdünnungseffekt wird separat in Kapitel 4.5 beschrieben. Die konstante Pumpgeschwindigkeit von 10 U min^{-1} entspricht einem Volumenstrom von $14 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Im Rührreaktor wurde die Dispersion mit der verdünnten Salzsäure versetzt. Dort wurden beide Lösungen vermischt. Der Rührreaktor wurde mit den vermischten Lösungen gefüllt und dann im stationären Zustand betrieben. Die Messreihen wurden so weit fortgeführt, wie Calciumcarbonat noch abfiltriert werden konnte. Da Säure im Allgemeinen Carbonate auflöst, ist die Auflösung des Carbonats bei bestimmten Konzentrationen so hoch, dass kein Calciumcarbonat mehr abgefiltert werden kann. Die Messungen verliefen bei konstanten Temperaturen, und zwar bei 1, 40 und 80 °C. Es wurden Salzsäure-Konzentrationen von 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 mol L⁻¹ gewählt.

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurde bei jeder Probe

der pH-Wert im Rührreaktor gemessen. Die Verweilzeit der Calciumcarbonat-Dispersion im Rührreaktor lag bei 18 Sekunden.

4.3.2 Charakterisierung der Fällungsserie bei 1 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Probenbezeichnung ist wie folgt definiert: Temperatur – Konzentration der Salzsäure in mol L⁻¹, also **1-0,2** bedeutet Fällung bei 1 °C mit konstantem Zusatz von Salzsäure mit einer Konzentration von **0,2** mol L⁻¹. Die Diffraktogramme der einzelnen Proben sind in Abbildung 4.3.2-1 dargestellt. Diese Abbildung enthält auch die Probe 1-0,0 ohne Zugabe von Säure zum Vergleich der Phasenentwicklung.

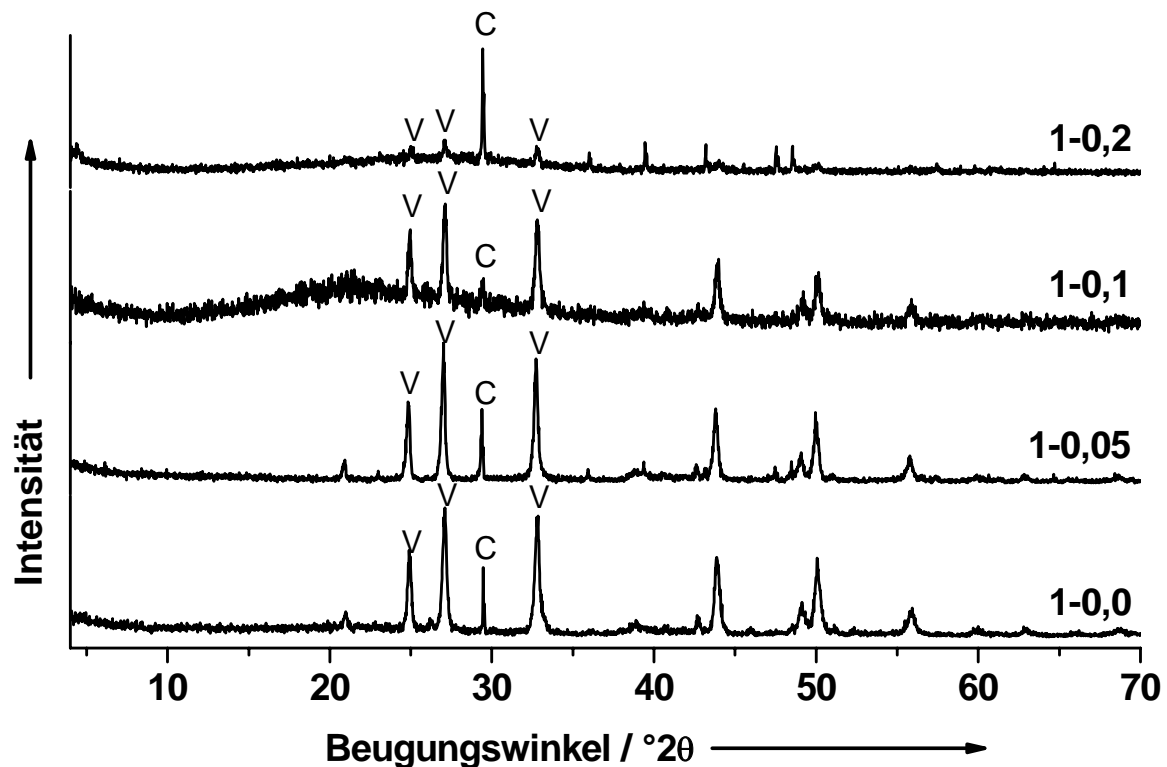


Abb.4.3.2-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der pH-Experimente mit HCl bei 1 °C mit den Phasen Vaterit (V) und Calcit (C).

4. Fällungsexperimente

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 1-0,0 zeigt Vaterit als Hauptphase mit Calcit als Nebenphase. Bei der Probe 1-0,05 steigt der Gehalt an Calcit leicht an. Die Probe 1-0,1 enthält Vaterit auch als Hauptphase, allerdings hat allgemein die Kristallinität der Probe abgenommen. Der (104)-Reflex des Calcits ist noch sichtbar und ein Anteil von ACC ist zu erkennen. Das Phasenverhältnis bei der Probe 1-0,2 hat sich umgekehrt, hier ist Calcit die Hauptphase und Vaterit die Nebenphase. Es ist auch ein geringer Anteil von ACC vorhanden.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Proben wurden vier Minuten lang mit einer Gold-Palladiumschicht besputtert. Die REM-Bilder sind in den Abbildungen 4.3.2-2 bis 4.3.2-4 dargestellt. Die Probe 1-0,05 besteht weitgehend aus Strukturen, die einem dendritischen Wachstum ähneln. Allerdings sollten hier die genau umgekehrten Wachstumbedingungen vorliegen, denn in diesen Experimenten wird Calciumcarbonat durch die Säure zersetzt. Diese dendritischen Strukturen sind Vaterit-Aggregate. Die Rhomboeder des Calcits zeigen Anlösungserscheinungen vor allem an den Ecken und Kanten, so dass Abrundungen zu erkennen sind. Die Größe der Rhomboeder beträgt bis zu 8 μm . Die Probe 1-0,1 besteht weitgehend aus Vaterit-Agglomeraten von plättchenförmigen Partikeln. Diese Partikel weisen eine Teilchengröße von etwa 500 nm auf. In der Probe 1-0,2 sind diese Agglomerate auch vorhanden. Interessant sind hier die Calcit-rhomboeder. Hier sind massive Anlösungserscheinungen zu beobachten. Bei einigen Rhomboedern finden sich tiefe Löcher, die sich mittig auf den Flächen befinden. Die maximale Größe dieser Rhomboeder beträgt 1,5 μm . Die plättchenförmigen Partikel weisen eine Größe von etwa 100 nm auf.

4. Fällungsexperimente

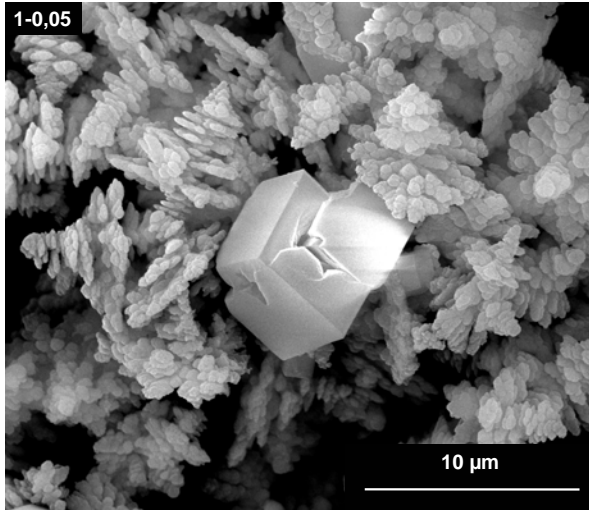


Abb. 4.3.2-2: REM-Bild von 1-0,05.

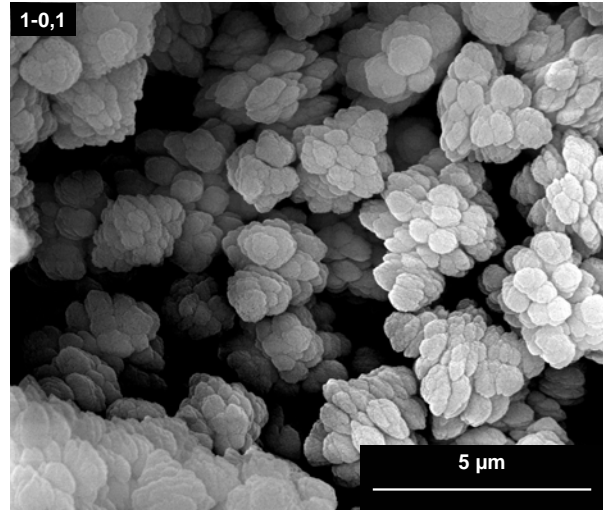


Abb. 4.3.2-3: REM-Bild von 1-0,1.

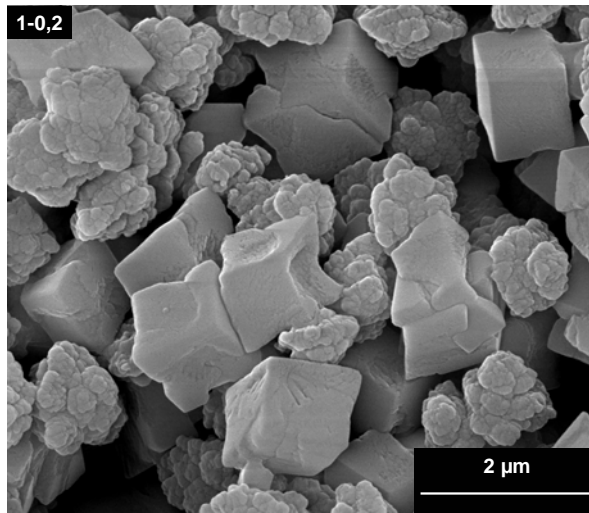


Abb. 4.3.2-4: REM-Bild von 1-0,2.

pH-Werte der Dispersionen bei 1 °C

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.3.2-1).

Tab. 4.3.2-1: Einfluss der Konzentrationen von HCl auf den pH-Wert der CaCO₃-Dispersion bei 1 °C.

$c(\text{HCl}) / \text{mol L}^{-1}$	pH-Wert der CaCO ₃ -Dispersion
1-0,05	7,9
1-0,1	7,8
1-0,2	7,4

Bei den pH-Werten ist ein klarer Trend zu erkennen, je höher die Konzentration der Säure desto niedriger der pH-Wert. Es ist auffällig, dass der pH-Wert trotz Zugabe von Säure nicht unter pH 7 gesunken ist. Carbonat kann ein Wasserstoffion aufnehmen und zu Hydrogencarbonat reagieren, so wird der pH-Wert mit dem CO₃²⁻ / HCO₃⁻-Gleichgewicht gepuffert.

4.3.3 Charakterisierung der Fällungsserie bei 40 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.3.3-1). Diese Abbildung enthält auch die Probe 40-0,0 ohne Zugabe von Säure zum Vergleich der Phasenentwicklung.

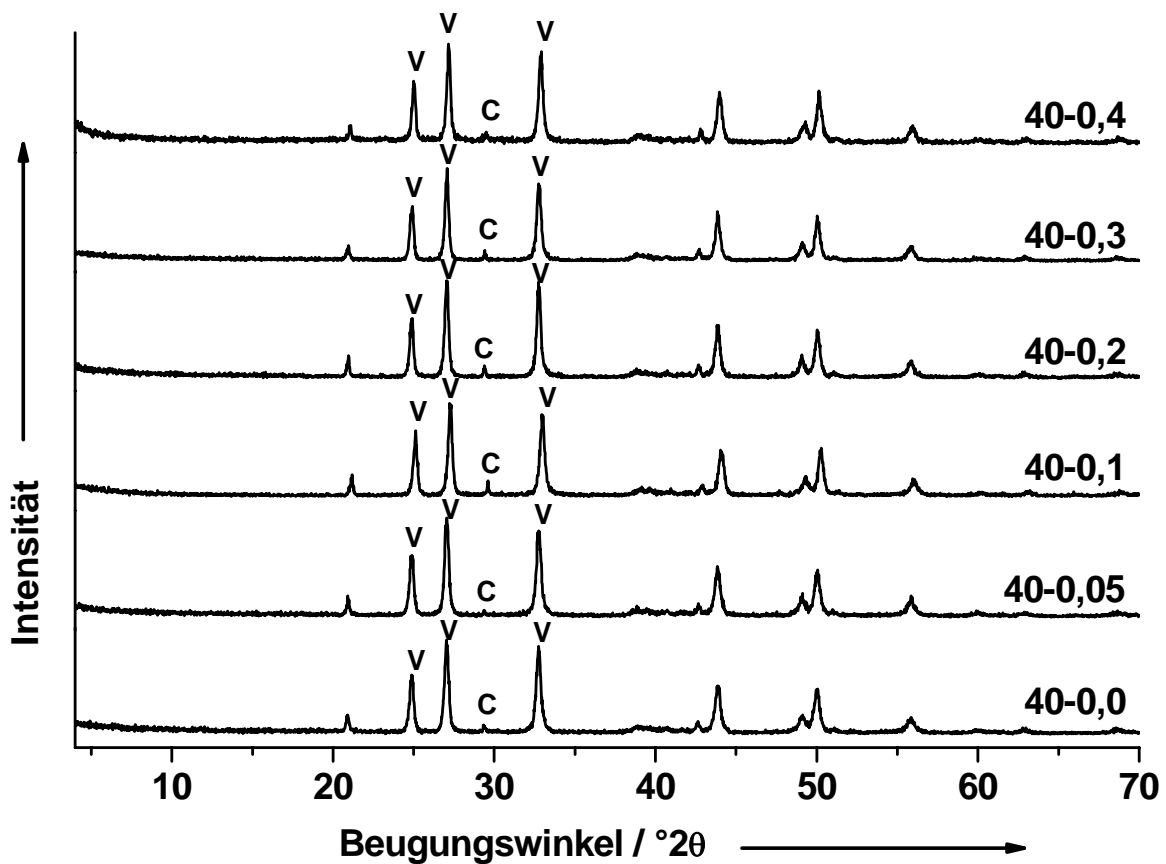


Abb.4.3.3-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der pH-Experimente mit HCl bei 40 °C mit den Phasen Vaterit (V) und Calcit (C).

Bei allen Diffraktogrammen ist zu erkennen, dass Vaterit als Hauptphase mit einem geringen Anteil von Calcit vorliegt. Allgemein kann ist zu sagen, dass bei 40 °C und sowohl mit leicht basischen als auch mit saurem pH-Wert die Kristallisation von Calcit inhibiert wird, aber jedoch nicht ganz verhindert werden kann.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (Abbildungen 4.3.3-2 bis 4.3.3-6). Bei der Probe 40-0,05 sind blättrig-geschichtete Partikel vorhanden, die dem Vaterit zugeordnet werden können. Die kleineren Partikel bis zu einer Größe von 2,5 µm zeigen eine linsenförmige geschlossene Morphologie, wohingegen die größeren Partikel eine blättrig-geschichtete Morphologie zeigen. Interessant sind einige Morphologien, die an Wüstenrosen erinnern. Dies sind rosettenartige Strukturen, die miteinander häufig in 90 °-Winkeln verwachsen sind. Ähnlich sehen die Morphologien der Probe 40-0,1 aus. Bei der Probe 40-0,2 nehmen die Wüstenrosen-ähnlichen Strukturen und die Anzahl der plättchenförmigen Aggregate, die die rosettenartige Struktur zusammen bilden, zu. Außerdem sind die linsenförmigen und die blättrig-geschichtete Aggregate vorhanden. Die Probe 40-0,3 zeigt ähnliche Strukturen wie die Probe 40-0,2. Die Probe 40-0,4 enthält neben den blättrig-geschichteten Vaterit-Kristalliten stärker verwachsene rosettenartige Strukturen. Einige dieser Verwachsungsstrukturen könnten aus einem Verwachsungsvorgang zweier blättriger Aggregate hervorgegangen sein.

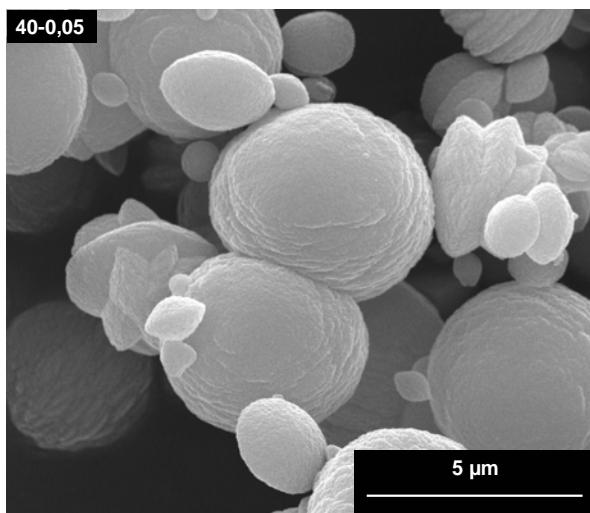


Abb. 4.3.3-2: REM-Bild von 40-0,05.

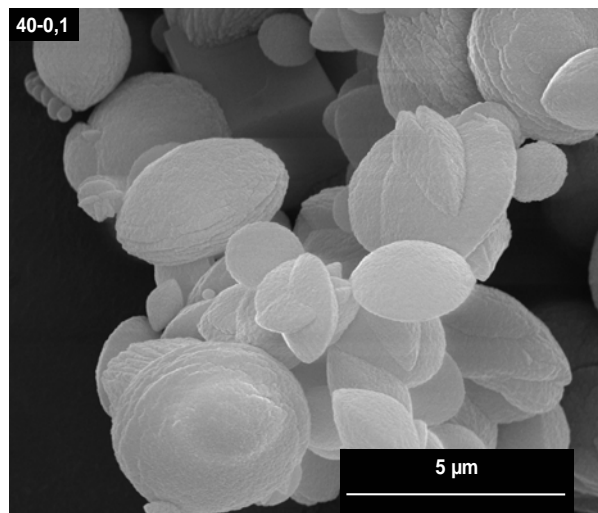


Abb. 4.3.3-3: REM-Bild von 40-0,1.

4. Fällungsexperimente

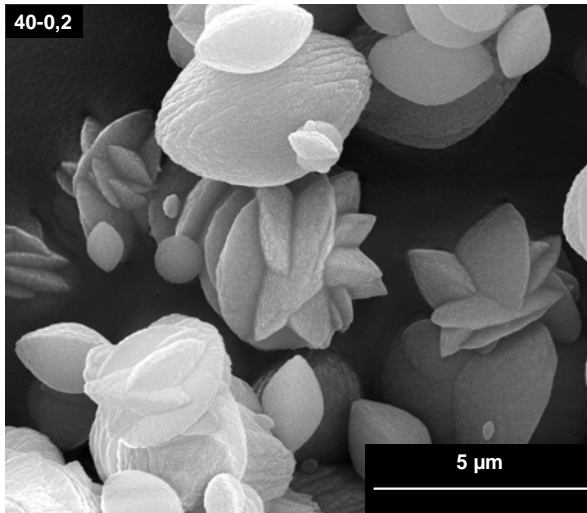


Abb. 4.3.3-4: REM-Bild von 40-0,2.

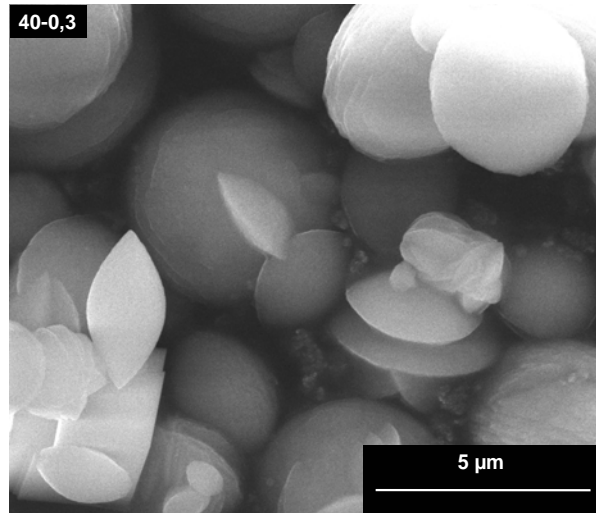


Abb. 4.3.3-5: REM-Bild von 40-0,3.

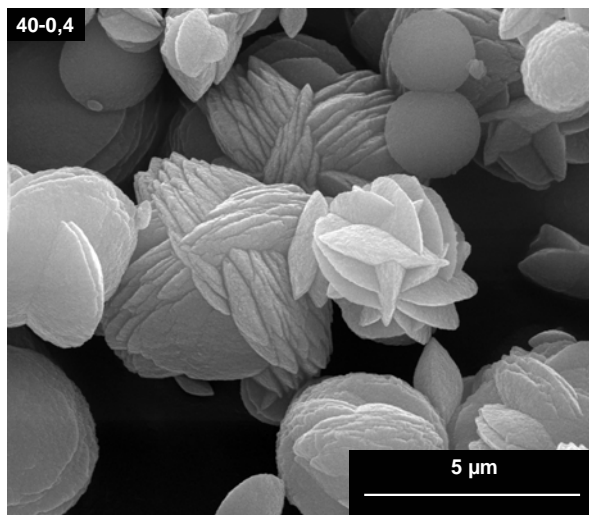


Abb. 4.3.3-6: REM-Bild von 40-0,4.

pH-Werte der Dispersionen bei 40 °C

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen. Diese Werte sind in Tabelle 4.3.3-1 zusammengefasst.

Tab. 4.3.3-1: Einfluss der Konzentrationen von HCl auf den pH-Wert der CaCO₃-Dispersion bei 40 °C.

$c(\text{HCl}) / \text{mol L}^{-1}$	pH-Wert der CaCO ₃ -Dispersion
40-0,05	6,8
40-0,1	6,4
40-0,2	6,3
40-0,3	6,1
40-0,4	5,8

Hier ist erwartungsgemäß zu erkennen, dass mit steigender Konzentration der Säure der pH-Wert sinkt. Die pH-Werte sind deutlich saurer als die pH-Werte der 1 °C-Fällungen der HCl-Serie. Dies liegt an der Kinetik dieser Fällungsreihe. Mit zunehmender Temperatur steigt die Ausbeute bei gleicher HCl-Konzentration. Hier reagiert mehr Hydrogencarbonat zu Carbonat und mehr Protonen gehen in Lösung. So steigt die Konzentration der Wasserstoffionen an und der pH-Wert sinkt.

4.3.4 Charakterisierung der Fällungsserie bei 80 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.3.4-1). Diese Abbildung enthält auch die Probe 80-0,0 ohne Zugabe von Säure zum Vergleich der Phasenentwicklung.

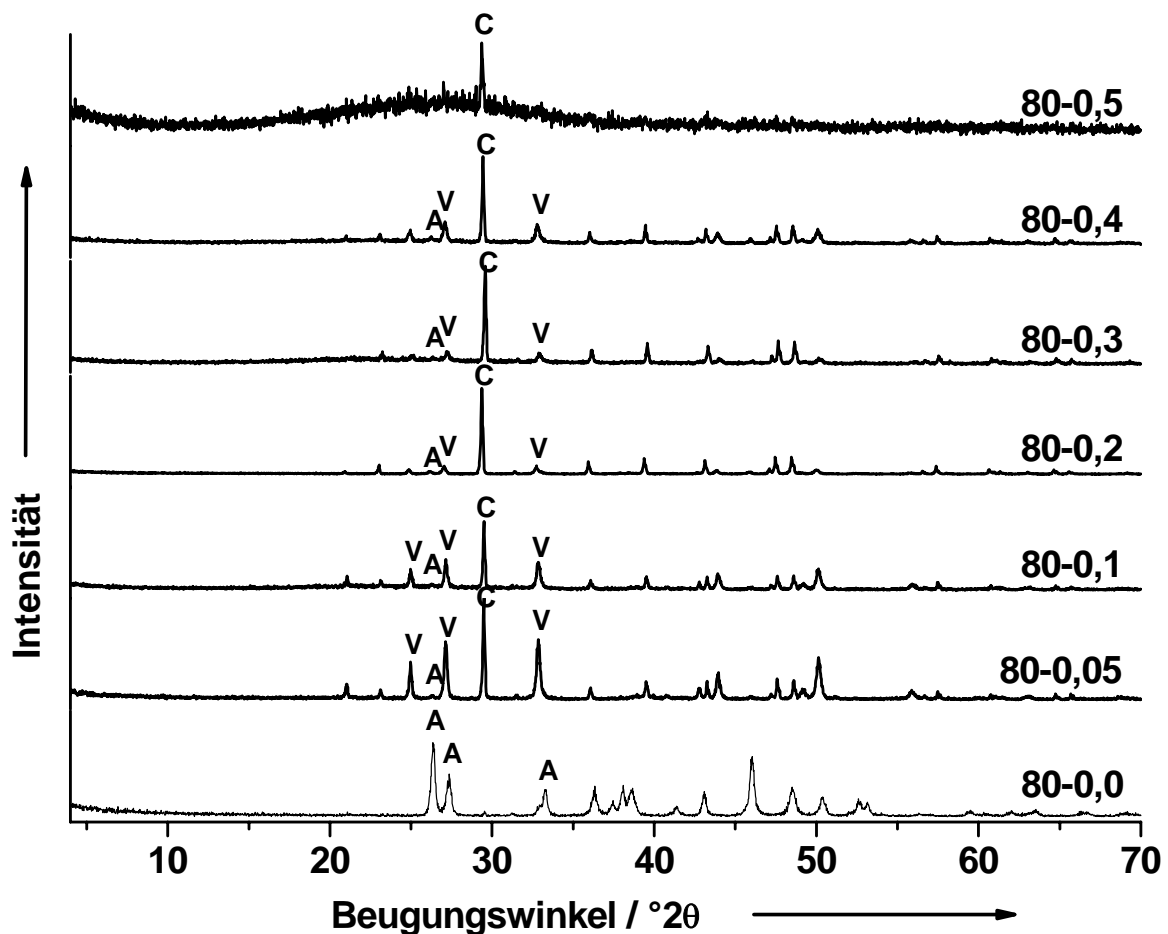


Abb. 4.3.4-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der pH-Experimente mit HCl bei 80 °C mit den Phasen Calcit (C), Vaterit (V) und Aragonit (A).

Bei der Probe 80-0,05 ist die Hauptphase Calcit mit den Nebenphasen Vaterit und Aragonit. Der Anteil des Vaterits nimmt mit zunehmender Säurkonzentration bis zur Probe 80-0,3 ab. Der Gehalt des Aragonits bleibt nahezu konstant. Der Vateritgehalt nimmt bei der Probe 80-0,4 ein wenig zu, bis

4. Fällungsexperimente

dieser wieder bei Probe 80-0,5 nicht mehr vorhanden ist. Auch der Aragonit ist bei Probe 80-0,5 nicht mehr anwesend. Es hat sich jedoch ACC gebildet, was anhand des Diffraktogramms zu erkennen ist.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (Abbildungen 4.3.4-2 bis 4.3.4-7). Die Probe 80-0,05 ähnelt der Probe 40-0,1. Hier sind kleine linsenförmige Partikel und größere blättrige, geschichtete, sphärische Aggregate des Vaterits vorhanden. Die Probe 80-0,1 weist Rhomboeder des Calcits auf. Bei einigen Rhomboedern sind Löcher auf den Flächen vorhanden. Der Vaterit hingegen liegt nur noch in der blättrig-schichtartigen, sphärischen Struktur vor. Es sind auch einige nadelförmige Aragonit-Kristalle vorhanden. Die Probe 80-0,2 zeigt neben den Calcitthomboedern, Aragonitnadeln und den blättrig-schichtartigen Vateritstrukturen andere blättrige Strukturen, die aus kleineren Partikeln bestehen. Dies sind schon teilweise angelöste Vateritpartikel, die allerdings makroskopisch noch die sphärische Morphologie des Vaterits zeigen. Die Probe 80-0,3 sieht ähnlich aus wie die Probe 80-0,2. Bei den Proben 80-0,4 und 80-0,5 werden die Anlösungserscheinung deutlicher. Hier sieht man wie sich sowohl die sphärischen Vaterit- und die nadelförmigen Aragonit-Kristallite langsam auflösen. Diese Kristallite haben eine hohe Ähnlichkeit mit den Mesokristallen, die von Cölfen et al. entdeckt wurden.^[194] Zur Verdeutlichung dieser Struktur ist eine Aragonitnadel, die sich auflöst, in Abbildung 4.3.4-8 vergrößert dargestellt. Bei genauerer Betrachtung der Calcitthomboeder in der Probe 80-0,5 sieht man verstärkt Defekte auf Flächen, aber teilweise auch Kanten und Ecken.

4. Fällungsexperimente

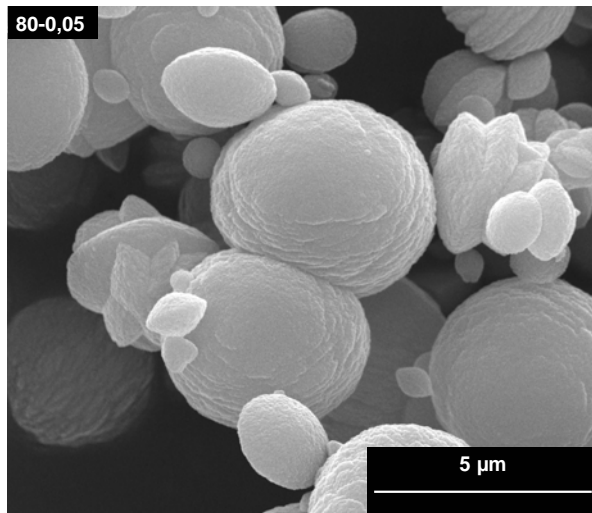


Abb. 4.3.4-2: REM-Bild von 80-0,05.

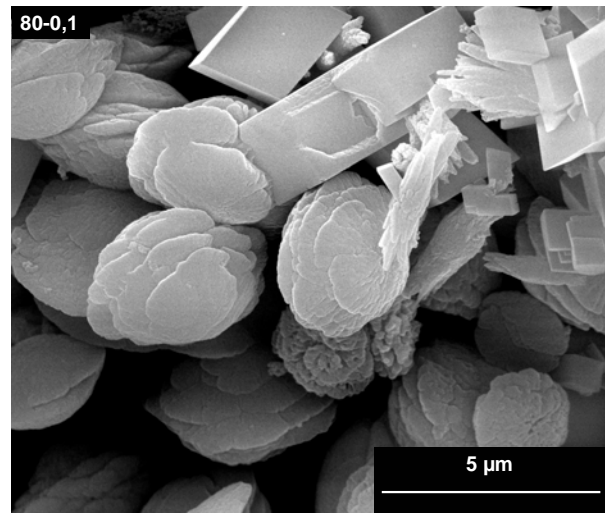


Abb. 4.3.4-3: REM-Bild von 80-0,1.

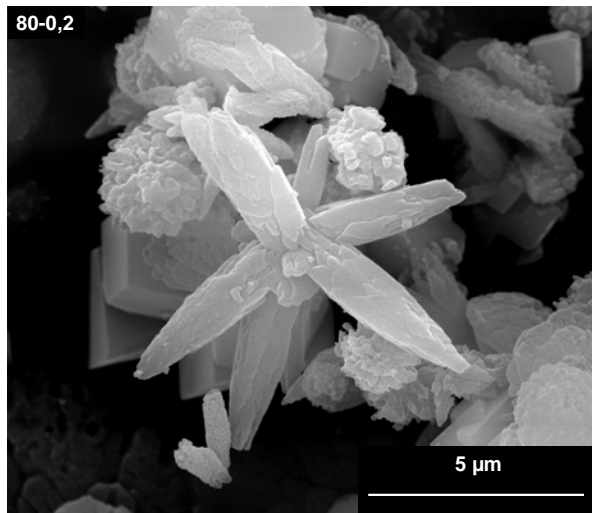


Abb. 4.3.4-4: REM-Bild von 80-0,02.

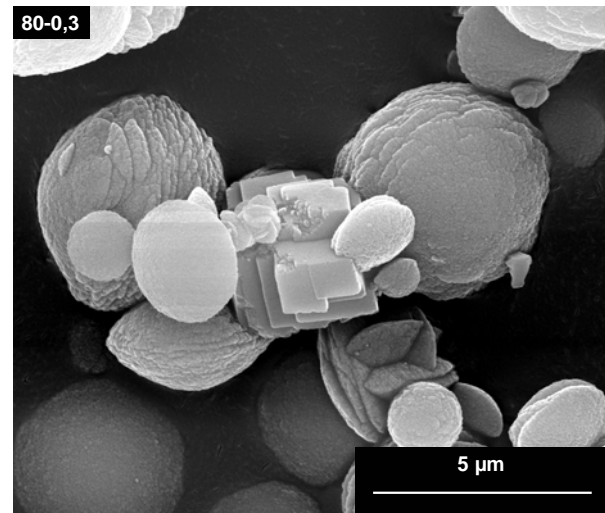


Abb. 4.3.4-5: REM-Bild von 80-0,3.

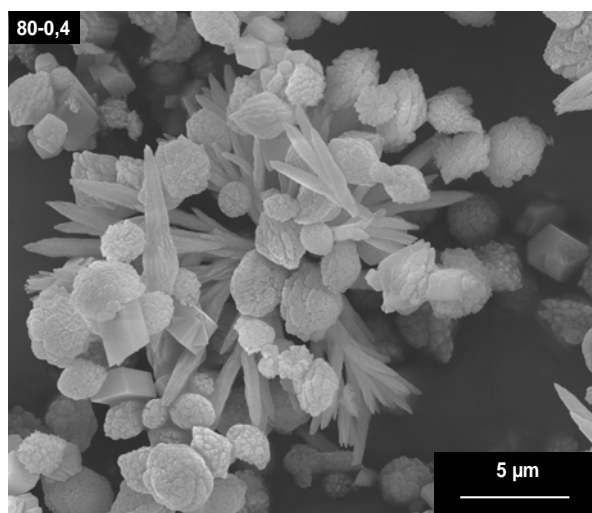


Abb. 4.3.4-6: REM-Bild von 80-0,4.

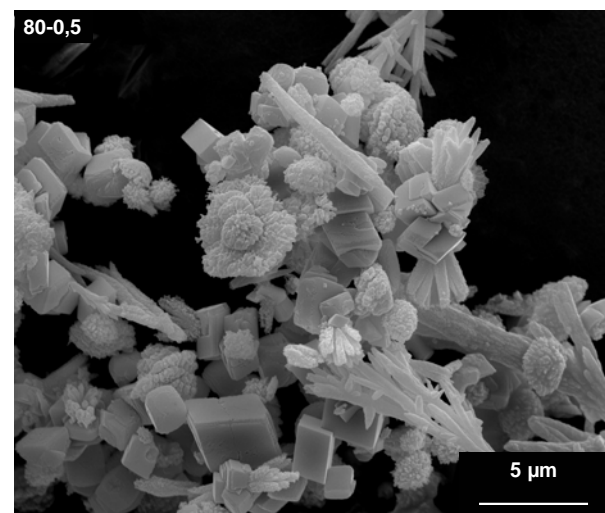


Abb. 4.3.4-7: REM-Bild von 80-0,5.

4. Fällungsexperimente

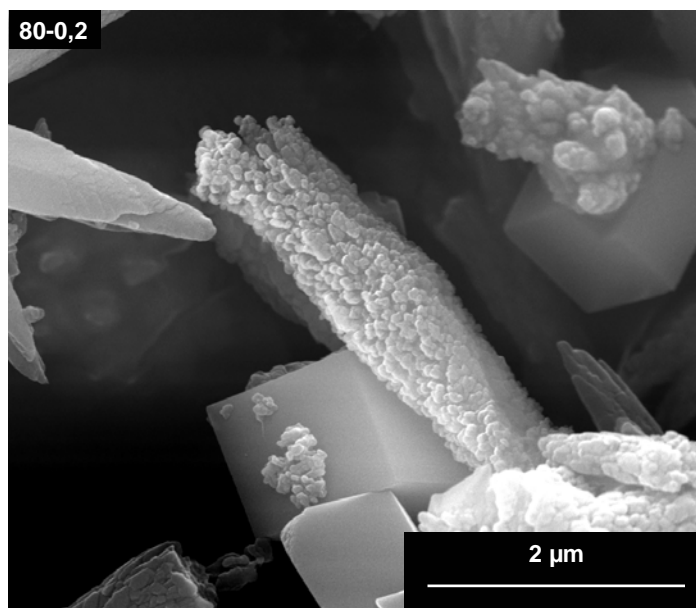


Abb. 4.3.4-8: REM-Bild einer durch eine 0,2M HCl angelöste Aragonitnadel.

pH-Werte der Dispersionen bei 80 °C

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.3.4-1).

Tab. 4.3.4-1: Einfluss der Konzentrationen von HCl auf den pH-Wert der CaCO₃-Dispersion bei 80 °C.

$c(\text{HCl}) / \text{mol L}^{-1}$	pH-Wert der CaCO ₃ -Dispersion
80-0,05	6,3
80-0,1	5,8
80-0,2	5,5
80-0,3	5,2
80-0,4	4,8
80-0,5	4,6

Der zu erwartende Trend, dass bei hoher Säurekonzentration der pH-Wert sinkt, ist zu erkennen. Die pH-Werte sind deutlich saurer als die pH-Werte der 1 °C- und 40 °C-Fällungen der HCl-Serie. Dies bestätigt, dass die Kinetik für die sinkenden pH-Werte bei steigender Temperatur verantwortlich sein muss.

4.3.5 Diskussion der Ergebnisse der pH-Experimente mit HCl

In Kapitel 4.3 variierte die Anzahl der Proben der verschiedenen Fällungsserien. Die Fällungsserie bei 1 °C weist drei Proben auf, wohingegen die 80 °C-Serie aus acht Proben besteht. Dies liegt an der unterschiedlichen Ausbeute der verschiedenen Fällungsserien. So weist die Synthese bei 1 °C eine niedrigere Ausbeute auf als die Synthese bei 80 °C. Die Röntgenpulverdiffraktogramme bei den Fällungen bei 1 °C zeigen, dass mit sinkendem pH-Wert die Stabilität des Vaterits abnimmt und schließlich die Umwandlung in Calcit begünstigt wird. Das REM-Bild der Probe 1-0,05 zeigt, dass sich dendritische Strukturen gebildet haben. Um einen richtigen Dendriten kann es sich nicht handeln, da die Kristallisationsbedingungen dem Gegenteil der Bedingungen für das Wachstum von Dendriten entsprechen. Die Salzsäure inhibiert die Kristallisation der Vateritmorphologien. Es wachsen nur die Flächen, die allgemein ein schnelles Wachstum aufweisen und normalerweise herauswachsen würden. Bei der Probe 1-0,1 sinkt die Kristallinität der Probe. Die Bedingungen begünstigen die Bildung von amorphem Calciumcarbonat, was anhand der gesunkenen Intensität der Reflexe und dem amorphen Anteil im Diffraktogramm sichtbar ist. Die REM-Aufnahmen zeigen immer noch keine sphärischen Strukturen von Vaterit, sondern nur Agglomerate, die aus plättchenförmigen Partikeln bestehen. Hier ist das Wachstum nur in einer Raumrichtung inhibiert. Die Probe 1-0,2 besteht aus der Hauptphase Calcit mit der Nebenphase Vaterit. Die Rekristallisation von Vaterit zu Calcit wird mit sinkendem pH-Wert begünstigt. Das REM-Bild zeigt, dass die agglomerierten Partikel aus Nanokristalliten bestehen. Die Größe der Kristallite ist von der Säure, welche die Partikel stark zersetzt hat, beeinflusst worden. Dies ist an den tiefen Löchern in den Rhomboederflächen zu erkennen. Die Proben der 40 °C-Fällungen zeigen, dass die Rekristallisation von Vaterit zu Calcit sowohl mit als auch Säure ohne weitgehend inhibiert wird. Die REM-Bilder zeigen weitgehend sphärische Partikel, die eine blättrig-schichtartige Struktur aufweisen. Das Wachstum von rosettenartigen Strukturen ist mit

4. Fällungsexperimente

sinkendem pH-Wert begünstigt. Im Weiteren wurde die relative Übersättigung der einzelnen Phase nach der Formel 4.3.5-1 ermittelt.

$$\beta = \frac{IP}{L_x} \quad (4.3.5-1)$$

mit β relative Übersättigung

IP Ionenprodukt

L_x Löslichkeitsprodukt des wasserfreien Calciumcarbonat-Polymorphs

Tab. 4.3.5-1: Löslichkeitsprodukt der wasserfreien Calciumcarbonat-Polymorphe

	Aragonit	Calcit	Vaterit
Löslichkeitsprodukt / $\text{mol}^2 \text{L}^2$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$

Die relativen Übersättigungen der wasserfreien Calciumcarbonat-Polymorphe sind in Tabelle 4.3.5-2 zusammengefasst. Die aufgeführten relativen Übersättigungen können nur als Näherung angesehen werden, da die Löslichkeitsprodukte für 25 °C und ohne Zusätze definiert sind. Die Fällungsserien wurden allerdings bei 1, 40 und 80 °C durchgeführt.

Tab. 4.3.5-2: Relative Übersättigung der wasserfreien Calciumcarbonat-Polymorphe

	Aragonit	Calcit	Vaterit
relative Übersättigung	$2,17 \cdot 10^6$	$3,03 \cdot 10^7$	$8,33 \cdot 10^6$

Hier kann man sehen, dass Calcit die höchste Übersättigung aufweist. Dies war zu erwarten, da Calcit das geringste Löslichkeitsprodukt aufweist. Vaterit weist eine geringere relative Übersättigung auf, da es besser löslich ist als Calcit. Aragonit ist hier ein Sonderfall, da die Konzentrationen der Eduktlösungen anders sind als bei der Synthese von Vaterit und Calcit. Bei der 40 °C-Fällung

4. Fällungsexperimente

sollte man Calcit als Hauptphase erwarten, allerdings wurde die Konfiguration des modularen Kristallisationsreaktors zur Synthese von Vaterit und Aragonit gewählt. Bei den hohen Übersättigungen bildet sich verstärkt Vaterit, welchem keine Zeit gegeben wird, zu Calcit zu rekristallisieren. Der sinkende pH-Wert scheint keinen Einfluss auf die Bildung der Phasen zu haben, beeinflusst jedoch die Morphologie.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie der 80 °C-Fällungen zeigt, dass mit sinkendem pH-Wert die Umkristallisation von Vaterit in Calcit begünstigt wird. Die REM-Bilder zeigen teilweise Strukturen, die makroskopisch der Morphologie von Vaterit oder Aragonit ähneln. Bei höheren Vergrößerungen erinnern diese Partikel an Mesokristalle. Da diese Aggregate keine definierten Kanten oder Ecken aufweisen, kann man die These des Mesokristalls ausschließen. Bei der 80 °C-Fällung wird mit höherer Konzentration der Salzsäure verstärkt Calcit gebildet. Dieses könnte ein Temperatureffekt sein, da die Temperatur die Reaktionskinetik erhöht und somit eine Umwandlung von Vaterit in Calcit begünstigt. Aufgrund des modifizierten pH-Wertes durch die Salzsäure wird nicht wie erwartet Aragonit, sondern Calcit gebildet.

Dieses Kapitel hat Aufschluss darüber gegeben, wie Salzsäure die Kristallisation von Calciumcarbonat beeinflusst. Allgemein ist bekannt, dass Säuren Carbonate zu Wasser und Kohlenstoffdioxid zersetzen. Bisher hat niemand den Einfluss von Säuren ohne die Zugabe von Additiven bei der Kristallisation untersucht.

4.4 Einfluss der nachträglichen Änderung des pH-Wertes mit NaOH auf die Kristallisation von Calciumcarbonat

4.4.1 Einleitung

In den folgenden Kapiteln soll nun der Einfluss des nachträglich geänderten pH-Wertes auf die Phase und Morphologie der wasserfreien phasenreinen Calciumcarbonate untersucht werden, jetzt allerdings mit NaOH statt mit HCl. Hierzu wurde der gleiche Aufbau des modularen Kristallisationsreaktors benutzt wie bei den HCl-Experimenten. Im Rührreaktor wurde zu der Dispersion jeweils verdünnte Natronlauge mit unterschiedlicher Konzentration, jedoch bei gleicher Pumpgeschwindigkeit, hinzugegeben. Die konstante Pumpgeschwindigkeit 10 U min^{-1} entspricht einem Volumenstrom von $14 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Im Rührreaktor wurde die Natronlauge mit der CaCO_3 -Dispersion vermischt. Der Reaktor wurde mit den vermischten Lösungen gefüllt und dann im *steady state* betrieben. Die Messungen verliefen bei konstanten Temperaturen, d. h. bei 1, 40 und 80 °C. Es wurden Natronlauge-Konzentrationen von 0,05, 0,1, 0,2, ..., 0,9, 1,0 und 3,0 mol L⁻¹ gewählt. In diesem Kapitel wurden aufgrund der Übersichtlichkeit die Bilder und Diffraktogramme gezielt ausgewählt.

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurde bei jeder Probe der pH-Wert am Ausfluss des Rührreaktors gemessen. Die Verweilzeit der vermischten Lösungen im Rührreaktor lag bei 18 Sekunden.

4.4.2 Charakterisierung der Fällungsserie bei 1 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Probenbezeichnung ist wie folgt definiert: Temperatur – Konzentration der Natronlauge in mol L⁻¹, also **1-0,7** bedeutet Fällung bei 1 °C mit konstantem Zusatz von Natronlauge mit einer Konzentration von **0,7** mol L⁻¹. Die Diffraktogramme der einzelnen Proben sind in Abbildung 4.4.2-1 dargestellt. Nur die wichtigsten Diffraktogramme wurden bewusst ausgewählt, um die Entwicklung in der Bildung der Calciumcarbonatphasen zu zeigen.

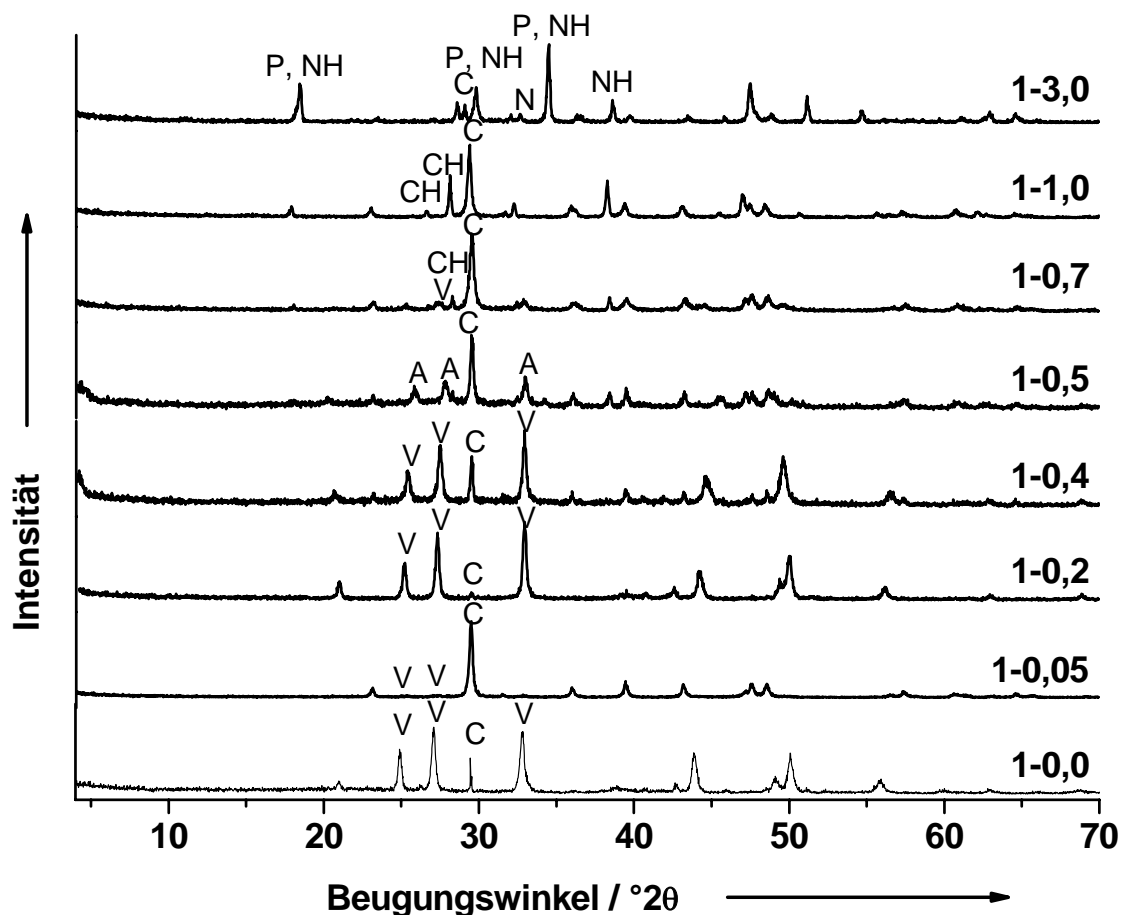


Abb.4.4.2-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der pH-Experimente mit NaOH bei 1 °C mit den Phasen Natriumhydrogencarbonat (NH), Calciumhydroxid [Portlandit] (P), Natriumcarbonat-Monohydrat (N), Calciumchloridhydroxid (CH), Aragonit (A), Vaterit (V) und Calcit (C).

4. Fällungsexperimente

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe 1-00 zeigt Vaterit als Hauptphase mit Calcit als Nebenphase. Bei der Probe 1-0,05 ist der Anteil von Calcit stark gestiegen. Bei Vergrößerung des Diffraktogramms sind noch Reflexe des Vaterits zu erkennen. Bei der Probe 1-0,2 wird die Umwandlung von Vaterit zu Calcit inhibiert. Hier liegt Vaterit als Hauptphase mit Calcit als Nebenphase vor. Die Probe 1-0,4 besteht aus den Phasen Calcit und Vaterit zu etwa gleichen Anteilen. Die Probe 1-0,5 zeigt einen geringen Anteil von Aragonit mit Calcit als Hauptphase. Bei weiterer Erhöhung der NaOH-Konzentration bildet sich Calciumchloridhydroxid, CaClOH . Dies sollte ein Reaktionsprodukt aus der Reaktion von Calciumhydroxid und dem Chlorid in der Lösung sein. Bisher ist dieses Produkt hauptsächlich aus der Reaktion von Calciumhydroxid und Salzsäure bekannt.^[206] Aus der Zementindustrie ist jedoch bekannt, dass bei Zugabe einer hohen Chloridkonzentration auch Calciumchloridhydroxid neben Calciumhydroxid und Calciumcarbonat auftritt. Calciumhydroxid und Calciumcarbonat sind die Hauptphasen in Zement.^[207] Im Diffraktogramm der Probe 1-0,7 ist zu erkennen, dass sich neben Calcit als Hauptphase auch Calciumchloridhydroxid bildet. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration der Natronlauge steigt der Gehalt des Calciumchloridhydroxids an. Bei der Probe 1-3,0 kristallisieren nun andere Phasen: Calciumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat-Monohydrat und Calcit. Das Calciumhydroxid reagiert bei niedrigeren NaOH-Konzentrationen zu Calciumchloridhydroxid. Die hohe Konzentration der Natronlauge führt zu einer schnellen Kristallisation von Calciumhydroxid, so dass eine Umkristallisation zu Calciumchloridhydroxid nicht stattfinden kann.

4. Fällungsexperimente

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (Abbildungen 4.4.2-2 bis 4.4.2-7). Die Proben wurden vier Minuten mit einer Gold/Palladiumschicht besputtert. Es werden nur die aussagekräftigsten REM-Bilder gezeigt.

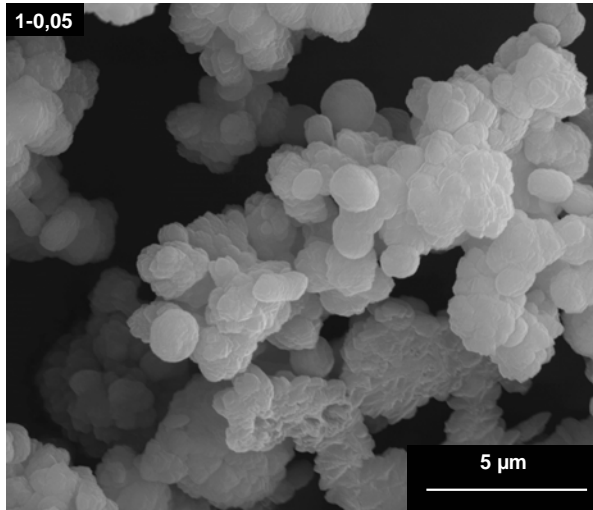


Abb. 4.4.2-2: REM-Bild von 1-0,05.

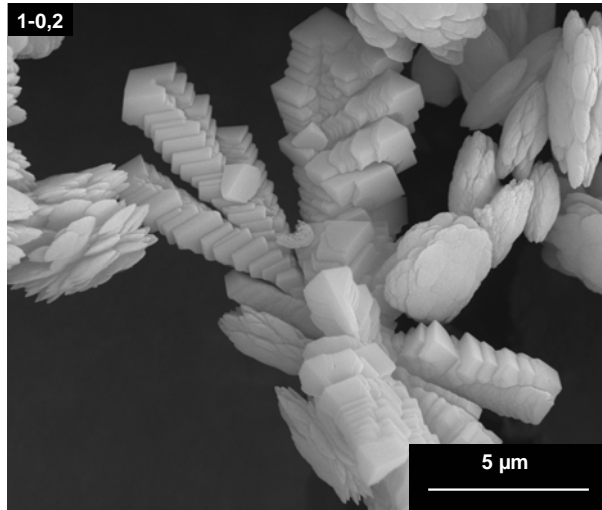


Abb. 4.4.2-3: REM-Bild von 1-0,2.

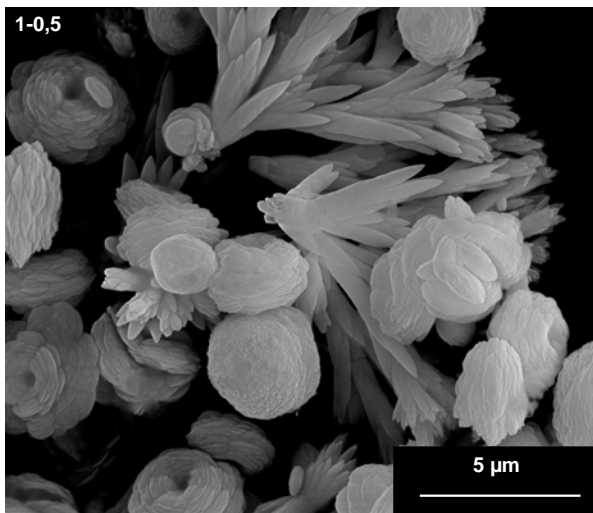


Abb. 4.4.2-4: REM-Bild von 1-0,5.

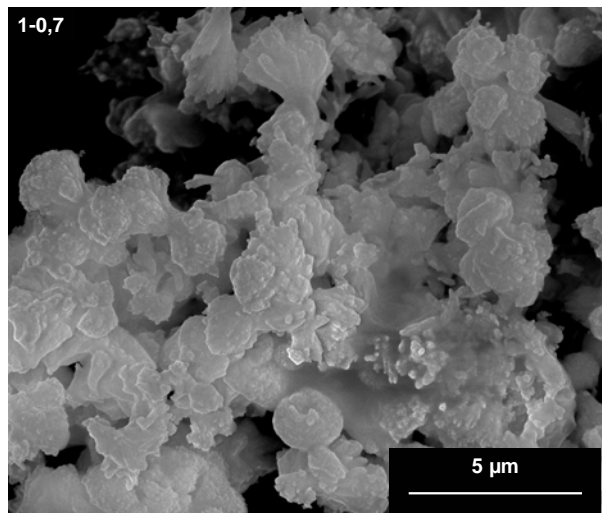


Abb. 4.4.2-5: REM-Bild von 1-0,7.

4. Fällungsexperimente

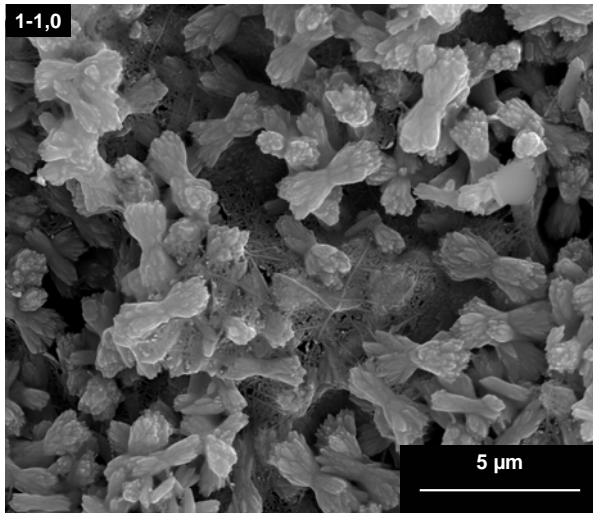


Abb. 4.4.2-6: REM-Bild von 1-1,0.

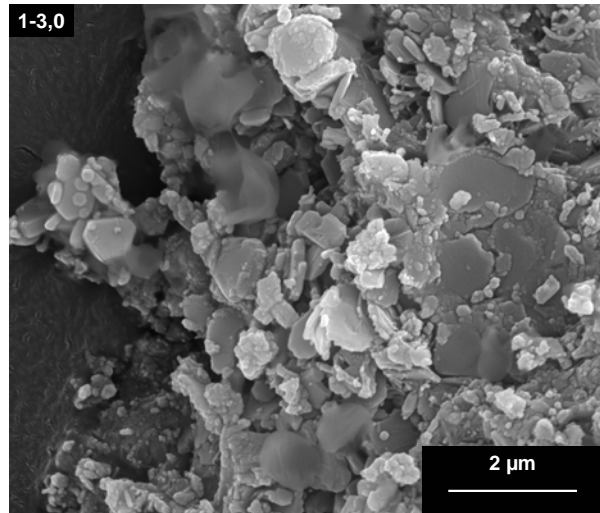


Abb. 4.4.2-7: REM-Bild von 1-3,0.

Das REM-Bild der Probe 1-0,05 zeigt Agglomerate, die aus Stapeln von plättchenförmigen Partikeln bestehen. Neben den Agglomeraten sind noch vereinzelt Aggregate des Vaterits zu sehen. Diese haben keine kugelförmige Morphologie, sondern sehen gestaucht aus. Bei der Probe 1-0,2 sind Stapel von Calcitkristallen zu erkennen. Neben diesen Stapeln sind Vateritaggregate zu sehen, die eine blättrig-schichtartige Struktur aufweisen. Die Probe 1-0,5 zeigt blütenartige Strukturen, die mittig auf dem Kristall ein Loch aufweisen. Neben diesen besonderen Strukturen sind nadelförmige Kristalle vorhanden, die dem Aragonit zuzuordnen sind. Das REM-Bild der Probe 1-0,7 zeigt hauptsächlich undefinierte Aggregate. Vereinzelt sind noch nadelförmige und gestauchte, kugelige Partikel zu sehen. Die Probe 1-1,0 besteht aus Agglomeraten von nadelförmigen Partikeln. Bei der Probe 1-3,0 sind keine Morphologien vorhanden, die von einer Calciumcarbonatphase stammen.

4. Fällungsexperimente

pH-Werte der Dispersionen bei 1 °C

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.4.2-1).

Tab. 4.4.2-1: Einfluss der Konzentrationen von NaOH auf den pH-Wert der CaCO₃-Dispersion bei 1 °C.

$c(\text{NaOH}) / \text{mol L}^{-1}$	pH-Wert der CaCO ₃ -Dispersion
1-0,05	9,2
1-0,1	9,4
1-0,2	9,8
1-0,3	9,9
1-0,4	10,0
1-0,5	10,1
1-0,6	10,2
1-0,7	10,2
1-0,8	10,3
1-0,9	10,3
1-1,0	10,4
1-3,0	10,6

Bei steigender Konzentration der NaOH-Lösung erhöht sich der pH-Wert der Calciumcarbonat-Dispersion.

4.4.3 Charakterisierung der Fällungsserie bei 40 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme der einzelnen Proben sind in Abbildung 4.4.3-1 dargestellt.

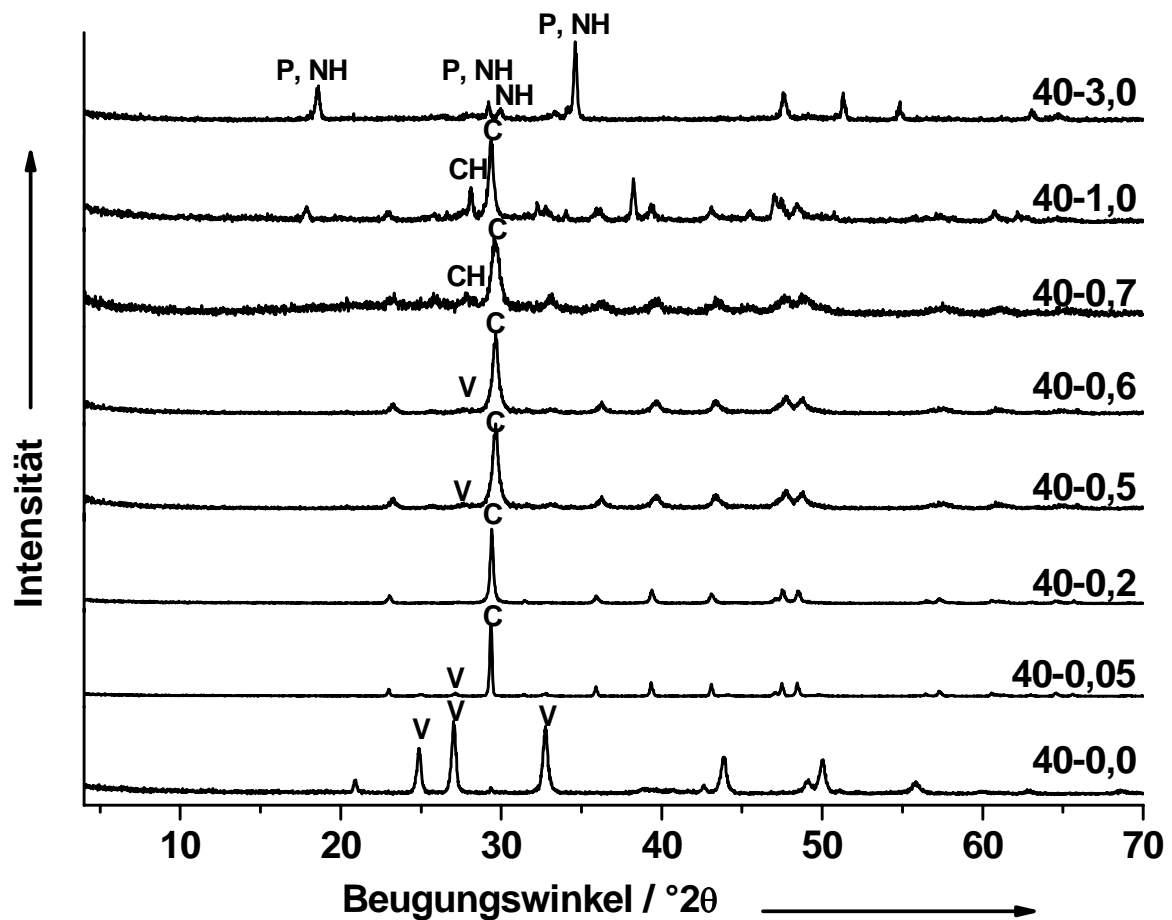


Abb.4.4.3-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der pH-Experimente mit NaOH bei 40 °C mit den Phasen Natriumhydrogencarbonat (NH), Calciumhydroxid [Portlandit] (P), Calciumchloridhydroxid (CH), Aragonit (A) und Calcit (C).

Die Diffraktogramme von 40-0,05 und 40-0,5 zeigen Calcit als Hauptphase mit Vaterit als Nebenphase. Die Probe 40-0,2 weist nur Reflexe des Calcits auf, der somit phasenrein vorliegt. Niedrige bis mittlere Konzentrationen an Natronlauge begünstigen die Transformation von Vaterit in Calcit. Bei der Probe 40-0,7 ist

4. Fällungsexperimente

Calcit immer noch die Hauptphase, allerdings tritt auch Calciumchloridhydroxid auf. Eine hohe Konzentration wie bei Probe 40-1,0 bewirkt auch die Fällung von Calciumchloridhydroxid, wohingegen bei Probe 3,0 Calciumhydroxid und Natriumhydrogencarbonat die Hauptphasen sind. Unter diesen Bedingungen kristallisierte keine Calciumcarbonatphase.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (Abbildungen 4.4.3-2 bis 4.4.3-7). Es wurden nur die wichtigsten REM-Bilder ausgewählt. Das REM-Bild der Probe 40-0,05 zeigt neben den typischen Rhomboedern des Calcits auch blättrig-schichtartige Partikel des Vaterits. Diese blättrig-schichtartigen Strukturen weisen bei näherer Betrachtung eine ungewöhnlich feine Schichtung auf. Die Probe 40-0,2 zeigt Agglomerate von Calcitrhoedern. Die Morphologie dieser Rhomboeder ist häufig nicht gut ausgebildet. Die Probe 40-0,5 besteht aus nadelförmigem Aragonit und sphärischen Partikeln, die eine Defektstruktur aufweisen. Bei genauerer Betrachtung ist zu erkennen, dass diese Defektstrukturen aus Nanopartikeln bestehen. Es handelt sich also um einen Mesokristall, der sich im Aufbau befindet. Die Probe 40-0,7 zeigt nadelförmige Morphologien und sphärische Aggregate, die genau ein Loch aufweisen. Dies könnte ein Indiz für eine Hohlkugel sein. Die REM-Aufnahme der Probe 40-1,0 zeigt Agglomerate, neben denen vereinzelt die sphärischen Defektstrukturen vorkommen. Die Morphologie der Kristallite ist schlecht definiert, jedoch ähneln einige Partikel Rhomboedern. Die Probe 40-3,0 zeigt sphärische, nadelförmige und auch hexagonale Partikel. Die hexagonalen Partikel stammen vom Calciumhydroxid, welches im hexagonalen Kristallsystem kristallisiert.

4. Fällungsexperimente

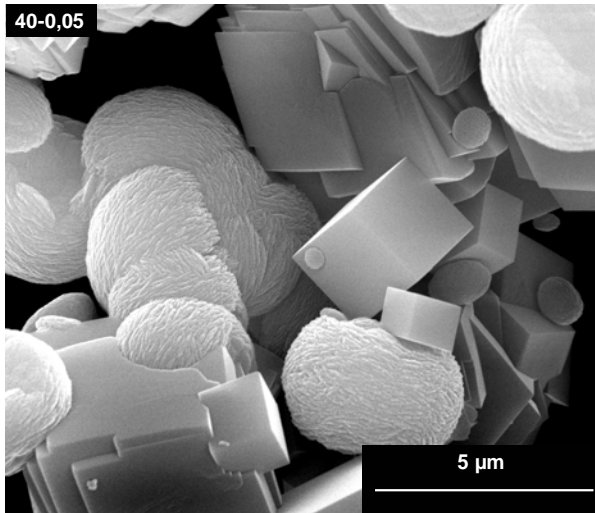


Abb. 4.4.3-2: REM-Bild von 40-0,05.

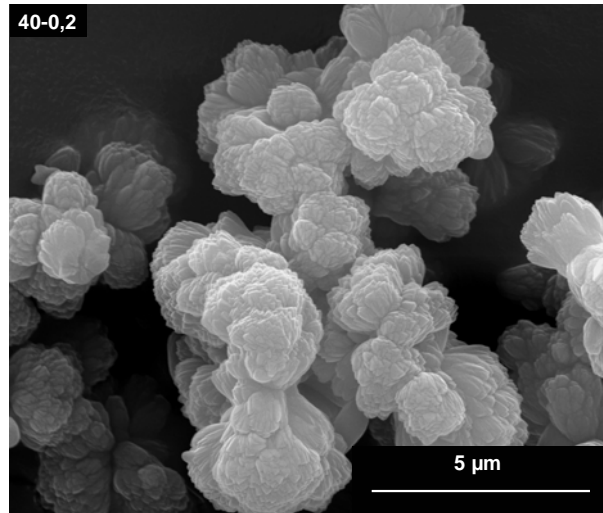


Abb. 4.4.3-3: REM-Bild von 40-0,2.

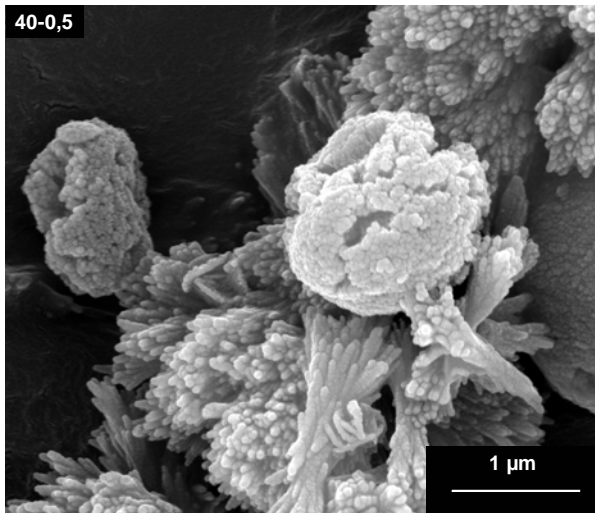


Abb. 4.4.3-4: REM-Bild von 40-0,5.

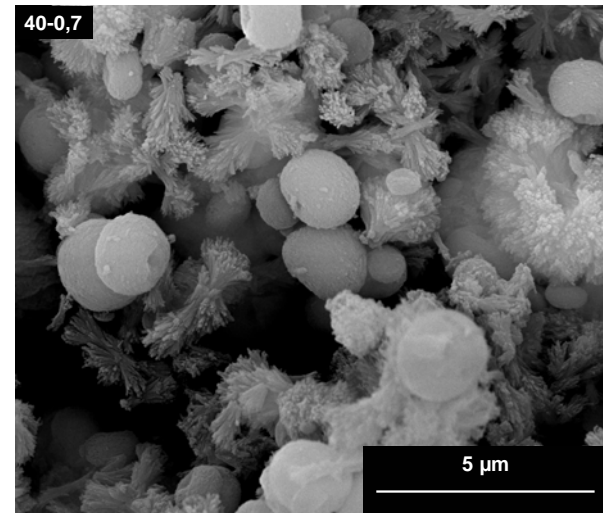


Abb. 4.4.3-5: REM-Bild von 40-0,7.

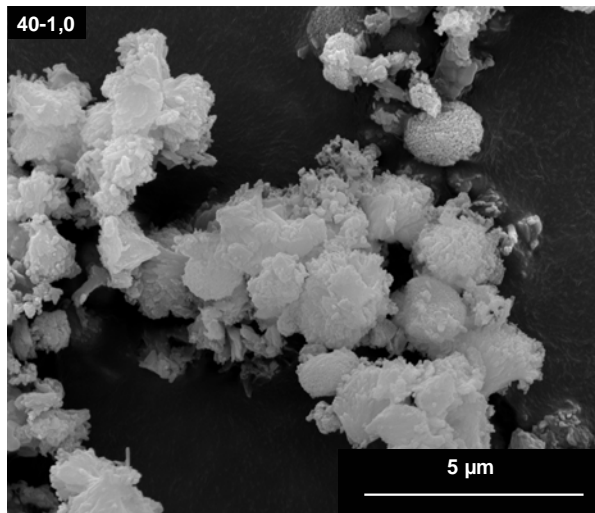


Abb. 4.4.3-6: REM-Bild von 40-1,0.

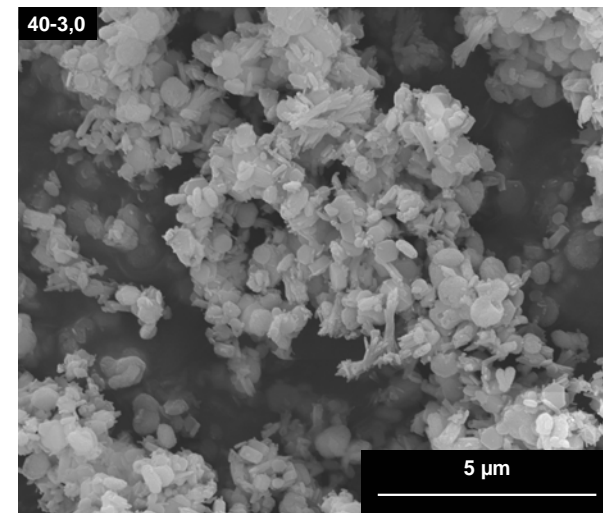


Abb. 4.4.3-7: REM-Bild von 40-3,0.

4. Fällungsexperimente

pH-Werte der Dispersionen bei 40 °C

Bei allen Proben wurde der pH-Wert im Auslauf des Rührreaktors gemessen (Tabelle 4.4.3-1).

Tab. 4.4.3-1: Einfluss der Konzentrationen von NaOH auf den pH-Wert der CaCO₃-Dispersion bei 40 °C.

$c(\text{NaOH}) / \text{mol L}^{-1}$	pH-Wert der CaCO ₃ -Dispersion
40-0,05	9,6
40-0,1	10,0
40-0,2	10,4
40-0,3	10,5
40-0,4	10,5
40-0,5	10,8
40-0,6	10,9
40-0,7	10,9
40-0,8	11,0
40-0,9	11,0
40-1,0	11,1
40-3,0	11,3

Bei steigender Konzentration der NaOH-Lösung erhöht sich der pH-Wert der Calciumcarbonat-Dispersion.

4.4.4 Charakterisierung der Fällungsserie bei 80 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.4.4-1).

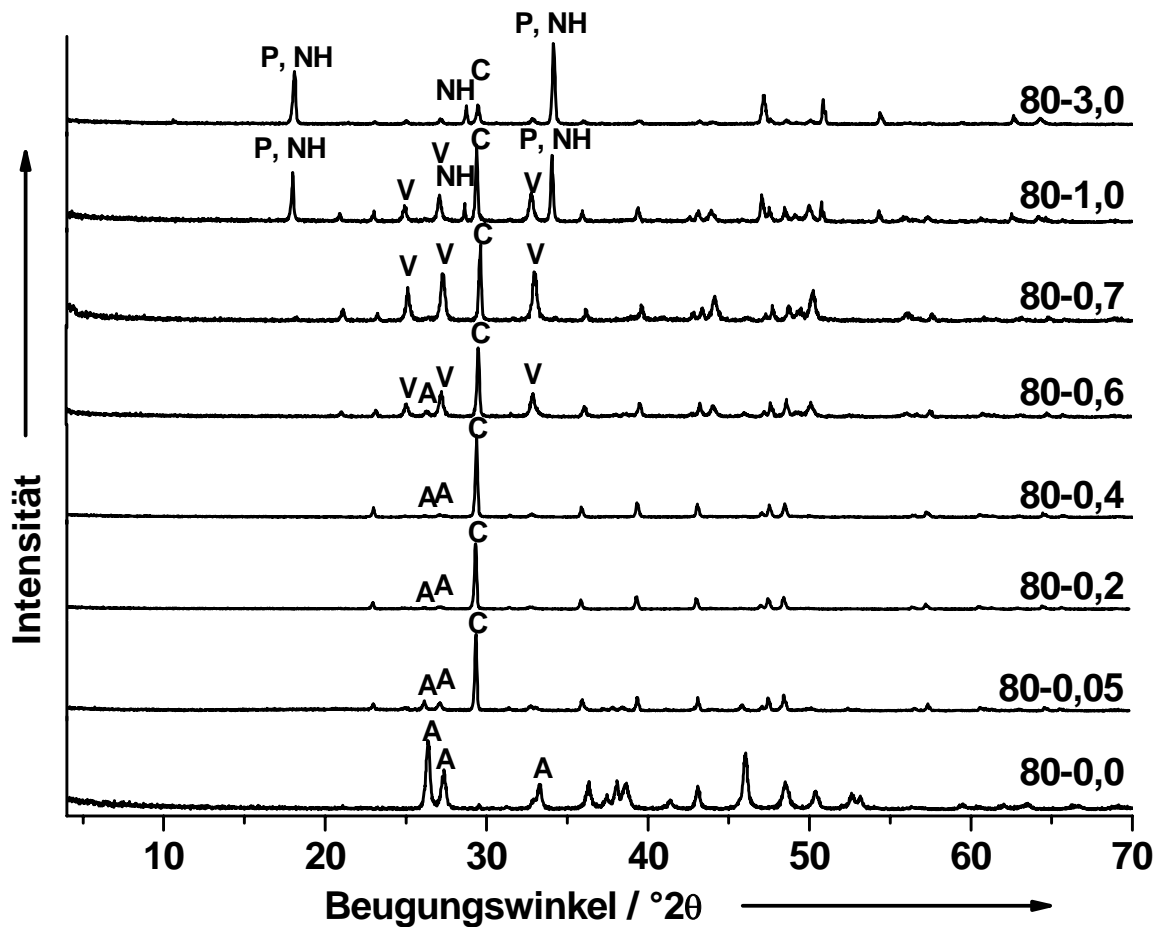


Abb.4.4.4-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der pH-Experimente mit NaOH bei 80 °C mit den Phasen Natriumhydrogencarbonat (NH), Calciumhydroxid [Portlandit] (P), Calciumchloridhydroxid (CH), Aragonit (A), Vaterit (V) und Calcit (C).

Das Pulverdiffraktogramm der Probe 80-0,0 zeigt die Reflexe von phasenreinem Aragonit. Die Proben 80-0,05 bis 80-0,5 bestehen aus der Hauptphase Calcit mit der Nebenphase Aragonit. Die Probe 80-0,6 zeigt Calcit als Hauptphase mit den Nebenphasen Aragonit und Vaterit. Die Probe 80-0,7 besteht aus den Phasen

4. Fällungsexperimente

Calcit und Vaterit. Hier ist die Umkristallisation von Vaterit zu Calcit gehemmt. Die Probe 80-1,0 zeigt, dass sich neben Vaterit und Calcit auch hier die Phasen Calciumhydroxid und Natriumhydrogencarbonat gebildet haben. Die Probe 80-3,0 besteht hauptsächlich aus Calciumhydroxid und Natriumhydrogencarbonat. Calcit ist zwar vorhanden, aber bei diesen Bedingungen nur noch als Nebenphase.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (4.4.4-2 bis 4.4.4-7). Es wurden nur die wichtigsten REM-Bilder ausgewählt. Das REM-Bild der Probe 80-0,05 zeigt weitgehend miteinander verwachsen Calcitrhomboeder. Im Weiteren sind nadelförmige Aggregate vorhanden, die man dem Aragonit zuordnen kann. Die Probe 80-0,2 zeigt ähnliche Morphologien. Allerdings sind die Rhomboeder des Calcits seltener miteinander verwachsen. Bei der Probe 80-0,5 treten Partikel des Vaterits mit der blättrig-schichtartigen Morphologie auf. Die nadelförmigen Partikel liegen in Agglomeraten vor, die streng geordnet sind und an den Enden nicht divergieren. Vereinzelt sind Rhomboeder zu sehen. Die Probe 80-0,7 zeigt verstärkt blättrig-schichtartige Partikel des Vaterits. Der Vaterit kristallisiert vereinzelt auch in somatoidartigen Strukturen, die Ähnlichkeit mit einer Blüte besitzen. Es sind weiterhin nadelförmige und rhomboedrische Aggregate vorhanden. Die Probe 80-1,0 besteht zu einem großen Teil aus blättrig-schichtartigen Partikeln des Vaterits. Es treten auch Rhomboeder, Nadeln und hexagonale Kristalle auf. Die Probe 80-3,0 zeigt ähnliche Morphologien.

4. Fällungsexperimente

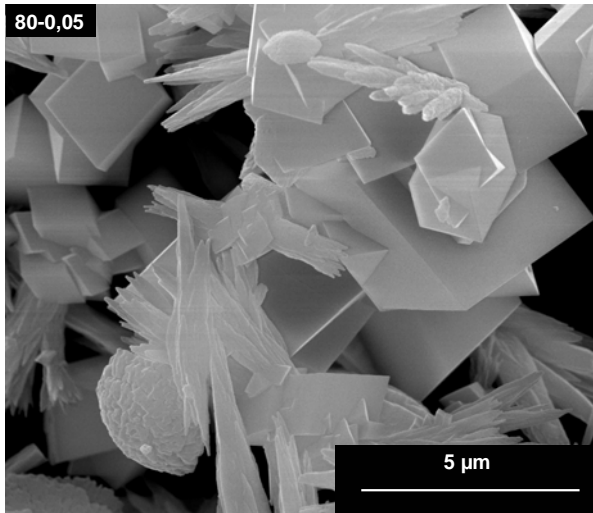


Abb. 4.4.4-2: REM-Bild von 80-0,05.

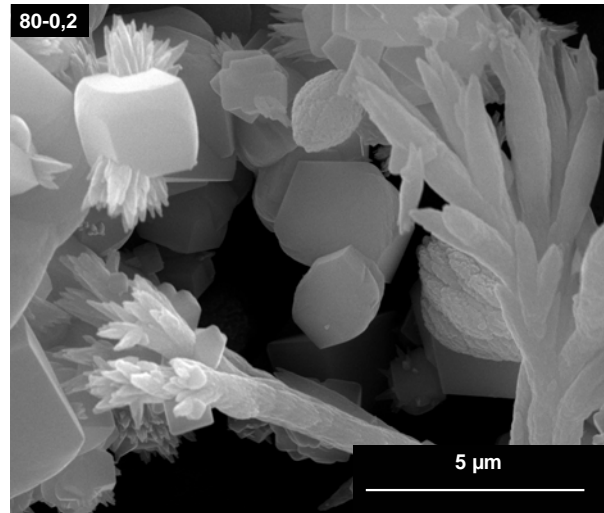


Abb. 4.4.4-3: REM-Bild von 80-0,2.

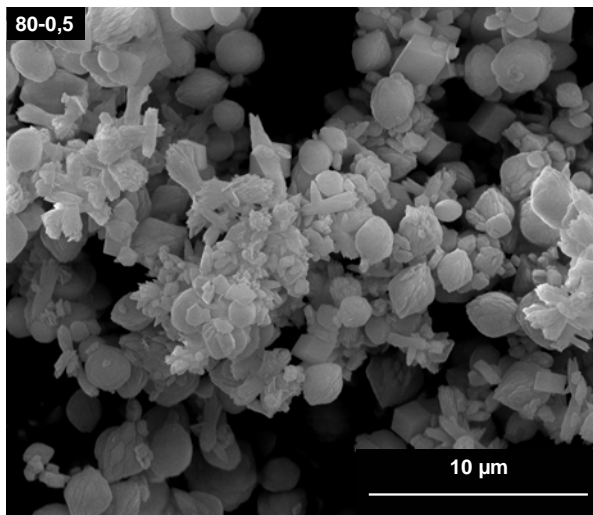


Abb. 4.4.4-4: REM-Bild von 80-0,5.

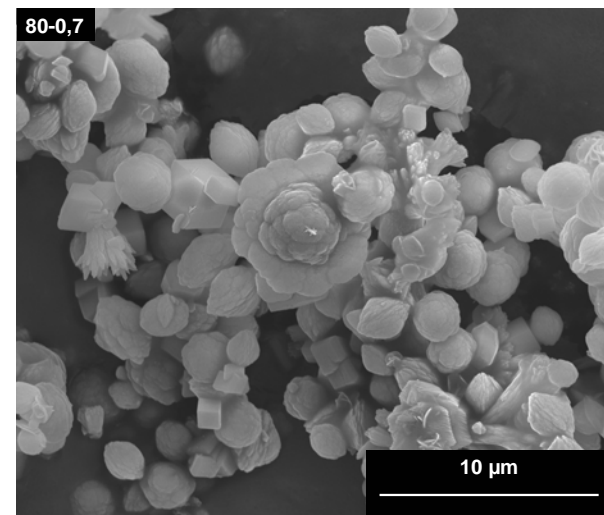


Abb. 4.4.4-5: REM-Bild von 80-0,7.

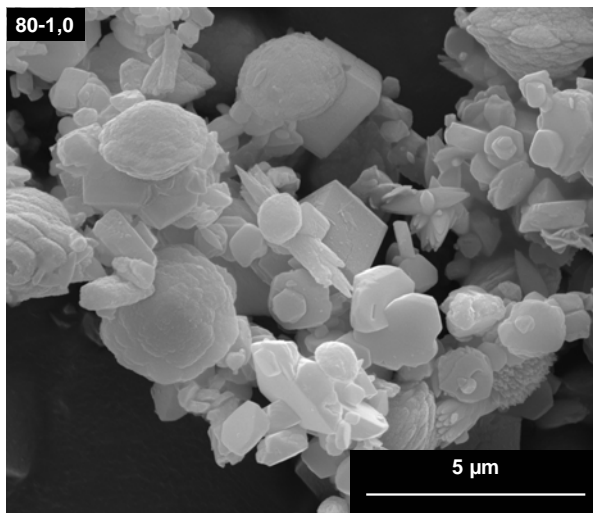


Abb. 4.4.4-6: REM-Bild von 40-1,0.

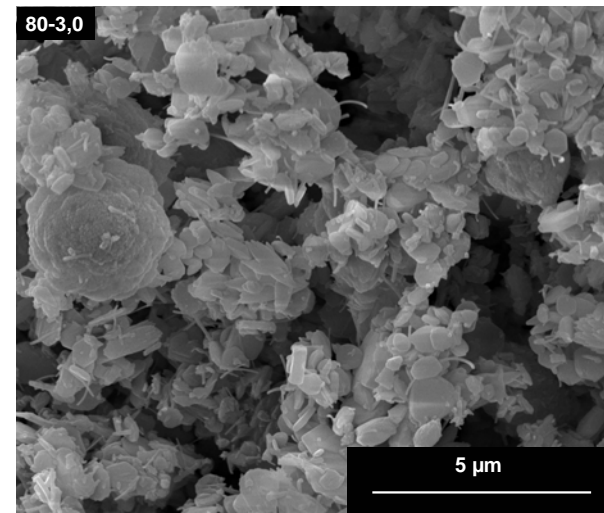


Abb. 4.4.4-7: REM-Bild von 40-3,0.

4. Fällungsexperimente

pH-Werte der Dispersionen bei 80 °C

Bei allen Proben wurde im Rührreaktor der pH-Wert gemessen. Diese Werte sind in Tabelle 4.4.3-1 zusammengefasst.

Tab. 4.4.4-1: Einfluss der Konzentrationen von NaOH auf den pH-Wert der CaCO₃-Dispersion bei 80 °C.

$c(\text{NaOH})$	pH-Wert der CaCO ₃ -Dispersion
80-0,05	10,2
80-0,1	10,5
80-0,2	10,6
80-0,3	10,8
80-0,4	10,9
80-0,5	11,1
80-0,6	11,2
80-0,7	11,4
80-0,8	11,6
80-0,9	11,9
80-1,0	12,0
80-3,0	12,4

Bei steigender Konzentration der NaOH-Lösung erhöht sich der pH-Wert der Calciumcarbonat-Dispersion.

4.4.5 Diskussion der Ergebnisse der pH-Experimente mit NaOH

Die Diffraktogramme der Fällungsserie bei 1 °C zeigen, dass bei einer Konzentration der Natronlauge von 0,2 mol L⁻¹ die Rekrystallisation von Vaterit zu Calcit inhibiert ist. Bei der Probe 1-1,0 kristallisiert Calciumchloridhydroxid. Dieses entsteht durch die hohe Konzentration der Calciumeduktlösung von 2 mol L⁻¹. Bei höheren Konzentrationen wird Calciumhydroxid und Natriumhydrogencarbonat gefällt. Bei den hohen basischen pH-Werten wird die Bildung von Hydroxiden und Hydrogencarbonaten begünstigt. Das REM-Bild der Probe 1-0,2 zeigt eine besondere Struktur und zwar Rhomboeder, die säulenartig verwachsen sind. Diese Struktur wurde auch von Sinhu et al. 2006 durch Zusatz von CdCl₂ synthetisiert.^[200] Die Probe 1-0,5 zeigt blütenartige Somatoid-Strukturen. Diese Mesokristalle enthalten Löcher und zwar mittig. Diese Strukturen wurden auch schon von anderen Arbeitsgruppen beobachtet. Shen et al. fanden 2006 ähnliche Strukturen bei Fällungen mit Calciumdodecylsulfat.^[208] Cölfen et al. erzeugten diese Mesokristalle mit PSS nach einer Kristallisationszeit von einem Tag.^[202] Die hier angewandte Methode erzeugt diese Strukturen binnen Sekunden mit dem Einsatz von kostengünstiger Natronlauge. Bei dieser Fällungsserie ist auffällig, dass bei einem pH-Wert unter 10 die Bildung von Vaterit begünstigt ist. Oberhalb tritt Vaterit nicht mehr als Phase auf.

Die Fällungsserie bei 40 °C zeigt auch die sphärischen Strukturen mit einem Loch. Hier ist sogar ein Aggregat zu sehen, welches aus Nanokristalliten besteht. Dies zeigt, dass es sich bei diesen Strukturen definitiv um Mesokristalle handelt. Die Diffraktogramme zeigen, dass bei 40 °C die Rekrystallisation von Vaterit zu Calcit bei geringen bis mittleren Konzentrationen der Natronlauge begünstigt wird. Genauso wie bei der Fällungsserie bei 1 °C treten bei höheren Konzentrationen der NaOH unerwünschte Phasen auf, die die Kristallisation von Calciumcarbonat inhibieren. Hier ist auffällig, dass im Vergleich zum Einfluss der Salzsäure nicht Vaterit sondern Calcit die Hauptphase ist. Dies lässt den

4. Fällungsexperimente

Schluss zu, dass ein hoher pH-Wert die sofortige Kristallisation von Calcit zulässt.

Die Fällungsserie bei 80 °C zeigt bei niedriger Konzentration der Natronlauge den gleichen Trend wie die bei 40 °C. Hier werden die Rekristallisationsprozesse begünstigt und Calcit ist die dominierende Phase. Bei höheren Konzentrationen wird die Kristallisation inhibiert. Bei der Probe 80-0,7 liegen Calcit und Vaterit etwa zu gleichen Teilen vor. Bei noch höheren Konzentrationen treten wieder unerwünschte Nebenphasen auf. Die REM-Bilder zeigen interessante Somatoidstrukturen. Diese Strukturen weisen kein Loch auf. Bei dieser Fällungsserie ist ebenfalls auffällig, dass hier Calcit und nicht Aragonit die Hauptphase ist. Wieder begünstigt der hohe pH-Wert die Bildung von Calcit. Bei Probe 0,7 wird verstärkt Vaterit gebildet. Dies ist dem Trend zu verdanken, dass bei Erhöhung des pH-Wertes die Kinetik der Kristallisation von Calciumcarbonat beeinflusst wird. Bei steigendem pH-Wert erhöht sich die Geschwindigkeit der Kristallisation.^[45, 209] Dies begünstigt die Bildung von Vaterit.

Allgemein kann man zu diesem Thema sagen, dass zum ersten Mal der Einfluss von Natronlauge auf die Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht wurde. Die Fällung mit Natronlauge bietet ein schnelles und kostengünstiges Verfahren um Überstrukturen herzustellen. Diese Überstrukturen weisen teilweise ein Loch in ihrer Struktur auf. Ähnliche Strukturen wurden von Gao et al. mit Hilfe von Block Copolymeren hergestellt.^[205] Hier wurde das Modell entwickelt, dass die Calciumcarbonat-Nanopartikel in Mizellen wachsen und sich später ringförmig zu Mesokristallen vereinigen. Xu et al. entdeckten ähnliche kapselartige Strukturen bei der Kristallisation von Calciumcarbonat mit Phytinsäure als Additiv. Hier wird die Bildung der Kapseln durch die Aggregation von ACC-Nanopartikel erklärt.^[198] Durch die Phytinsäure wird die Kristallisation von Calciumcarbonat inhibiert. Fünf Minuten nach der Vermischung aller Lösungen bilden sich zunächst wasserfreie ACC-Nanopartikel, die zu kugelförmigen

4. Fällungsexperimente

Morphologien agglomerieren. Das wasserfreie ACC ist sehr instabil und somit wächst hydratisiertes ACC auf Kosten des wasserfreien ACC. Die inneren Regionen des kugelförmigen Aggregats dienen als Depot für das Wachstum des hydratisierten ACC. Ein ähnlicher Prozess ist bei der Bildung von Hohlkugeln durch Umwandlung von Vaterit in Calcit bekannt.^[203]

4.5 Einfluss der Verdünnung mit Wasser auf die Kristallisation von Calciumcarbonat

4.5.1 Einleitung

Nun soll der Einfluss der Verdünnung mit Wasser auf die Kristallisation von Calciumcarbonat erforscht werden. Die Kristallisationsbedingungen der Reinphasen sind in den Kapiteln 3.3 und 3.4 aufgeführt. Es wurde jedoch der modulare Kristallisationsreaktor umgebaut, um die Verweilzeit zu reduzieren. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4.5.1-1 und mit Hilfe von Photos in den Abbildungen 4.5.1-2 bis 4.5.1-4 dargestellt.

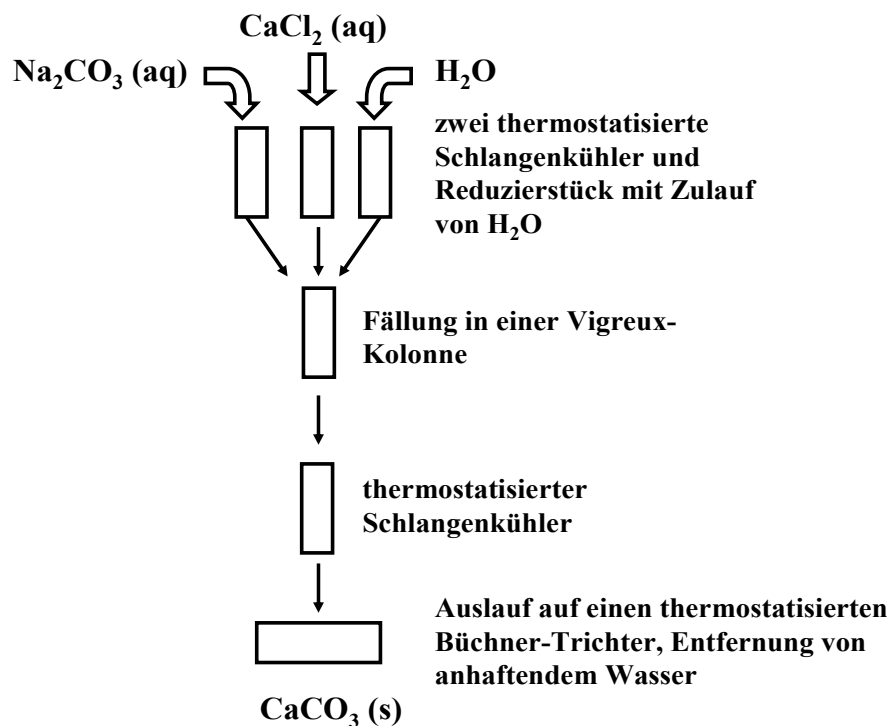


Abb. 4.5.1-1: Schematischer Aufbau des modularen Kristallisationsreaktors bei den Verdünnungsexperimenten mit Wasser.

4. Fällungsexperimente



Abb.4.5.1-2: Oberer Aufbau der Fällungsanlage mit zwei Schlangenkühlern, Reduzierstück und temperierbaren Dreihalsaufsatz.



Abb.4.5.1-3: Mittlerer Aufbau mit nach dem Dreihalsaufsatz geschalteter Vigreux-Kolonne.



Abb. 4.5.1-4: Nach der Vigreux-Kolonne geschalteter Schlangenkühler mit temperierbaren Büchner-Trichter.

4. Fällungsexperimente

Es wurden drei Fällungsserien bei 1 °C, 40 °C und 80 °C durchgeführt. Es wurden die Eduktlösungen mit Hilfe von zwei Peristaltikpumpen mit einer Pumpgeschwindigkeit von $123 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ jeweils in einen Schlangenkühler gepumpt. Dort fließen die Eduktlösungen in den temperierbaren Dreihalsaufsatz, wo sich diese beiden Lösungen vereinigen. In der Abbildung 4.5-1 des oberen Aufbaus sieht man ein Reduzierstück, welches sich in dem dritten Zugang des Dreihalsaufsatzes befindet. Dort waren die Schläuche einer dritten Pumpe befestigt, wodurch zusätzlich Wasser mit variabler Geschwindigkeit hinzugepumpt wurde. Die Dispersion wurde in der Vigreux-Kolonnen durch turbulente Strömungen durchmischt. Danach passierte die Dispersion einen weiteren Schlangenkühler, bevor diese dann im temperierbaren Büchner-Trichter abfiltriert wurde. Der Filterkuchen wurde mit Ethanol gewaschen. Bei den verschiedenen Experimenten einer Temperaturserie wurde die Pumpgeschwindigkeit des Wassers variiert, wodurch sich verschiedene Konzentrationen der Dispersion eingestellt haben. Die Pumpgeschwindigkeit mit dem zugehörigen Volumen und dessen Verdünnungsfaktoren ist in Tabelle 4.5.1-1 dargestellt.

4. Fällungsexperimente

Tab 4.5.1-1: Pumpgeschwindigkeiten der Wasser-Peristaltikpumpe mit den zugehörigen Volumina und deren Verdünnungsfaktoren.

Pumpgeschwindigkeit / rpm	Volumen / $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	Verdünnungsfaktor
10	14	17,6
20	25	9,8
30	36	6,8
40	47	5,2
50	58	4,2
60	70	3,5
70	82	3,0
80	92	2,7
90	102	2,4

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurde bei jeder Probe der pH-Wert am Ausfluss des unteren Schlangenkühlers gemessen.

4.5.2 Charakterisierung der Fällungsserie bei 1 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Probenbezeichnung ist wie folgt definiert: Temperatur – Pumpgeschwindigkeit des Wassers, also **1-W10** bedeutet Fällung bei 1 °C mit Pumpgeschwindigkeit **10** (Das **W** soll sicherstellen, dass die Verdünnungsexperimente nicht mit den Temperaturexperimenten verwechselt werden). Die Diffraktogramme der einzelnen Proben sind in Abbildung 4.5.2-1 dargestellt.

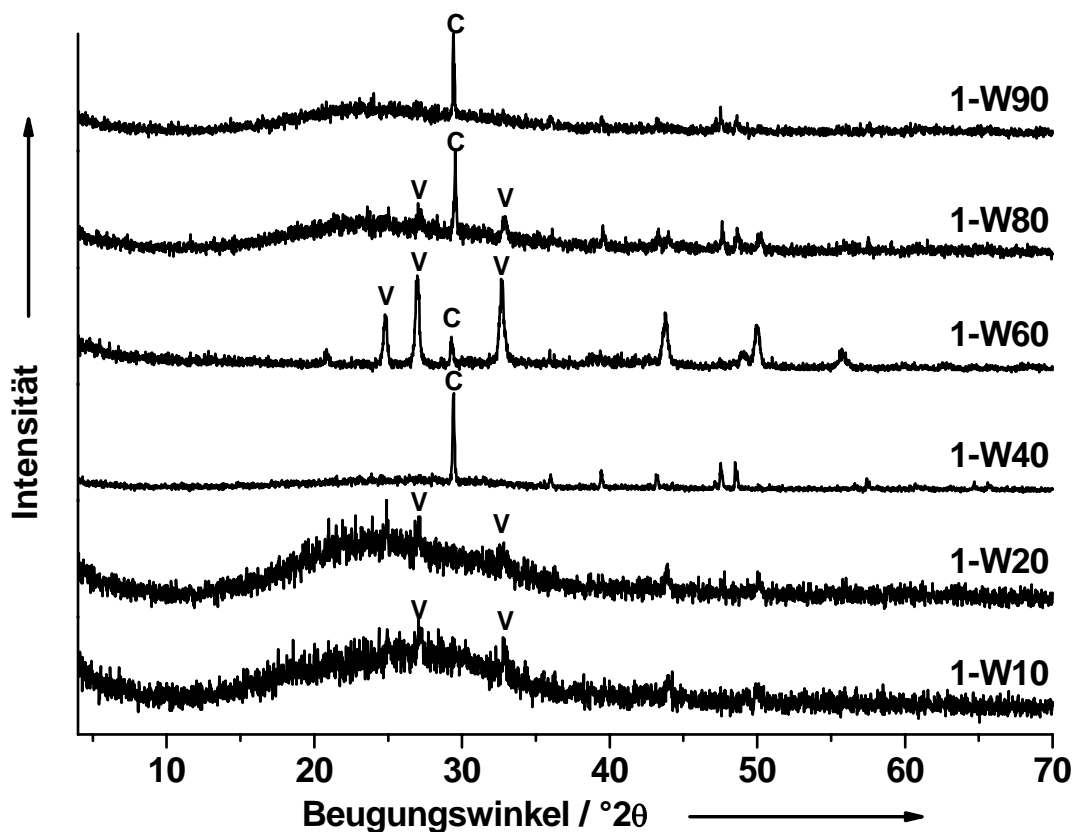


Abb.4.5.2-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der Verdünnungsexperimente mit Wasser bei 1 °C mit den Phasen Vaterit (V) und Calcit (C)

Bei geringen Verdünnungen sind die Proben 1-W10 und 1-W20 amorph, was auf die Anwesenheit von ACC hinweist. Nur die zwei stärksten Reflexe des Vaterits sind zu erkennen. Bei der Probe 1-40 liegt der Calcit nahezu phasenrein

4. Fällungsexperimente

vor. Die Reflexe sind schärfer als bei den Proben 1-10 und 1-20, was auf eine höhere Kristallinität hinweist. Bei dem Diffraktogramm 1-60 sieht man, dass der Vaterit nun als Hauptphase mit Calcit als Nebenphase vorliegt. Dieses Verdünnungsverhältnis scheint den Vaterit zu stabilisieren. Es ist deutlich zu sehen, dass die Probe hochkristallin ist und im Gegensatz zu den anderen Proben kein ACC enthält. Bei höheren Verdünnungsraten sinkt der Vateritgehalt, bis bei Probe 1-90 keine Reflexe des Vaterits zu sehen sind. Hier sind nur noch Reflexe des Calcits vorhanden. Allerdings enthalten die Proben bei hohen Verdünnungsraten auch wieder eine amorphe Phase, was auf ACC hinweist.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Proben wurden vier Minuten mit einer Gold-Palladiumschicht besputtert. Die REM-Bilder sind in den Abbildungen 4.5.2-4 bis 4.5.2-9 dargestellt. Man sieht auf den REM-Bildern der Proben 1-10 und 1-20, wie sich kugelförmige Aggregate mit einer Größe von 1 μm zu größeren Agglomeraten vereinigen. Diese Agglomerate haben eine dendritische Form (Abbildung 4.5.2-10). Auf dem Bild von 1-40 ist auffällig, dass die Größe der Agglomerate kleiner wird. Bei der Probe von 1-60 sind mehrere größere Kristalle, vor allem Calcitthomboeder, zu sehen; die kleineren linsenförmigen Partikel scheinen zum Teil definierte Kanten gebildet zu haben. Bei der Probe 1-80 sind Calcitthomboeder mit Defekten zu sehen, allerdings nimmt der Anteil der agglomerierten linsenförmigen Partikel zu. Die Form dieser Kristallite ist länglicher, fast nadelförmig. Bei dem REM-Bild der Probe 1-90 sind primär agglomerierte Partikel zu beobachten.

4. Fällungsexperimente

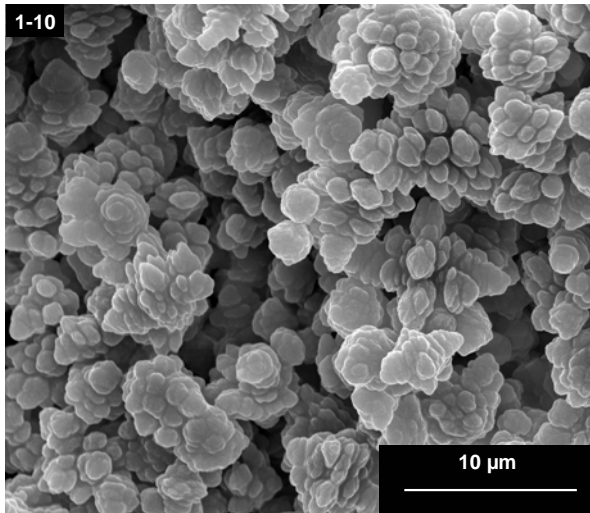


Abb. 4.5.2-4: REM-Bild von 1-W10.

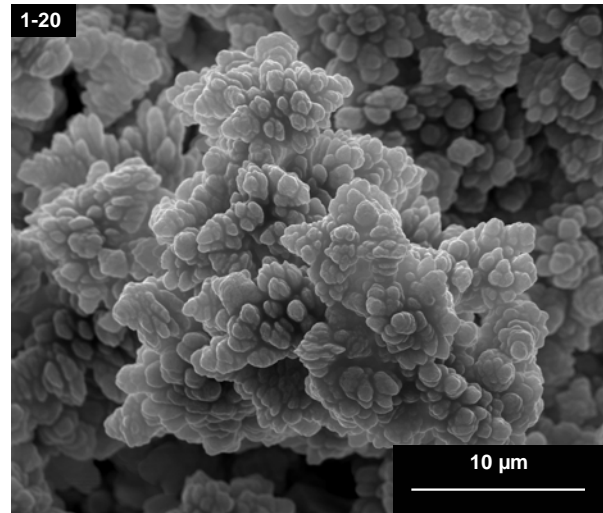


Abb. 4.5.2-5: REM-Bild von 1-W20.

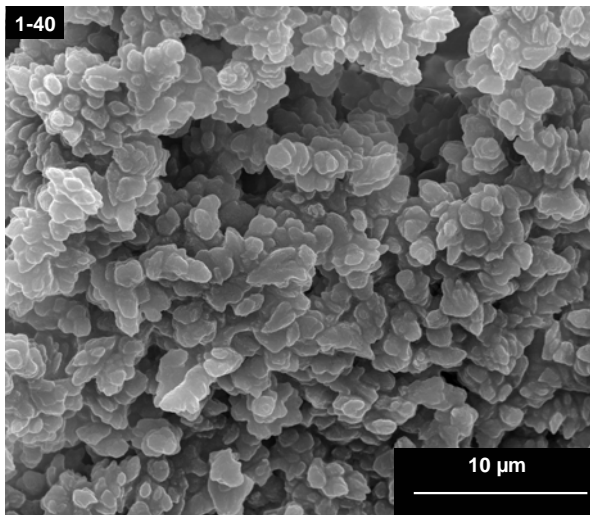


Abb. 4.5.2-6: REM-Bild von 1-W40.

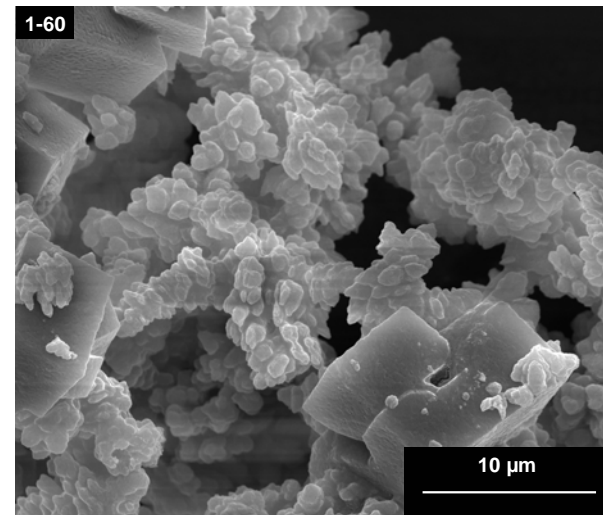


Abb. 4.5.2-7: REM-Bild von 1-W60.

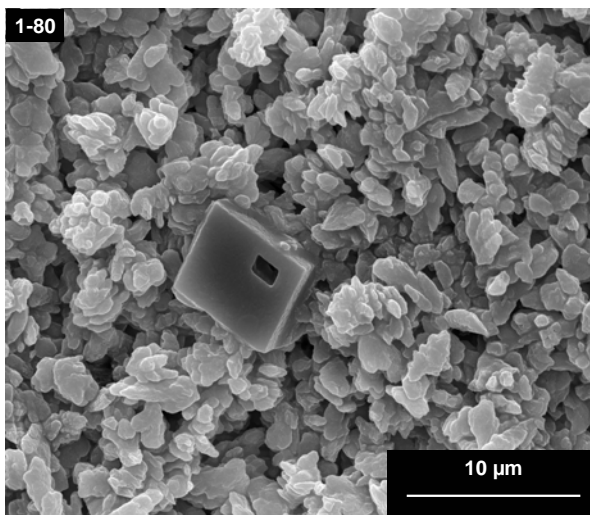


Abb. 4.5.2-8: REM-Bild von 1-W80.

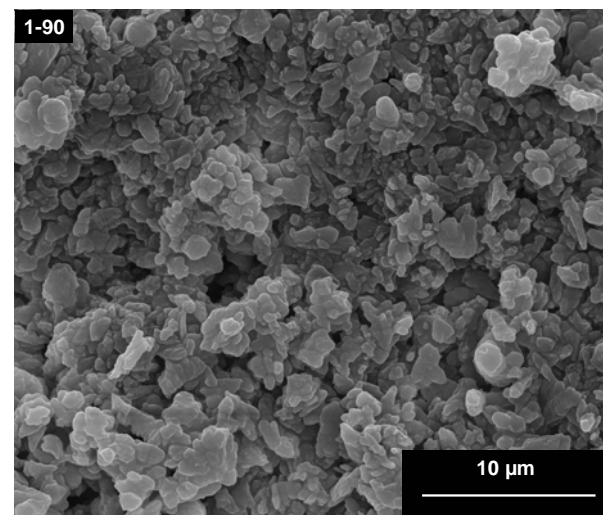


Abb. 4.5.2-9: REM-Bild von 1-W90.

4. Fällungsexperimente

Auf dem Bild 4.5.2-10 ist noch einmal deutlicher die dendritische Form der Agglomerate bei der Probe 1-W20 dargestellt.

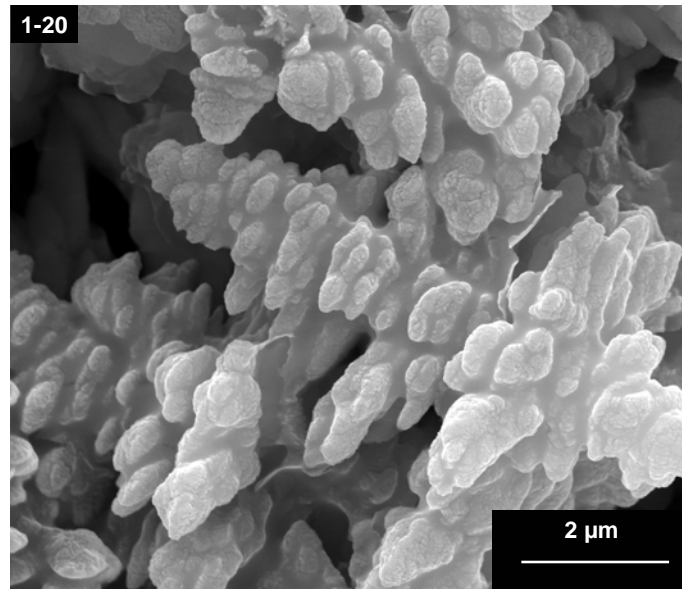


Abb. 4.5.2-10: Dendritische Strukturen der Agglomerate.

Weiterhin können häufig Defekte auf den Flächen der Rhomboeder des Calcits beobachtet werden. Auffällig ist auch die hohe Rauigkeit der Flächen. Dies könnte ein Hinweis auf Anlösungsprozesse sein. Ein typisches Beispiel ist anhand der Probe 1-W20 in Abbildung 4.5.2-11 dargestellt.

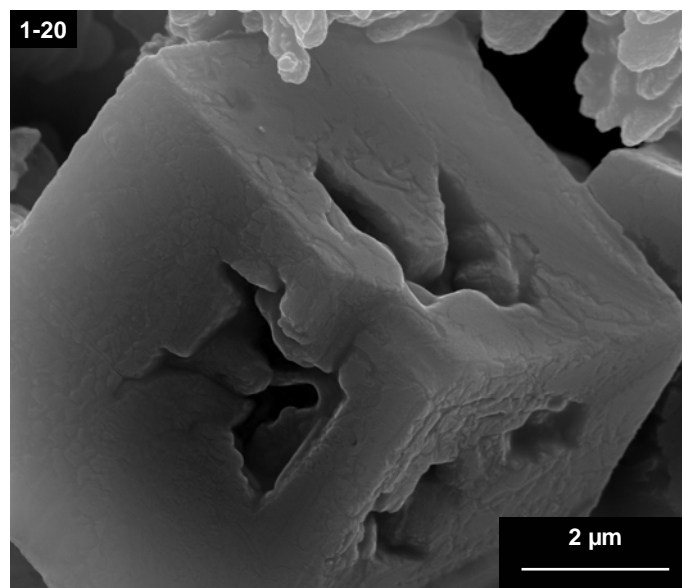


Abb. 4.5.2-11: Defekte auf den Flächen des Rhomboeders.

pH-Werte der Dispersionen

Bei allen Proben wurde am Kern des unteren Schlangenkühlers der pH-Wert gemessen. Diese Werte sind in Tabelle 4.5.2-1 zusammengefasst.

Tab. 4.5.2-1: Zusammenhang zwischen Pumpgeschwindigkeit und pH-Wert.

Pumpgeschwindigkeit / rpm	pH
10	8,3
20	8,2
30	8,2
40	8,0
50	7,8
60	7,7
70	7,6
80	7,6
90	7,5

Bei den pH-Werten ist ein grober Trend zu erkennen. Je mehr Wasser zugepumpt wird, desto näher gleicht sich der pH-Wert einem neutralem pH-Wert an. Da der pH-Wert als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration definiert ist, sollte bei gleicher Stoffmenge an Wasserstoffionen bei höherem Volumen durch die Verdünnung mit Wasser sich der pH-Wert einem neutralen pH-Wert angleichen.

4.5.3 Charakterisierung der Fällungsserie bei 40 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme der einzelnen Proben sind in Abbildung 4.5.3-1 dargestellt.

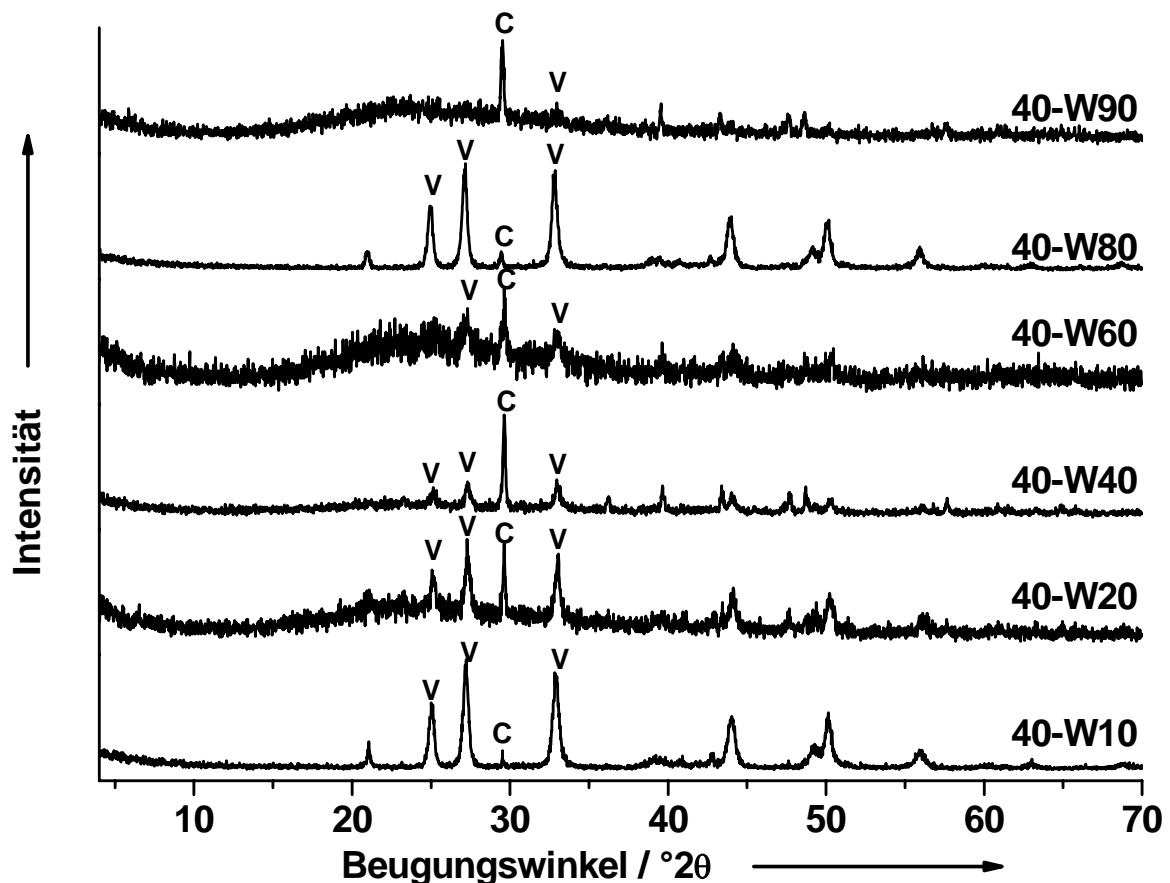


Abb. 4.5.3-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der Verdünnungsexperimente mit Wasser bei 40 °C mit den Phasen Vaterit (V) und Calcit (C).

Die Probe 40-10 zeigt, dass Vaterit die Hauptphase in dieser Probe ist. Sie enthält außerdem noch ein wenig Calcit. Mit steigender Verdünnung sinkt der Vateritgehalt und der Calcitgehalt steigt. Dieser Trend setzt sich bis Probe 40-40 fort. Wird eine stärkere Verdünnung gewählt, so kehrt sich der Trend wieder um und der Vateritgehalt steigt, während der Calcitgehalt bis zur Probe 40-80 sinkt. Die Probe 40-90 zeigt praktisch reinen Calcit; es sind allerdings noch Relikte

des Vaterits zu erkennen. Der stärkste Reflex des Vaterits (101) ist nicht vorhanden, der zweitstärkste (102) ist gerade noch zu erkennen.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (4.5.3-2 bis 4.5.3-7). Bei der Probe 40-10 sind kugelförmige Aggregate zu sehen, die eine Größe bis zu 10 μm haben können und aus mehreren kleineren Aggregaten zusammengesetzt sind. Hingegen scheinen bei Probe 40-20 die großen Aggregate keine Agglomerate zu sein. Die Partikel haben jedoch eine ähnliche Größe. Die Probe 40-40 zeigt viele Rhomboeder des Calcits und einige ungewöhnlichere Strukturen des Vaterits. Dieses sind sogenannte Somatoid-Strukturen des Vaterits.^[177] Diese bestehen aus blättrigen und nadelförmigen Kristalliten. Die Probe 40-60 zeigt wieder kugelförmige Aggregate, die teilweise Hohlkugeln sind. Außerdem scheinen die einzelnen Aggregate durch eine Art Matrix miteinander verbunden zu sein. Dies könnte vom Trocknungsprozess stammen, wodurch sich gelöstes Calciumcarbonat beim Trocknen wieder rekristallisiert hat. Die Größe der einzelnen Kristallite ist geringer als die Größe der Kristallite bei niedrigeren Verdünnungen. Bei der Probe 40-80 sind neben den großen Partikeln viele kleinere Kristallite vorhanden, die teilweise schon agglomeriert sind. Interessant ist teilweise die besonders rauhe Oberfläche der kugelförmigen Aggregate. Bei näherer Betrachtung dieser Aggregate zeigt sich, dass diese Rauigkeit durch viele kleinere Kristallite auf der Oberfläche der großen Partikel verursacht wird, was auf eine Phasenumwandlung von Vaterit zu Calcit hindeutet. Es sind auch wieder dendritische Strukturen vorhanden, die eine geringe Größe aufweisen. Die Probe 40-90 besteht wieder aus sphärischen Partikeln. Die Größe dieser Aggregate beträgt bis zu 7 μm .

4. Fällungsexperimente

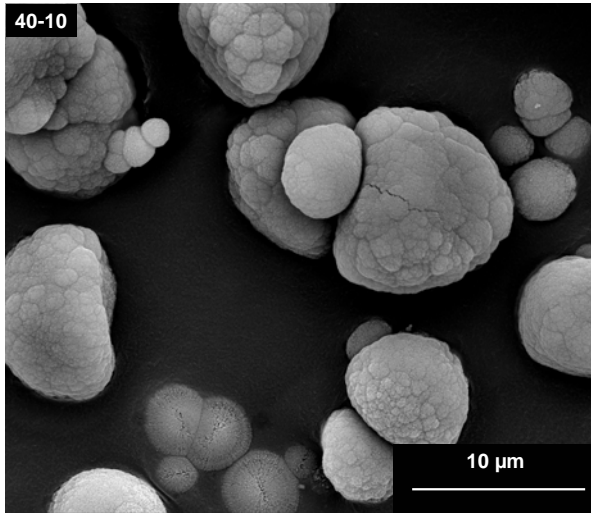


Abb. 4.5.3-2: REM-Bild von 40-W10.

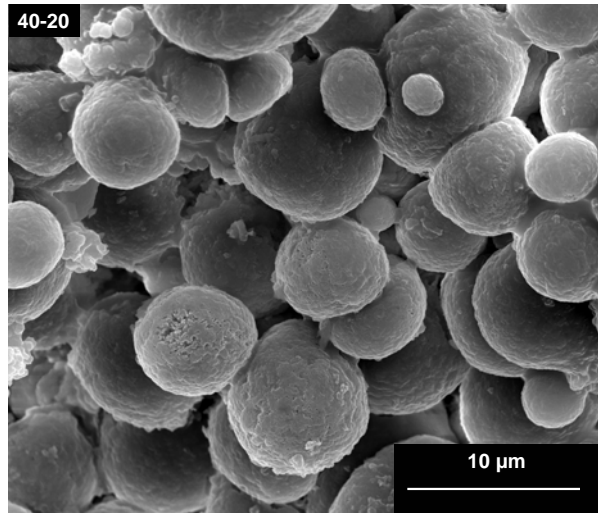


Abb. 4.5.3-3: REM-Bild von 40-W20.

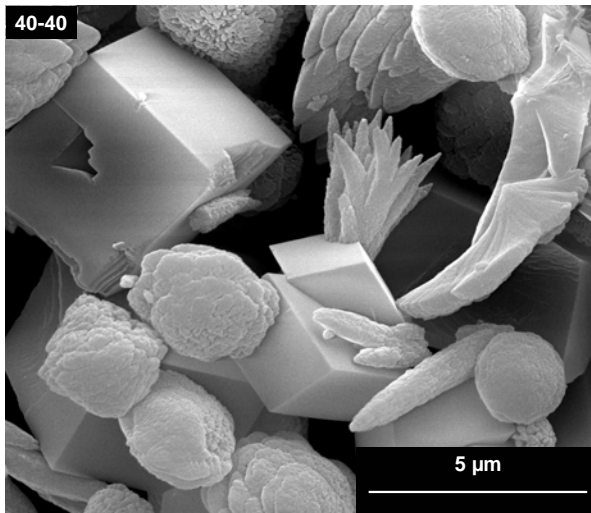


Abb. 4.5.3-4: REM-Bild von 40-W40.

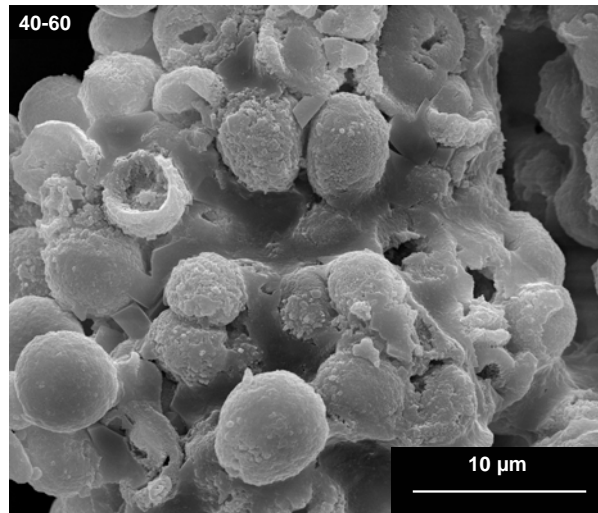


Abb. 4.5.3-5: REM-Bild von 40-W60.

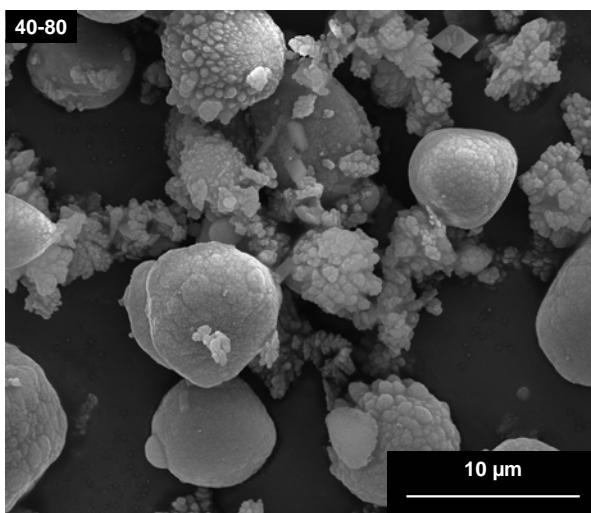


Abb. 4.5.3-6: REM-Bild von 40-W80.

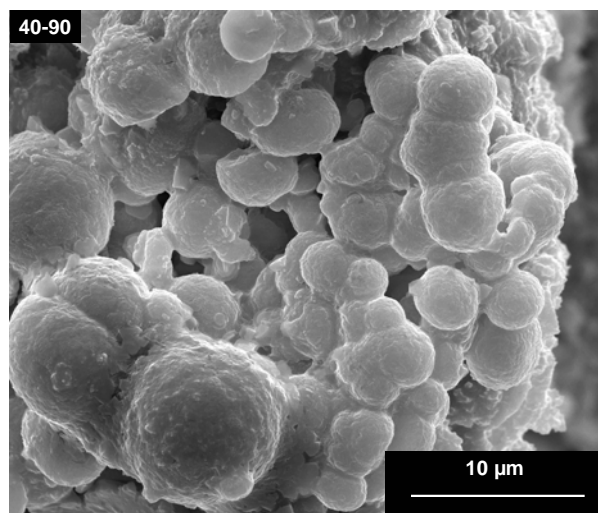


Abb. 4.5.3-7: REM-Bild von 40-W90.

4. Fällungsexperimente

Bei der Probe 40-80 ist noch eine Besonderheit aufgefallen. Es konnten vereinzelt kleine Kristallite beobachten werden, die eine tetragonale oder eine kubische Morphologie aufwiesen. Der Verdacht, dass es sich vielleicht um Natriumchlorid handeln könnte, konnte durch Messung von EDX-Spektren ausgeschlossen werden. Es sind Kristallite aus Calciumcarbonat. Diese Kristallite sind in Abbildung 4.5.3-8 dargestellt.

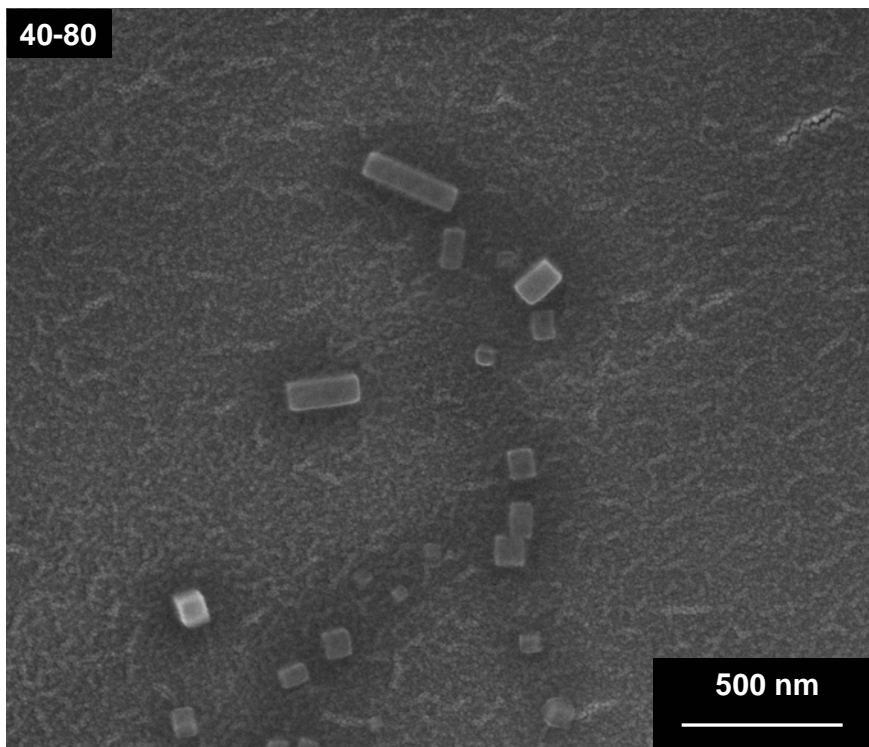


Abb. 4.5.3-8: Tetragonale und kubische Kristallite.

Diese Kristallite wurden schon bei der 40 °C-Fällung bei den Temperatur-experimenten beobachtet (siehe Abb. 4.2.2-23). Die Keimbildung bei 40 °C scheint die Ursache für die Entstehung dieser Kristallite zu sein.

4. Fällungsexperimente

pH-Werte der Dispersionen

Bei allen Proben wurde am Kern des unteren Schlangenkühlers der pH-Wert gemessen (Tabelle 4.5.3-1).

Tab. 4.5.3-1: Zusammenhang zwischen Pumpgeschwindigkeit und pH-Wert.

Pumpgeschwindigkeit / rpm	pH
10	7,9
20	7,7
30	7,7
40	7,5
50	7,5
60	7,3
70	7,2
80	7,2
90	7,1

Hier ist ein Trend zu erkennen, dass der pH-Wert sich bei höheren Verdünnungen dem neutralen pH-Wert nähert.

4.5.4 Charakterisierung der Fällungsserie bei 80 °C

Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 4.5.4-1).

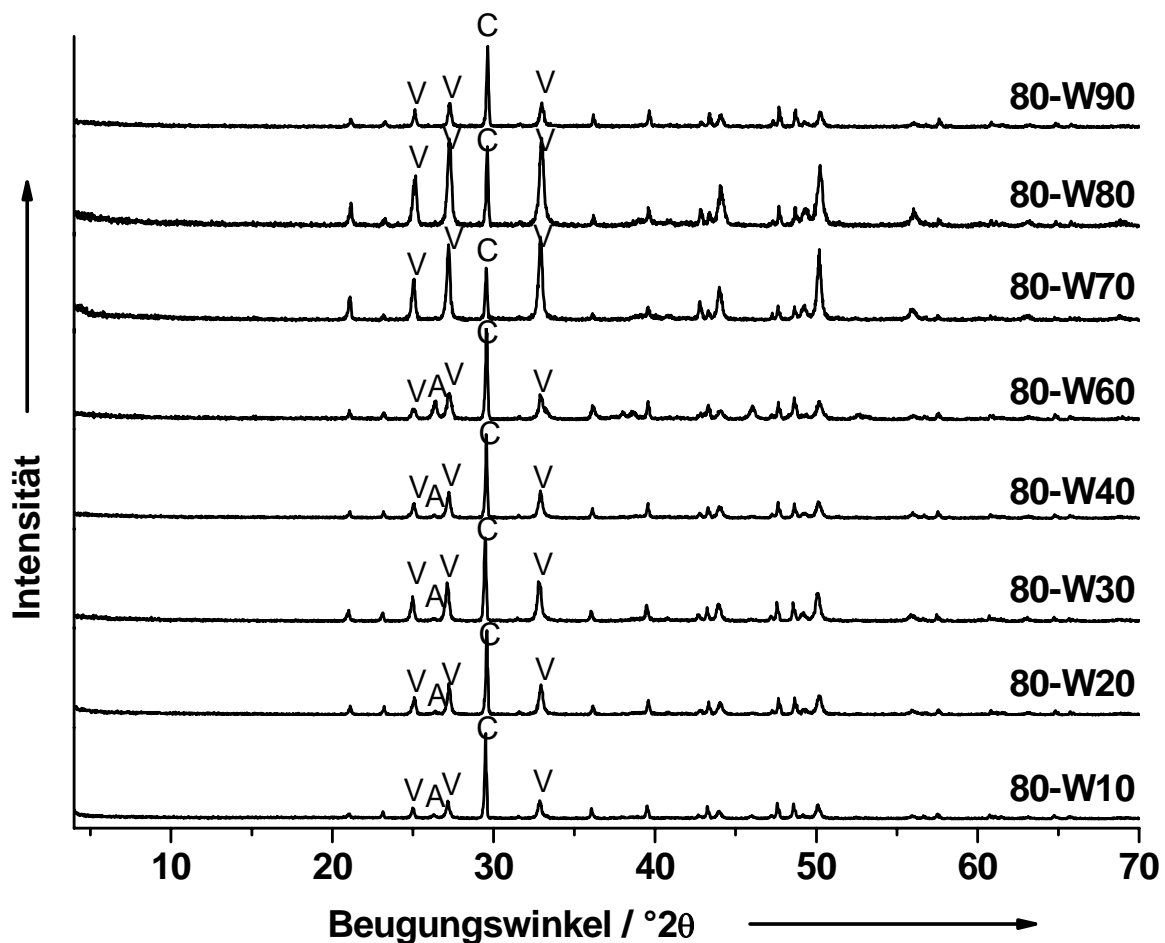


Abb. 4.5.4-1: Röntgenpulverdiffraktogramme der Verdünnungsexperimente mit Wasser bei 80 °C mit den Phasen Vaterit (V), Calcit (C) und Aragonit (A).

Bei der Probe 80-10 ist Calcit die Hauptphase mit Vaterit als Nebenphase. Man kann auch den Ansatz des stärksten Reflexes des Aragonits erkennen. Zunächst steigt der Anteil des Vaterits bei Probe 80-20. Während die Phasenanteile von Calcit und Vaterit bis 80-60 relativ konstant bleiben, ist der stärkste Reflex des

4. Fällungsexperimente

Aragonits deutlicher zu erkennen. Bei den Proben 80-70 und 80-80 sind die Phasenanteile von Calcit und Vaterit nahezu gleich; bei Probe 80-90 sinkt der Phasenanteil des Vaterits allerdings wieder deutlich.

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Proben wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert (Abbildungen 4.5.4-2 bis 4.5.4-9). Bei der Probe 80-10 sind viele Calcit-Rhomboeder vorhanden. Bei einigen Aragonit-Aggregaten ist mittig die Kristallisation von Calcit zu beobachten. Diese Formationen sind häufiger in dieser Probenserie zu beobachten, so dass man postulieren kann, dass die Umkristallisation von Aragonit zu Calcit an den Wachstumsschnittstellen der Aragonitnadeln beginnt. Diese Morphologie ist deutlicher in Abbildung 4.5.4-8 herausgestellt. Außerdem sind erneut die kleinen Kristallite vorhanden mit tetragonaler oder kubischer Morphologie. Vaterit, der eine blättrige Struktur aufweist, ist auch vorhanden. Die Probe 80-20 zeigt ähnliche Morphologien, allerdings ist der Anteil der sphärischen Morphologien gestiegen. Dies weist auf einen höheren Anteil an Vaterit hin. Auch hier sind die kleineren Kristallite vorhanden. Bei der Probe 80-30 ist eine Umwandlungsmorphologie von Aragonit zu Calcit zu sehen. Hier befinden sich in der Mitte eines Bündels von Aragonitnadeln einige miteinander verwachsene Rhomboeder des Calcits. Außerdem sind die blättrig-schichtartigen Aggregate des Vaterits zu sehen. Die Proben 80-40 und 80-60 zeigen ähnliche Morphologien wie die Proben 80-10 und 80-20. Der Phasenanteil des Aragonits steigt leicht an, da vermehrt nadelförmige Kristallite vorhanden sind. Die Probe 80-70 zeigt die blättrig-schichtartigen Aggregate des Vaterits. Es sind auch Rhomboder des Calcits zu sehen. Bei der Probe 80-80 ist ein Anstieg der Menge der blättrig-schichtartigen Aggregate zu sehen. Der Anteil von Calcit und Vaterit ist etwa gleich. Bei der Probe 80-90 ist der Vateritanteil wieder gesunken. Interessant sind Aggregate,

4. Fällungsexperimente

die eine „UFO-förmige“ Morphologie aufweisen. Dies könnte die Vorstufe zu Kristallisation von Calcit sein, bei der sich mittig Rhomboeder ausbilden.

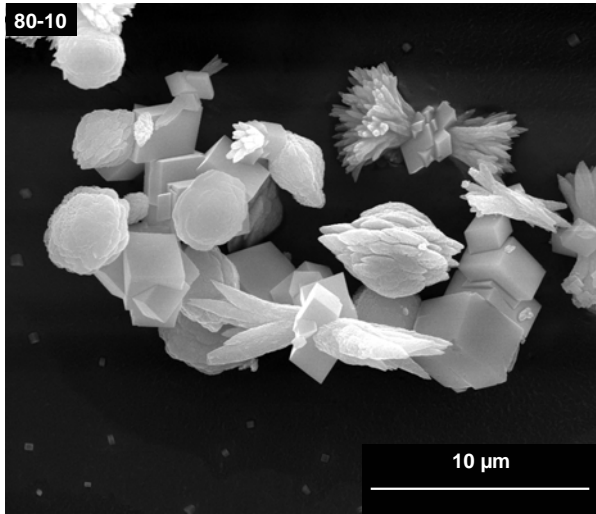


Abb. 4.5.4-2: REM-Bild von 80-W10.

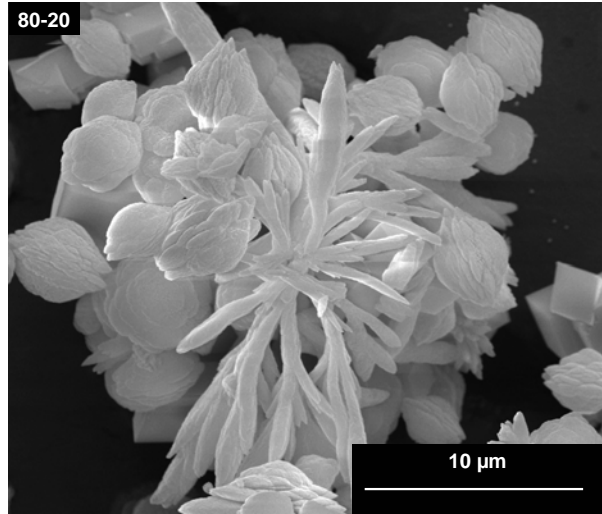


Abb. 4.5.4-3: REM-Bild von 80-W20.

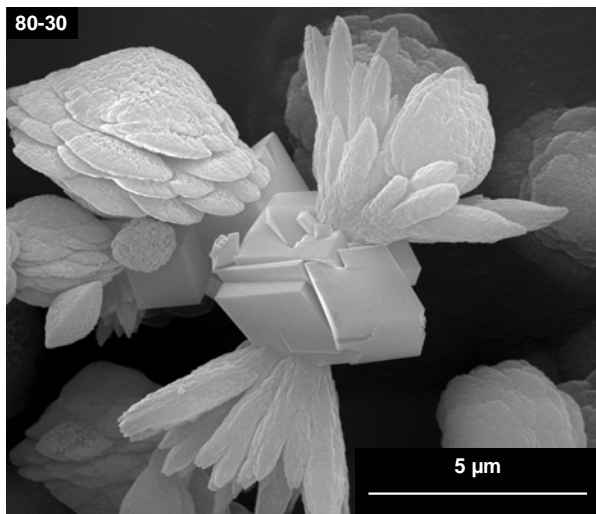


Abb. 4.5.4-4: REM-Bild von 80-W30.

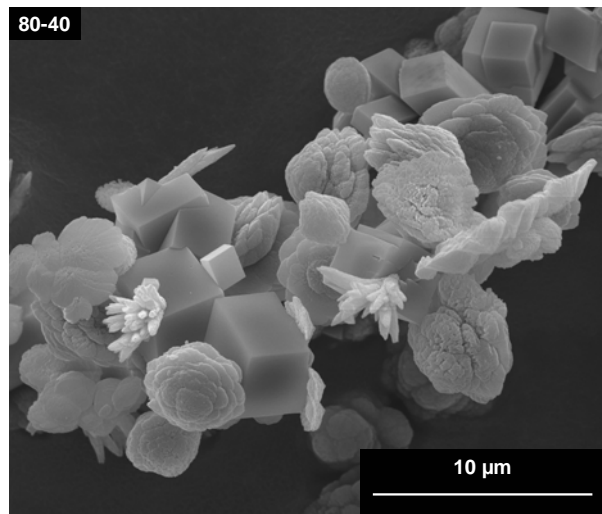


Abb. 4.5.4-5: REM-Bild von 80-W40.

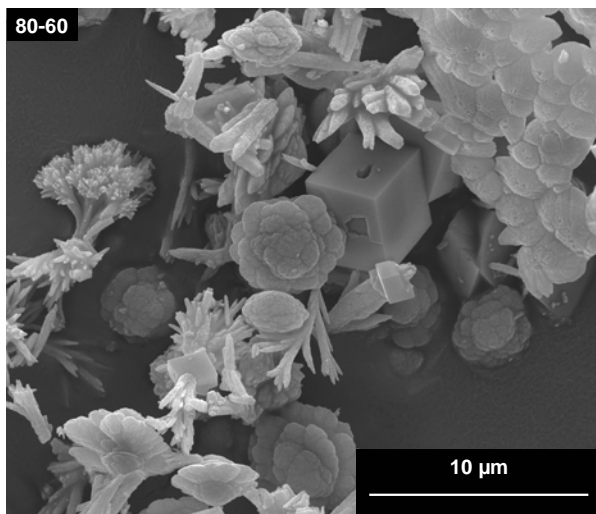


Abb. 4.5.4-6: REM-Bild von 80-W60.

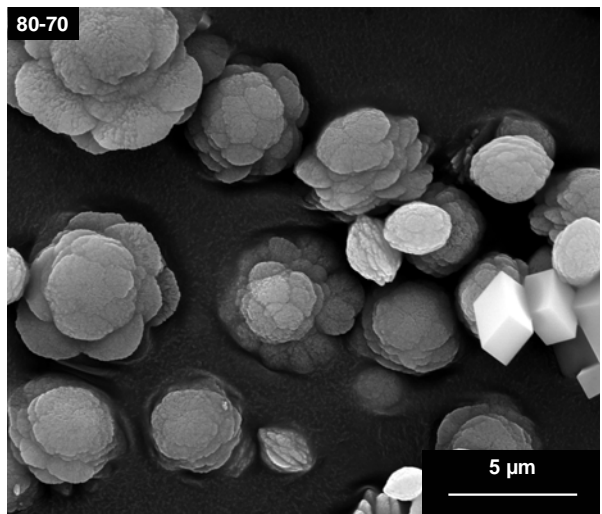


Abb. 4.5.4-7: REM-Bild von 80-W70.

4. Fällungsexperimente

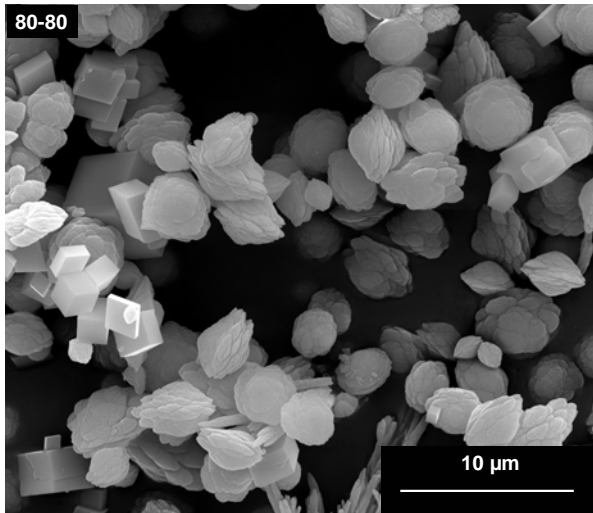


Abb. 4.5.4-8: REM-Bild von 80-W80.

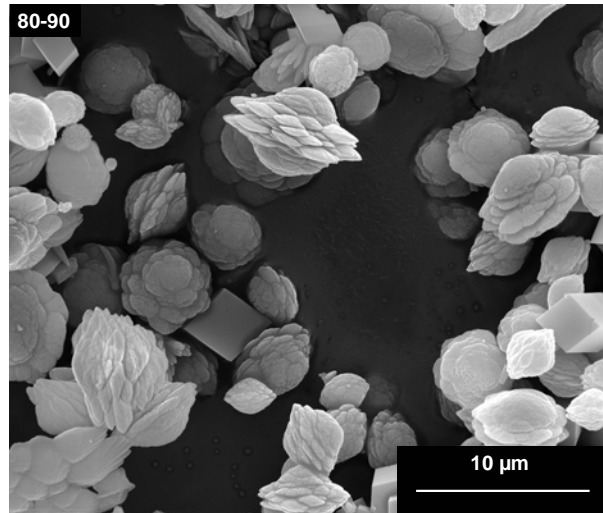


Abb. 4.5.4-9: REM-Bild von 80-W90.

pH-Werte der Dispersionen

Bei allen Proben wurde am Kern des unteren Schlangenkühlers der pH-Wert gemessen (Tabelle 4.5.3-1).

Tab. 4.5.3-1: Zusammenhang zwischen Pumpgeschwindigkeit und pH-Wert.

Pumpgeschwindigkeit / rpm	pH
10	7,5
20	7,5
30	7,4
40	7,4
50	7,3
60	7,2
70	7,2
80	7,0
90	6,9

Hier ist auch ein Trend zu erkennen, dass bei höheren Verdünnungen der pH-Wert sich dem neutralen Punkt nähert.

4.5.5 Diskussion der Ergebnisse der Verdünnungsexperimente mit Wasser

Die Fällungsserie bei 1 °C zeigt bei niedrigen Verdünnungsraten einen hohen amorphen Charakter. Die Proben 1-W10 und 1-W20 enthalten hauptsächlich ACC mit einem geringen Anteil von nanokristallinem Vaterit. Es sind größere Agglomerate zu sehen, die sich aus kleineren Partikeln zusammensetzen. Teilweise sind die kleineren Partikel zu dendritischen Strukturen zusammengesetzt. Die niedrigen Verdünnungsraten inhibieren die Kristallisation. Interessant sind die Defektstrukturen des Calcits. Hier sind auf den Flächen der Rhomboder Defekte in Form von Löchern und eine hohe Rauigkeit zu beobachten. Dies weist auf Lösungsprozesse hin. Bei mittleren Verdünnungsraten sind die Proben kristallin. Bei Probe 1-W40 ist Calcit die Hauptphase, während bei Probe 1-W60 Vaterit die Hauptphase ist. Hier sind die kleineren Partikel nicht mehr zu größeren Agglomeraten vereinigt. Die Morphologie dieser Partikel unterscheidet sich kaum von der Morphologie der Partikel bei niedrigen Verdünnungsraten. Bei den Rhomboedern des Calcits sind auf den Flächen wieder Defekte und eine hohe Rauigkeit zu beobachten. Die Rauigkeit hat sich bei den mittleren Verdünnungsraten erhöht. Dieser Trend ist zu erwarten, da es bei stärkeren Verdünnungsraten vermehrt zu partiellen Anlösungsprozessen bei dem Calciumcarbonat kommen kann. Bei höheren Verdünnungsraten scheint sich der Calcit zu stabilisieren. Bei Probe 1-W80 sind noch deutliche Spuren von Vaterit im Röntgenpulverdiffraktogramm vorhanden, wohingegen bei der Probe 1-W90 Calcit mit geringen Spuren von Vaterit vorliegt. Bei den hohen Verdünnungsraten ist auch ACC vorhanden. Hier nimmt der Grad der Kristallinität wieder ab. Die Morphologie der Proben unterscheidet sich wenig von der Morphologie der Proben bei kleineren Verdünnungsraten, die Partikel sehen gestreckter aus. Die Defektstrukturen des Calcits sind auch hier vorhanden. Bei einigen Rhomboedern ist zu erkennen, dass die Flächen durch Lösungsprozesse abgebaut wurden.

4. Fällungsexperimente

In den Röntgenpulverdiffraktogramme der Fällungsserie bei 40 °C ist kein Trend bei der Phasenbildung erkennbar. Hier wechselt sich Vaterit mit Calcit als Hauptphase ab. Die ist auf den geringen Unterschied der einzelnen Bildungsenthalpien zurückzuführen.^[37-40] Die Anwesenheit von ACC ist sowohl bei niedrigen, mittleren und hohen Verdünnungsraten zu beobachten. Bei geringen Verdünnungen sind hauptsächlich sphärische Aggregate vorhanden. Die Aggregate sind bei der Probe 40-W10 eher unförmig, wohingegen diese bei der Probe 40-W20 eher kugelig sind. Die unförmigen Aggregate sind aus mehreren kleineren Partikeln zusammengesetzt, wohingegen die kugeligen Aggregate nur aus einem Partikel bestehen. Bei mittleren Verdünnungsraten werden aus den kugelförmigen Aggregaten blättrig-schichtartige Strukturen. Es treten bei der Probe 40-W40 auch Somatoide auf. Das REM-Bild der Probe 40-W60 zeigt Hohlkugeln. Dies wirft die Frage auf, ob die häufig zu beobachtenden kugelförmigen Partikel massiv oder innen hohl sind. Dies ist eher ein Artefakt der Lösungsprozesse. Da bei den Fällungen bei 1 °C die Rhomboeder des Calcits auch mittig an den Flächen aufgelöst werden, könnten die sphärischen Partikel durch partielle Anlösungsprozesse ausgehöhlt werden. Bei hohen Verdünnungsraten sind auf den REM-Bildern auch die sphärischen Aggregate zu beobachten. Interessant sind teilweise die Oberflächen dieser Aggregate, da hier vereinzelt eine hohe Rauigkeit bei geringeren Vergrößerungen zu beobachten ist. Bei näherer Betrachtung ist zu erkennen, dass diese Rauigkeit durch Kristallite auf bzw. in der Oberfläche dieser Partikel verursacht wird. Dies zeigt das Anfangsstadium der Umwandlung von Vaterit zu Calcit. Hier bilden sich auf den sphärischen Partikeln des Vaterits kleinere Calcitkristalle, die dann die Keime bzw. die Umwandlungszentren für die Umkristallisation darstellen.

Bei der Fällungsserie bei 80 °C ist auffällig, dass wenig Aragonit gebildet wird. Die Hauptphase ist mit Ausnahme der Probe 80-80 Calcit mit den Nebenphasen Vaterit und Aragonit, wohingegen der Phasenanteil des Vaterits durchgehend

4. Fällungsexperimente

höher liegt gegenüber dem des Aragonits. Bei hohen Verdünnungen wird gar kein Vaterit gebildet. Die Verdünnung mit Wasser inhibiert die Kristallisation des Aragonits. Hier ist die Bildung des Calcits stark begünstigt. Bei geringen Verdünnungsraten sind Calcit rhomboeder und sphärische Partikel zu beobachten, die eine blättrig-schichtartige Struktur aufweisen. Vereinzelt sind auch nadelförmige Partikel des Aragonits vorhanden. Häufig ist bei diesen Partikeln zu erkennen, dass sich mittig auf diesen Nadeln Calcit befindet. Dies sind Umwandlungsmorphologien der Umkristallisation von Aragonit in Calcit. Hier bilden sich Rhomboeder in den Verwachsungsstellen der Bündel der Aragonitnadeln. Bei mittleren Verdünnungen sind ähnliche Strukturen zu beobachten wie bei den niedrigen Verdünnungen. Bei der Probe 80-W60 ist die Defektstruktur an den Rhomboedern des Calcits zu beobachten. Im Gegensatz zu den Fällungen bei 1 °C ist keine Rauigkeit auf den Flächen zu beobachten. Bei höheren Verdünnungsraten werden die kugeligen Morphologien des Vaterits linsenförmiger. Bei genauerer Betrachtung haben die linsenförmig-blättrigen Partikel eine hohe Ähnlichkeit mit der nadelförmigen Morphologie des Aragonits. Dies sollte die Umwandlungsmorphologie von Vaterit zu Aragonit sein. Interessant sind Partikel, die eine „UFO-förmige“ Struktur aufweisen. Ein Vergleich der Umwandlungsmorphologie von Aragonit zu Calcit mit diesen UFO-Strukturen lässt den Schluss zu, dass hier eine Umwandlung von Vaterit gleichzeitig zu Calcit in der Mitte und außen zu Aragonit vorliegt.

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

5.1 Einleitung

Dieses Projekt Seefeder war eine Kooperation mit Herrn Dr. Ehrlich von der TU Dresden. Die Fragestellung dieses Projektes war, aus was der anorganische Teil der Seefeder besteht und wie er charakterisiert ist.

Seefedern leben in Kolonien zusammen und kommen in allen Ozeanen der Welt bis zur einer Tiefe von 6200 m vor.^[210, 211] Dort bilden diese Kolonien wald-ähnliche Strukturen, die ein wichtiger Lebensraum für viele Fischarten sind.^[212]

Jede Kolonie steht aufrecht und ist abgesichert durch peristaltisches Vergraben des Pediculus, einem fleischartigen Gewebe am unteren Ende der Seefeder, in den Grund des Meeres. Der obere, oder distale Teil, die Blattspindel, ist mit Polypen, den so genannten Autozooiden bevölkert.^[213] Seefedern werden im Allgemeinen als eine sesshafte Spezies angesehen, allerdings wurde schon bei Flachwasser-^[214, 215] und bei Tiefsee-Spezies^[216] beobachtet, dass der Kontakt zum Grund gelöst wird. Die Seefeder lässt sich dann mit der Strömung treiben, stellt dann wieder Kontakt zum Grund her und vergräbt wieder ihren Pediculus.

Der Stachel der Seefeder wurde mit verschiedenen Methoden analysiert. Hierbei wurde einmal der mineralisierte Stachel untersucht und zum anderen auch der demineralisierte Stachel. Der mineralisierte Stachel wurde durch die Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Ehrlich an der TU Dresden mit dem Reagenz „Osteosoft“ der Firma Merck bei 37 °C demineralisiert. Osteosoft ist eine milde Entkalkungslösung für die Histologie. Es ist in der biochemischen Forschung und als in vitro-Diagnostikum verwendet. Das Hauptreagenz ist das Trinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure mit einem Gehalt bis zu 20 Gew.-% und Dinatriumdihydrogenethylendiamintetraacetat.^[217] In den Abbildungen 5.1-1 und 5.1-2 sind die Proben vor den Analysen gezeigt.

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

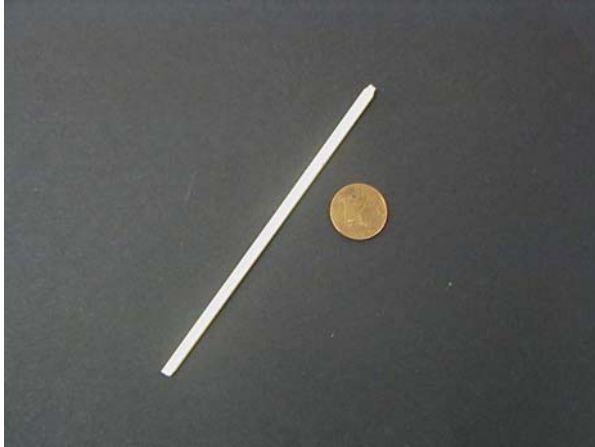


Abb. 5.1-1: Mineralisierter Stachel mit 1 Cent-Münze



Abb. 5.1-2: Demineralisierter Stachel.

5.2 Untersuchungsmethoden und Ergebnisse

5.2.1 Infrarotspektroskopie

Der mineralisierte Stachel wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie charakterisiert. Das Spektrum (Abb. 5.2.1-1) zeigt die charakteristischen Banden von Calcit. Diese Banden sind in Tabelle 5.2.1-1 zusammengefasst.

Tab. 5.2.1-1: Charakteristische Schwingungen des Calcits.^[122]

Schwingungen	Wellenzahl / cm^{-1}
ν_3 (asymmetrische C-O-Streckschwingung)	1401
ν_2 (CO_3^{2-} -Deformationsschwingung)	877
ν_4 (O-C-O-Deformationsschwingung)	716

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

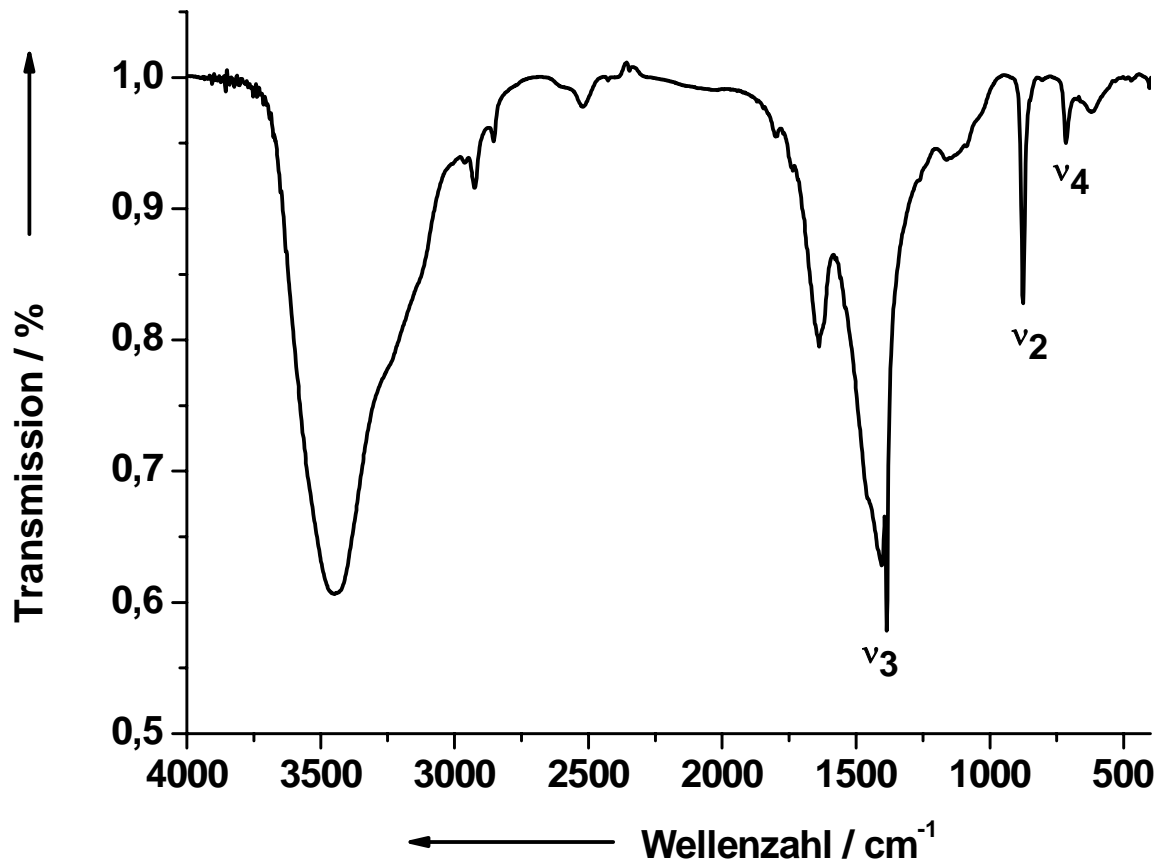


Abb. 5.2.1-1: IR-Spektrum des mineralisierten Stachels.

Es sind noch weitere Schwingungen im Spektrum vorhanden, die von der organischen Phase stammen. Auf diese Schwingungen wird nun bei der Untersuchung des demineralisierten Stachels näher eingegangen.

Das Spektrum der demineralisierten Probe (Abb. 5.2.1-2) wurde mit einem Referenzspektrum (Abb. 5.2.1-3) von Collagen Typ I verglichen, welches von Herrn Dr. Ehrlich erhalten wurde.

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

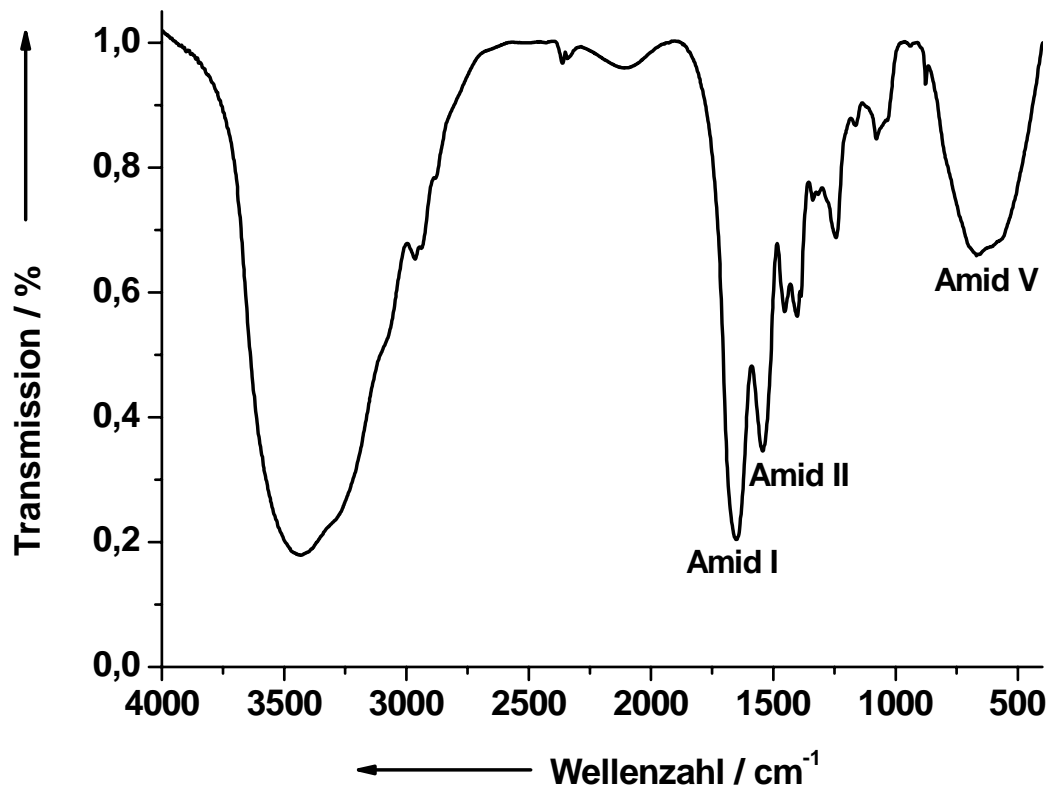


Abb. 5.2.1-2: IR-Spektrum des demineralisierten Stachels.

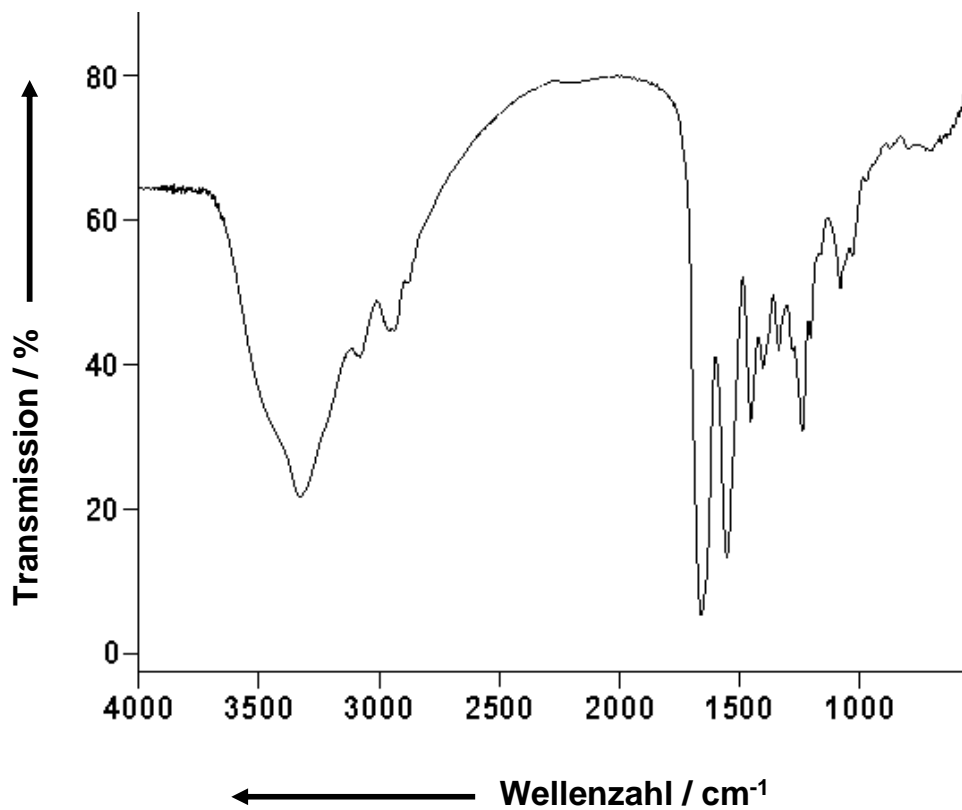


Abb. 5.2.1-3: Referenzspektrum von Collagen Typ I.

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

Der Vergleich des IR-Spektrums des demineralisierten Stachels mit dem zugesandten Referenzspektrum von Collagen Typ I zeigt, dass beide Spektren übereinstimmen. Drei Schwingungsbanden sind typisch für Collagen Typ I (Tabelle 5.2.1-2).

Tab. 5.2.1-2: Charakteristische Schwingungen von Collagen Typ I.

Schwingung	Wellenzahl / cm^{-1}
Amid I	1651
Amid II	1543
Amid V	669

Die Schwingungsbande Amid I besteht aus Beiträgen von drei unterschiedlichen Schwingungen. Diese Bande besteht zu 80 % aus einer C=O-Streckschwingung, zu 10 % aus einer C-N-Streckschwingung und zu weiteren 10 % aus einer N-H-Deformationsschwingung. Auch die Amid II-Schwingungsbande setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen. Diese besteht zu 40 % aus einer C-N-Streckschwingung und zu 60 % aus einer N-H-Deformationsschwingung. Die dritte charakteristische Bande, Amid V, besteht zu 100 % aus einer *out-of-plane* N-H-Deformationsschwingung.^[218]

5.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Proben des mineralisierten Stachels wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die Messungen wurden an einem Diffraktometer Stadi P von STOE durchgeführt. Als Röntgenquelle dient eine Kupferanode mit einer Wellenlänge von 1,54060 Å, die mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben wird. Die Strahlung wird mit einem Ge(111)-Kristall monochromatisiert. Die gemörserte, mineralisierte Probe wurde in einer Kapillare mit einem Durchmesser von 0,5 mm vermessen. Die kristalline Phase des Stachels besteht aus dem Mineral Calcit, einer wasserfreien

polymorphen Modifikation des CaCO_3 (Abb. 5.2.2-1). Die Reflexlagen der Calcitreferenz stammen aus der ICDD-Datenbank (Referenzdatei #83-0578).

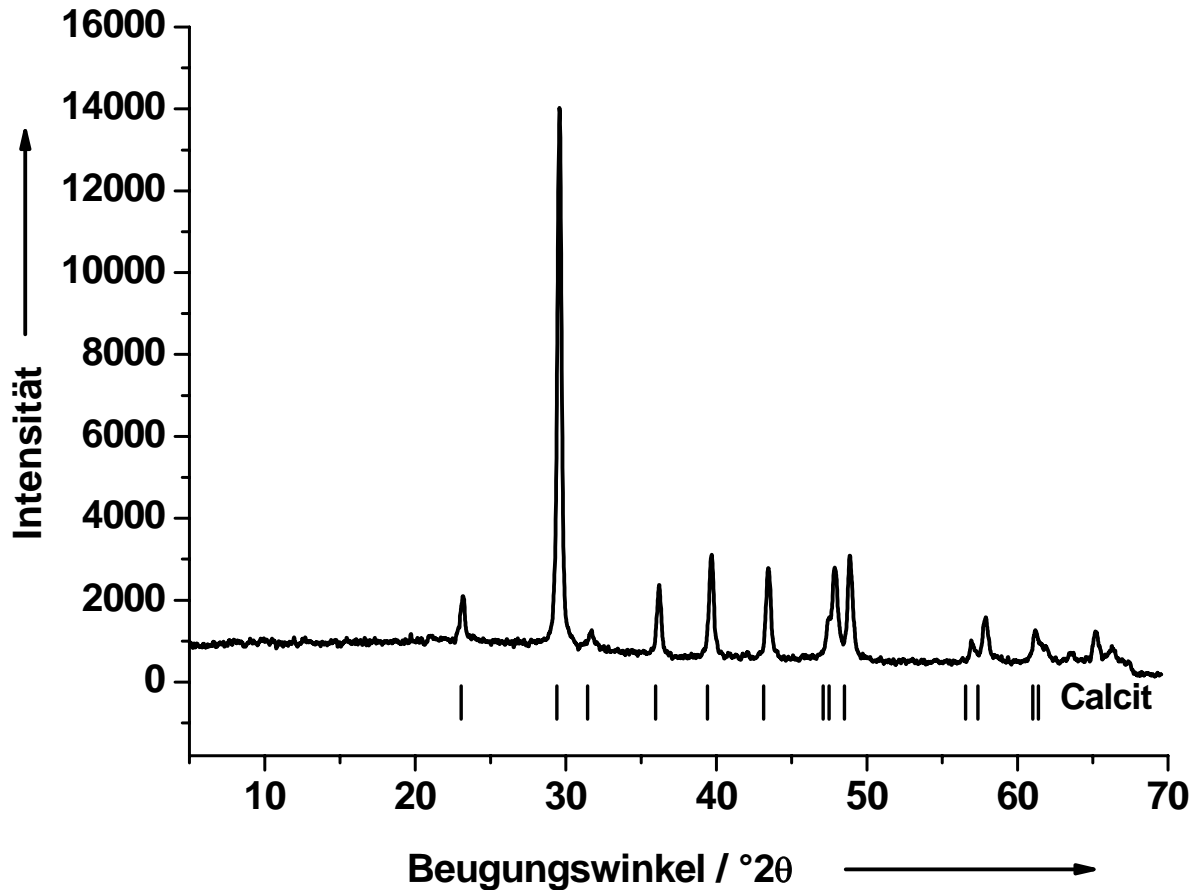


Abb. 5.2.2-1: Röntgenpulverdiffraktogramm des mineralisierten Stachels.

Es ist eine leichte Verschiebung der Reflexe der mineralisierten Probe gegenüber den Referenzreflexen zu höheren Beugungswinkel erkennbar. Dies kann durch die Substitution von Calcium durch Magnesium erklärt werden. Da Magnesium mit $0,66 \text{ \AA}$ einen kleineren Ionenradius besitzt als Calcium mit $0,99 \text{ \AA}$, reduziert sich somit die Länge der Achsen der Elementarzelle des Calcits. Die Beziehung zwischen Beugungswinkel und Achsen der Elementarzelle sind durch die Braggsche Gleichung (Formel 2.3.7-1) festgelegt. Durch die Gleichung von Bragg kann abgeleitet werden, dass die Abstände der Netzebenenscharen (hkl), hier die Netzebenenscharen der Achsen der

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

Elementarzelle, in reziproker Beziehung zu den Beugungswinkeln stehen. Dies bedeutet, dass kleinere Abstände der Netzebenenscharen in größeren Beugungswinkeln resultieren, wohingegen größere Netzebenenabstände zu kleineren Beugungswinkel führen. Durch den Einbau des kleineren Magnesiumions sinkt die Größe der Netzebenenabstände der Achsen, was nach Bragg zu einer Verschiebung der Reflexe zu größeren Beugungswinkeln führt. Ein Nullpunktshift kann ausgeschlossen werden, da alle Reflexe um den gleichen Betrag verschoben sein müssten. Tatsächlich fällt auf, dass die Verschiebung der Reflexe bei größeren Beugungswinkeln zunimmt. Der Substitutionsgrad des Calciums durch Magnesium kann mit der Goldsmith-Methode abgeschätzt werden. Als Grundlage dient eine Kalibrationsreihe, in der der Gehalt von Magnesiumcarbonat in Calcit bekannt ist. Die Werte der Kalibrationsreihen sind in Tabelle 5.2.2-1 zusammengefasst.

Tab. 5.2.2-1: Tabelle der Werte der Kalibrationsreihe^[219]

Probe	MgCO ₃ / mol%	$c / \text{Å}$	$a / \text{Å}$	$d(104) / \text{Å}$
G-680	4,94	16,9510	4,9676	3,0196
G-698	9,89	16,8520	4,9428	3,0018
G-696	14,83	16,7350	4,9216	2,9854
G-672	19,78	16,6360	4,9022	2,9712
Calcit	0,00	17,0640	4,9899	3,0359

Für diese Kalibrationsreihe benötigt man die Länge der Achsen a und c der Elementarzelle des Calcits und die Reflexlage des stärksten Reflexes (104). Die Zellparameter wurden mit dem Programm GSAS 1.80 ermittelt. Diese Werte sind in Tabelle 5.2.2-2 dargestellt.

Tab. 5.2.2-2: Längen der Achsen der Elementarzelle und der Abstand der Netzebenenschar (104) des Calcits der Seefeder, ermittelt mit dem Programm GSAS 1.80.

	$c / \text{Å}$	$a / \text{Å}$	$d(104) / \text{Å}$
Calcit (Seefeder)	16,958	4,958	3,017

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

Der Anteil von Magnesium in den Kalibrationsreihen ist in der Einheit mol% angegeben. Die genaue Definition ist in Formel 5.2.2-1 dargestellt.

$$x(\text{MgCO}_3) = \frac{[\text{MgCO}_3]}{[\text{MgCO}_3] + [\text{CaCO}_3]} \cdot 100\% \quad (5.2.2-1)$$

Werden nun die jeweiligen Kalibrierungsreihen graphisch aufgetragen, so wird der lineare Zusammenhang der Werte (Abb. 5.2.2-2 bis 5.2.2-4) deutlich. Durch die lineare Regression lassen sich drei Geradengleichungen ermitteln, durch die der Magnesiumgehalt, $x(\text{MgCO}_3)$ im Calcit ermittelt werden kann. Aus den drei ermittelten Werten wird ein Mittelwert gebildet.

Für die Achsenlänge a der Elementarzelle des Calcits in Å gilt:

$$x(\text{MgCO}_3) = -223 \cdot a + 1112 \quad (5.2.2-2)$$

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

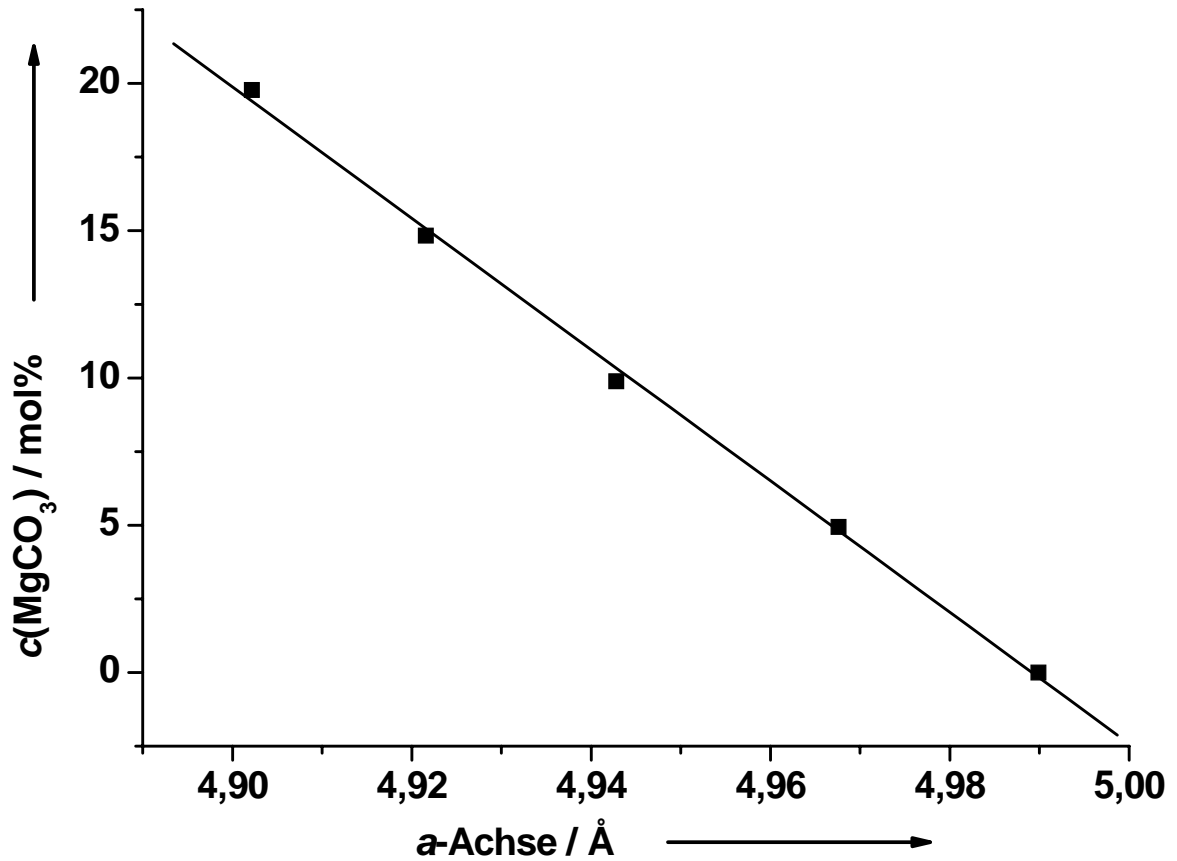


Abb. 5.2.2-2: Zusammenhang zwischen der Konzentration von Magnesium und der Elementarzellenlänge a .

Für die Achsenlänge c der Elementarzelle des Calcits in Å gilt:

$$x(\text{MgCO}_3) = -46 \cdot c + 787 \quad (5.2.2-3)$$

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

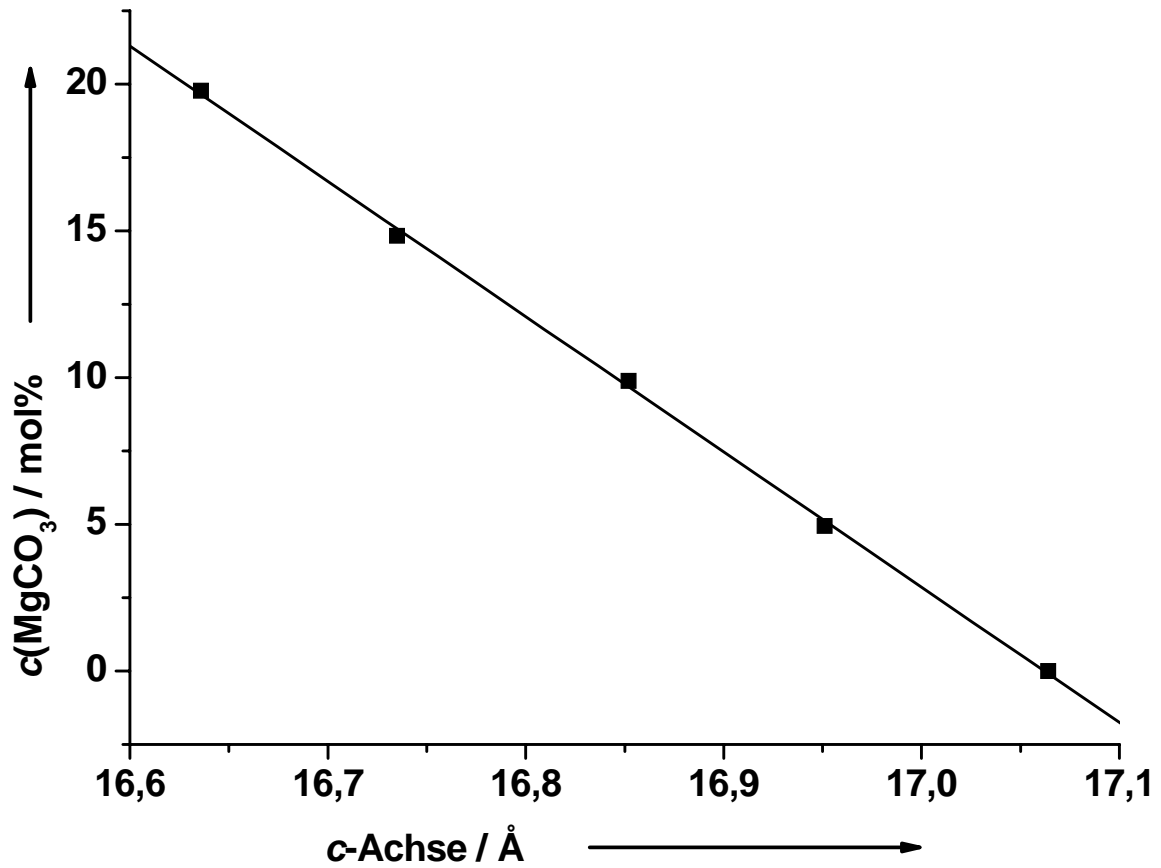


Abb. 5.2.2-3: Zusammenhang zwischen der Konzentration von Magnesium und der Elementarzellenlänge c .

Für den Abstand der Netzebenenschar (104) in Å gilt:

$$x(\text{MgCO}_3) = -302 \cdot d + 916 \quad (5.2.2-4)$$

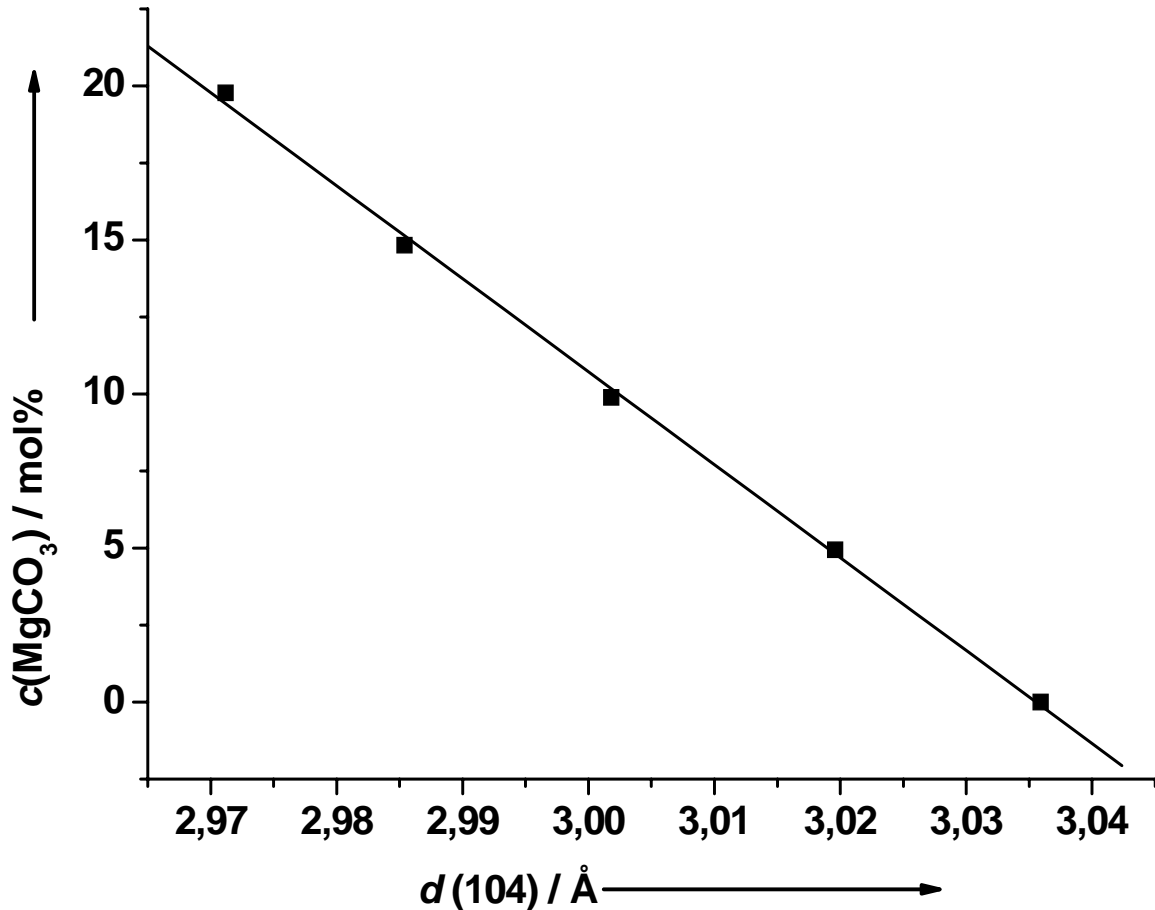


Abb. 5.2.2-3: Zusammenhang zwischen der Konzentration von Magnesium und der Lage des Reflexes (104).

Hier konnte ein Gehalt von Magnesiumcarbonat von 1,41 Gew.-% im Calcit der Seefeder ermittelt werden.

Das Diffraktogramm des demineralisierten Stachels zeigt keine diskreten Reflexe einer kristallinen Phase. Dies zeigt, dass der Prozess der Demineralisation mit Osteosoft vollständig abgelaufen ist und keine kristallinen Komponenten mehr in der Probe enthalten sind. Das Diffraktogramm des demineralisierten Stachels ist in Abbildung 5.2.2-5 dargestellt.

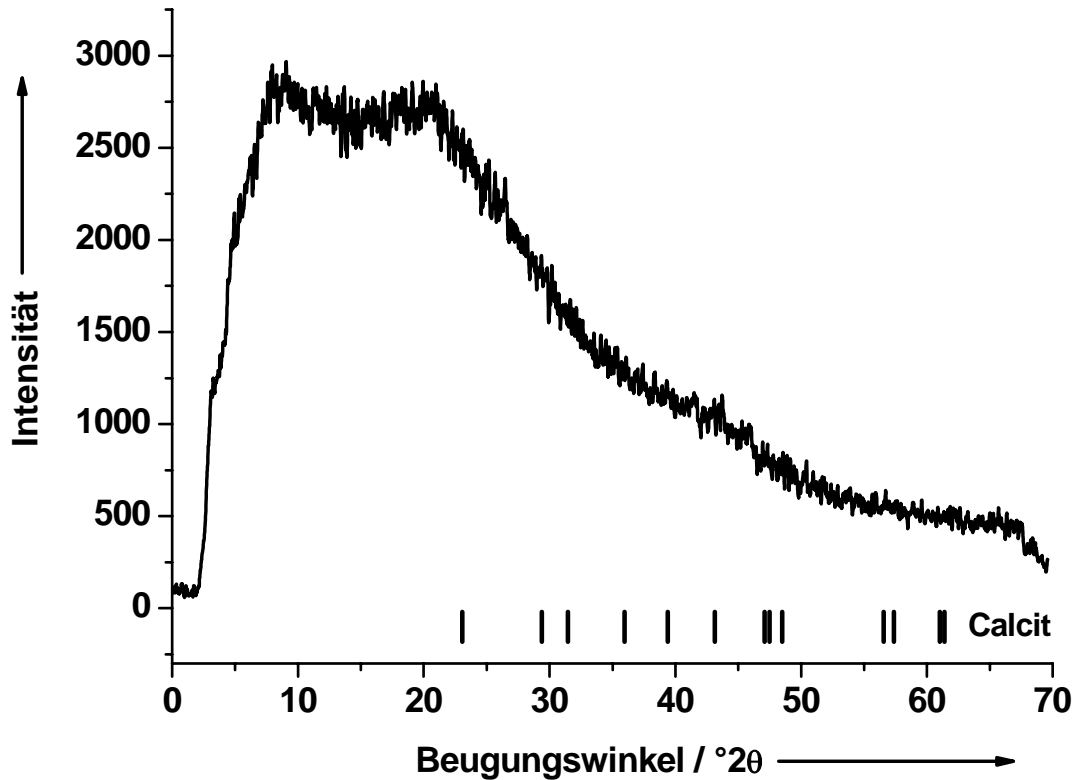
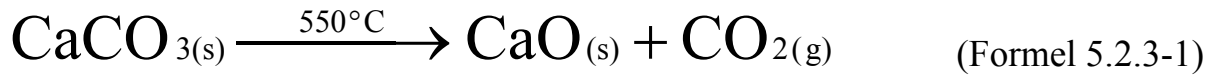


Abb. 5.2.2-5: Röntgenpulverdiffraktogramm des demineralisierten Stachels.

5.2.3 Thermogravimetrie (TG)

Die Proben wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie charakterisiert. Das Thermogramm des mineralisierten Stachels wurde unter Sauerstoffatmosphäre gemessen. Dieses Thermogramm zeigt zwei große Zersetzungsstufen. Die erste Zersetzungsstufe besteht aus einem Dehydratations- und einem Zersetzungsprozess. Der Dehydratationsprozess beginnt bei 50 °C; hier werden adsorbiertes und auch Kristallwasser entfernt. Dies führt zu einem Masseverlust von 0,8 Gew.-%. Die Verbrennung der organischen Bestandteile des Stachels führt zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Dieser Prozess beginnt bei 220 °C und bewirkt einen Masseverlust von 13,01 Gew.%. Die zweite große Zersetzungsstufe beschreibt den Decarboxylierungsprozess. Hier wird das Calciumcarbonat in Calciumoxid und in Kohlenstoffdioxid zersetzt. Die Decarboxylierung beginnt bei 550 °C. Die Reaktionsgleichung der thermischen Decarboxylierung ist in Formel 5.2.3-1 dargestellt.



Das entstandene Calciumoxid kann mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Dieser Prozess bewirkt einen Masseverlust von 36,69 Gew.-%. Das Thermogramm mit den drei Zersetzungsstufen ist in Abbildung 5.2.3-1 dargestellt.

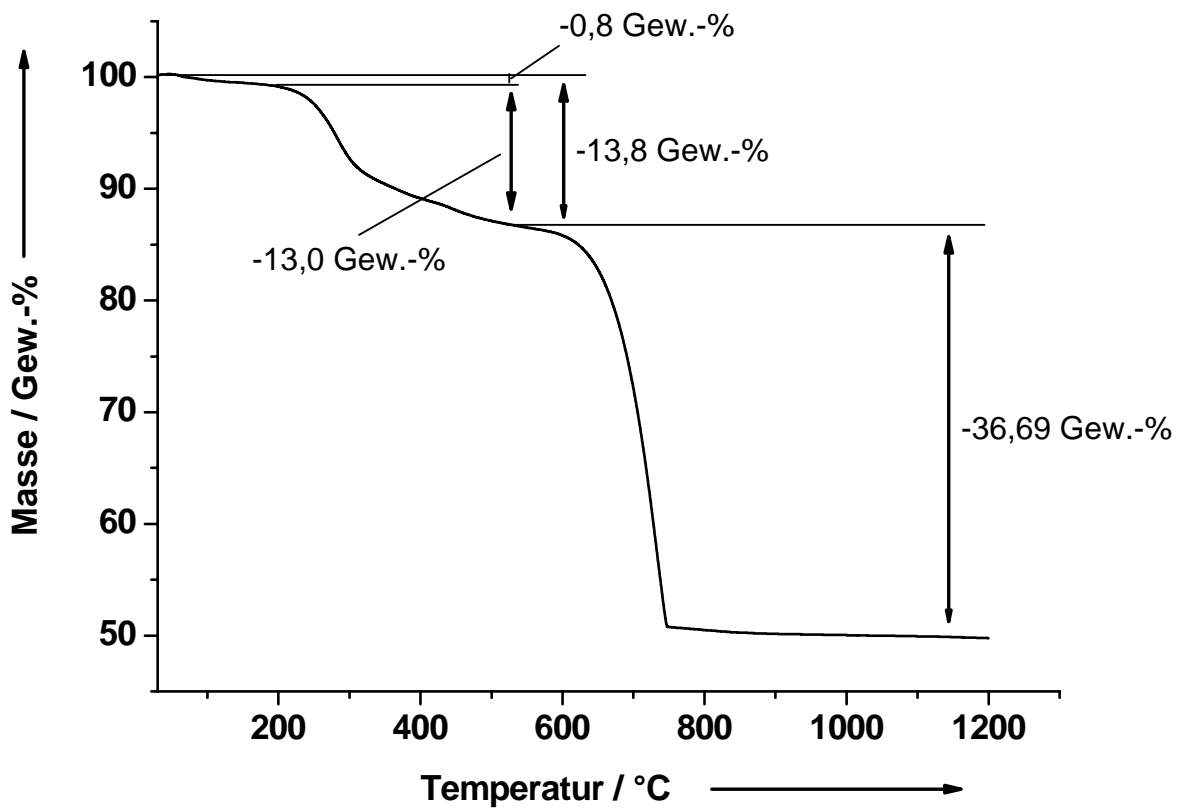


Abb. 5.2.3-1: Thermogramm des mineralisierten Stachels.

Durch den Gewichtsverlust des Decarboxylierungsprozesses kann sowohl auf den Gehalt von Calciumoxid als auch auf den Gehalt von Calciumcarbonat mit der Formel 5.2.3-2 zurückgerechnet werden.

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

$$\left[\frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} \right] M(\text{CaX}) = m(\text{CaX}) \quad (\text{Formel 5.2.3-2})$$

mit $m(\text{CO}_2)$ Masse des gemessenen CO_2 -Gehalts nach der Decarboxylierung

$M(\text{CO}_2)$ molare Masse von CO_2

$M(\text{CaX})$ molare Masse der Calciumphase ($\text{X} = \text{O}^{2-}$ oder CO_3^{2-})

$m(\text{CaX})$ berechnete Gehalt der Calciumphase ($\text{X} = \text{O}^{2-}$ oder CO_3^{2-})

Durch den Masseverlust der Decarboxylierung kann der theoretische Gehalt des Calciumoxids ermittelt werden. Der berechnete Gehalt des Calciumoxids beträgt 46,75 Gew.-%. Das Thermogramm zeigt allerdings eine Restmasse von 49,50 Gew.-%. So sind der berechnete und der gemessene Gehalt des Calciumoxids sehr ähnlich. Mit dem berechneten Gehalt des Calciumoxids kann die Masse von Calciumcarbonat nach Formel 5.2.3-2 ermittelt werden. Der berechnete Gehalt von CaCO_3 liegt bei 83,44 Gew.-%.

Die Probe enthält zwei Kohlenstoffquellen, einmal das Calciumcarbonat und das Collagen. Da die Zusammensetzung des Collagens nicht genau definiert ist, kann man nur den Kohlenstoffgehalt des Carbonats ermitteln. Der berechnete Kohlenstoffgehalt aus der Decarboxylierung der thermogravimetrischen Messung beträgt 10,01 Gew.-%. Ein Vergleich zwischen dem berechneten Kohlenstoffgehalt der Decarboxylierung und des ermittelten Wert der Elementaranalyse zeigt, dass der Gehalt der Elementaranalyse mit 15,88 Gew.-% höher ist als der berechnete Kohlenstoffgehalt. Diese Abweichung war zu erwarten, da das Ergebnis der Elementaranalyse sowohl die erste als auch die zweite Zersetzungsstufe umfasst. So kann jedoch der Kohlenstoffgehalt des Collagens des mineralisierten Stachels berechnet werden. Hier wird der berechnete Kohlenstoffgehalt aus der Decarboxylierung von dem ermittelten Gesamtgehalt der Elementaranalyse subtrahiert. Die Differenz entspricht einem Kohlenstoffgehalt von 5,9 Gew.-%. Diese Differenz entspricht dem Kohlenstoffgehalt des Collagens des mineralisierten Stachels. Auch der

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

Kohlenstoffgehalt des demineralisierten Stachels wurde untersucht, so liegt der ermittelte Wert der Elementaranalyse bei 43,53 Gew.-%. Dieser ermittelte Gehalt ist höher als der Kohlenstoffgehalt der mineralisierten Probe. Dies entspricht den Erwartungen, da die demineralisierte Probe hauptsächlich aus der organischen Phase Collagen besteht und fast keine anorganischen Bestandteile mehr enthält. Nach der thermogravimetrischen Messung des mineralisierten Stachels konnte ein Rückstand im Tiegel beobachtet werden. Dieser Rückstand wurde mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Das Diffraktogramm zeigt Reflexe von Calcium- und Magnesiumoxid, wobei die Intensitäten des Magnesiumoxids relativ gering sind. Aus dem Massenverlust der Decarboxylierung kann der Gehalt der Kationen, Magnesium und Calcium, berechnet werden. Der berechnete Gehalt von 35,38 Gew.-% des Gemisches aus Calcium und Magnesium liegt höher als die ermittelte Summe von 33,4 Gew.-% beider Elemente aus der Elementaranalyse. Beide Gehalte der Summe aus Calcium und Magnesium sind jedoch sehr ähnlich.

Der demineralisierte Stachel wurde auch mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht. Das Thermogramm zeigt, dass nur Wasser und organische Komponenten aus der demineralisierten Probe entfernt werden. Um die These zu bestätigen, dass es sich um Collagen Typ I handelt, wurde Collagen aus Rattenschwänzen von Sigma-Aldrich als Referenzprobe untersucht. Dieses Collagen Typ I wurde mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht und das Thermogramm zum Vergleich (Abb. 5.2.3-2) herangezogen.

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

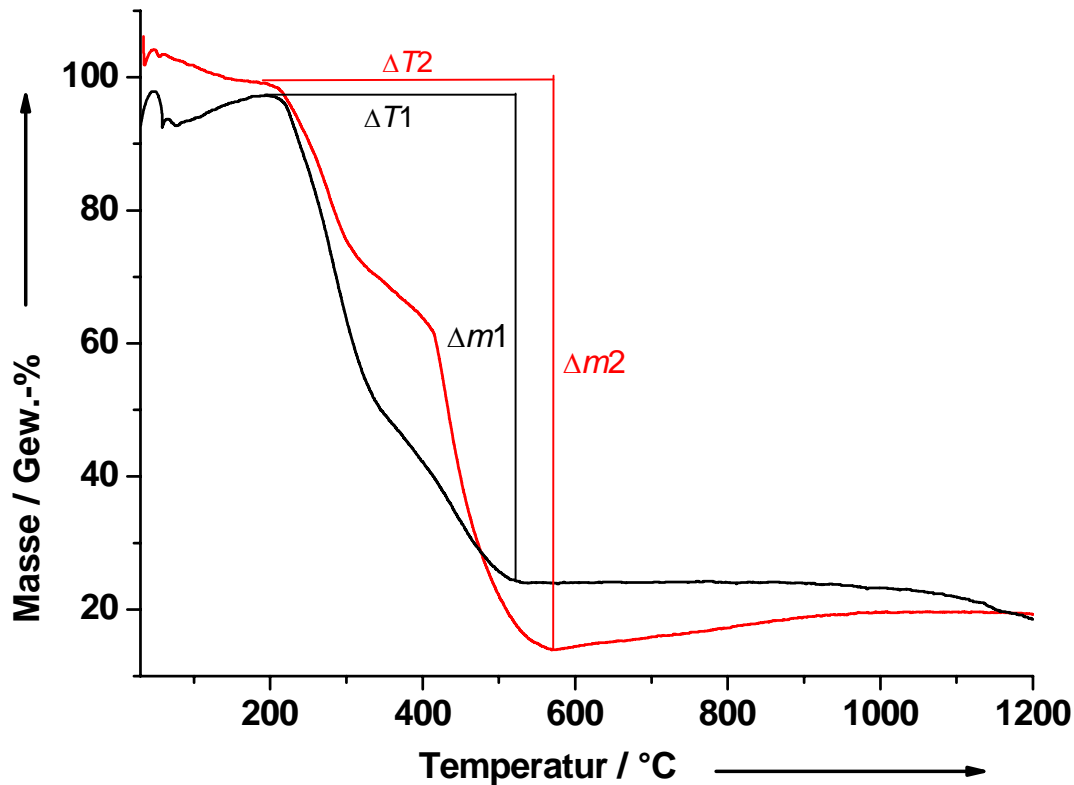


Abb. 5.2.3-2: Vergleich der Thermogramme des demineralisierten Stachels (rot) und des Collagens eines Rattenschwanzes Typ I (schwarz).

Die Thermogramme beider Kurven verlaufen ähnlich. Der Massenverlust der Kurven ist hoch, da in beiden Proben keine anorganische Komponente mehr vorhanden sein sollte. Beide Messungen wurden in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Die Massenverluste und das Intervall der Decarboxylierung sind in Tabelle 5.2.3-1 dargestellt.

Tab 5.2.3-1: Analyse der Thermogramme des demineralisierten Stachels und des Collagens Typ I aus einem Rattenschwanz.

Proben	Δm / Gew.-%	ΔT / °C
demineralisierter Stachel ($\Delta m2$)	85,5	188 - 571
Collagen Typ I eines Rattenschwanzes ($\Delta m1$)	73,5	194 - 521

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

Die Probe des demineralisierten Stachels verliert 12 Gew.-% mehr Masse als die Probe des Collagen eines Rattenschwanzes Typ I. Dies kann an den unterschiedlichen Extraktionsprozessen liegen. Ein Hinweis ist ein beginnender Massenverlust bei der Referenzprobe bei ca. 1000 °C, hier zersetzen sich nur anorganische Phasen. So kann man postulieren, dass die Referenzprobe mehr anorganische Bestandteile, z. B. NaCl, aus dem Extraktionsprozess enthält. So wird nach intensiver Vorbehandlung das Collagen Typ I bei Merck in vier Schritten aus einem Pepsin-Extrakt mit verschiedenen konzentrierten NaCl-Lösungen und noch weiteren organischen Reagenzien separiert.^[220] Der Startpunkt des Zersetzungsprozesses der organischen Phasen liegt bei beiden Proben ungefähr bei 190 °C, der Endpunkt ist beim demineralisierten Stachel etwa 50 Kelvin höher als bei der Referenzprobe. Die Zusammensetzung von Collagen ist nicht genau definiert. Collagen Typ I besteht aus drei Polypeptid-Ketten, die sich zu einer Tripelhelix umeinander winden. Die Aminosäuren Glycin, Prolin und Hydroxyprolin sitzen auf speziellen Positionen, um die Rotation der Polypeptid-Ketten zu begrenzen.^[221] Das Ende des Abbrands kann sich verschieben, da die Zusammensetzung nicht definiert ist, so ist das Collagen Typ I der Seefeder thermisch etwas stabiler ist als das Collagen Typ I des Rattenschwanzes.

5.2.4 Elementaranalyse (EA)

Die Hauptkomponenten des mineralisierten Stachels sind Calcium, Magnesium und Kohlenstoff. Die Gehalte der Hauptelemente wurden durch zwei Analysen ermittelt (Tabelle 5.2.4-1).

Tab. 5.2.4-1: Gehalte der Elemente des mineralisierten Stachels.

Element [Gew.-%]	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Mittelwert
Calcium	32,40	30,92	-	31,6(9)
Magnesium	1,81	1,72	-	1,77(5)
Summe : Ca + Mg	34,21	32,64	-	33,4(6)
Kohlenstoff	-	15,65	16,12	15,8(2)
Eisen	-	0,00	-	0,00
Natrium	-	-	0,56	0,56
Schwefel	-	0,00	0,00	0,00
Stickstoff	-	1,9	2,06	2,0(1)
Wasserstoff	-	0,80	1,01	0,9(2)

Die zweite Analyse wurde durchgeführt, um den Einbau von Eisen auszuschließen, welches in der Natur das Calcium häufig substituiert.^[130] Eine dritte Analyse wurde erstellt, um den Gehalt der akzessorischen Ionen zu ermitteln. Hier konnte der Gehalt von Natrium mit 0,56 Gew.-% und der Gehalt von Stickstoff mit etwa 2 Gew.-% bestimmt werden. Die Anwesenheit von Stickstoff weist daraufhin, dass die organischen Bestandteile nicht vollständig entfernt wurden. Stickstoff kann nur aus organischen Bestandteilen stammen, da Calcit kein Stickstoff enthält.

Die Hauptkomponenten des demineralisierten Stachels sind Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Zum Vergleich wurde eine Probe Collagen aus Rattenschwänze von Sigma-Aldrich untersucht. Dieses wurde zum Vergleich

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

herangezogen, da Franc et al. schon herausgefunden hatten, dass es sich bei der organischen Phase um ein Collagen handelt.^[222] Collagen Typ I wurde gewählt, da im REM eine fibrillenartige Struktur beobachtet werden konnte, und da dieses auch in Knochen von Säugetieren für die elastischen Eigenschaften verantwortlich ist.^[223]

Tab. 5.2.4-2: Vergleich der Elementaranalysen von demineralisiertem Stachel und Collagen von einem Rattenschwanz.

Element [Gew.-%]	demineralisierter Stachel	Collagen des Rattenschwanzes
Kohlenstoff	43,53	41,36
Stickstoff	16,32	15,35
Wasserstoff	6,71	6,98
Schwefel	0,88	0,00
Summe	67,44	63,68
Berechneter Gehalt von Sauerstoff (Differenz zu 100 %)	32,56	36,32

Die Werte der beiden Proben können als sehr ähnlich angesehen werden. Ein geringer Unterschied der Werte ist nicht ungewöhnlich, da der Aufbau von Collagen Typ I eines Meeresbewohners sich etwas unterscheiden sollte vom Aufbau des Collagens Typ I eines auf dem Land lebenden Säugetiers. Jedoch bietet kein Chemikalienlieferant Collagen von Meeresbewohnern an.

5.2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Verschiedene Proben des mineralisierten Stachels wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Bei geringen Vergrößerungen ist eine grobe Streifung auf der Oberfläche der Proben zu beobachten (Abb. 5.2.5-1). Bei

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

stärkeren Vergrößerungen ist eine weitere feinere Streifung auf der Oberfläche zu beobachten (Abb. 5.2.5-2).

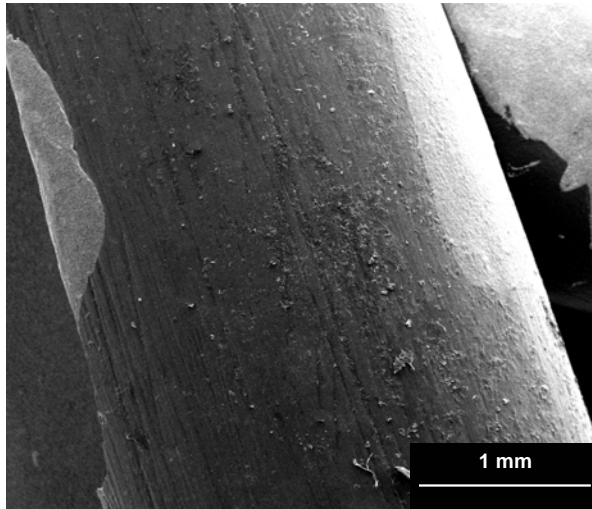


Abb. 5.2.5-1: REM-Bild der Oberfläche des mineralisierten Stachels mit grober Streifung (80x).

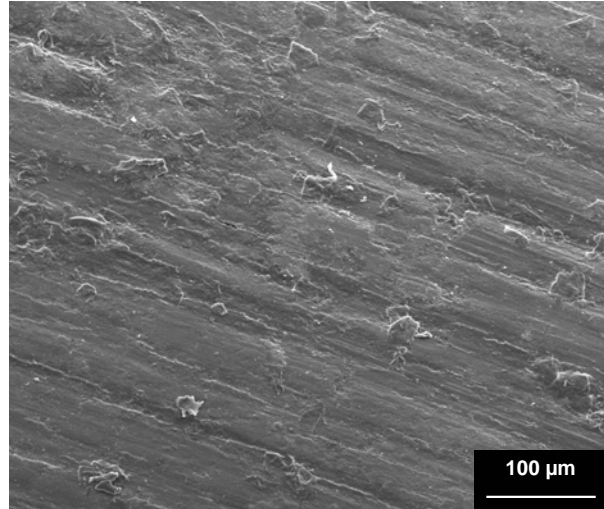


Abb. 5.2.5-2: REM-Bild der Oberfläche des mineralisierten Stachels mit feiner Streifung (500x).

Diese Streifung auf der Oberfläche kann durch die Faserstruktur des Stachels erklärt werden (Abb. 5.2.5-3). Viele feine Fasern sind streng geordnet und ausgerichtet und bilden somit den länglichen Stachel, was sich auf der Oberfläche des Stachels widerspiegelt. Eine nähere Betrachtung senkrecht des Faserverbandes zeigt, dass sich zwischen den geordneten Fasern Kavitäten befinden (Abb. 5.2.5-4). In diesen Kavitäten befinden sich bei einem lebenden Tier die Collagenfasern.^[222]

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

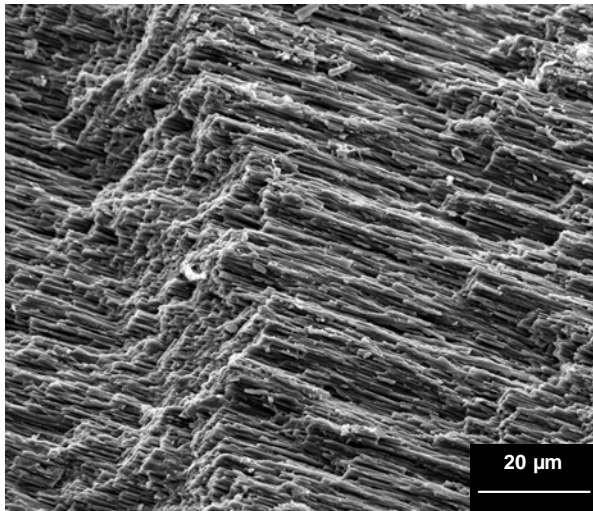


Abb. 5.2.5-3: REM-Aufnahme der Faserstruktur des mineralisierten Stachels (2.500x).

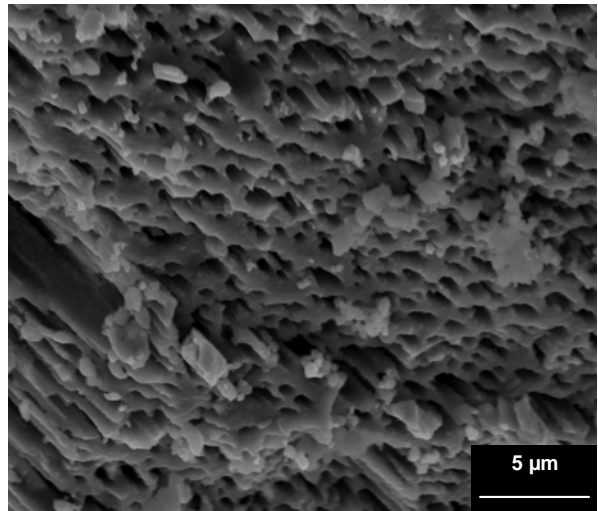


Abb. 5.2.5-4: REM-Aufnahme der Faserstruktur senkrecht zur Länge (10.000x).

Bei stärkeren Vergrößerungen wird deutlich, dass die Calcit-Fasern miteinander verwachsen sind. Der Stachel besteht somit skelettartig aus Calcit, in dem die Collagenfasern in Kavitäten eingebaut sind (Abb. 5.2.5-5). Bei genauere Betrachtung dieser Kavitäten ist erkennbar, dass deren Form und Durchmesser stark differieren. Dies zeigt, dass die Verteilung der Collagenfasern nicht homogen ist (Abb. 5.2.5-6).

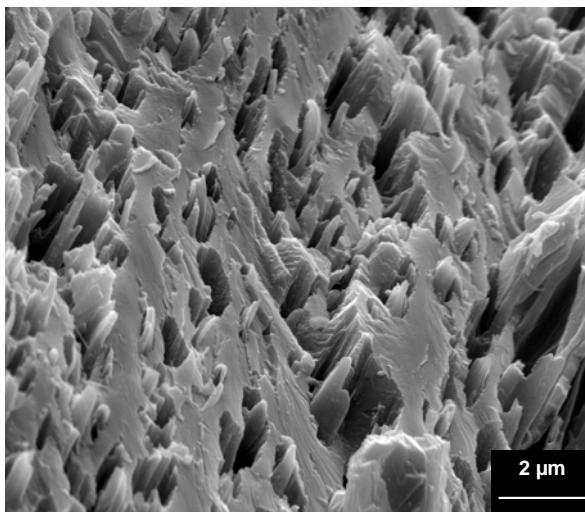


Abb. 5.2.5-5: REM-Bild der verwachsenen Calcit-Fasern des mineralisierten Stachels (20.000x).

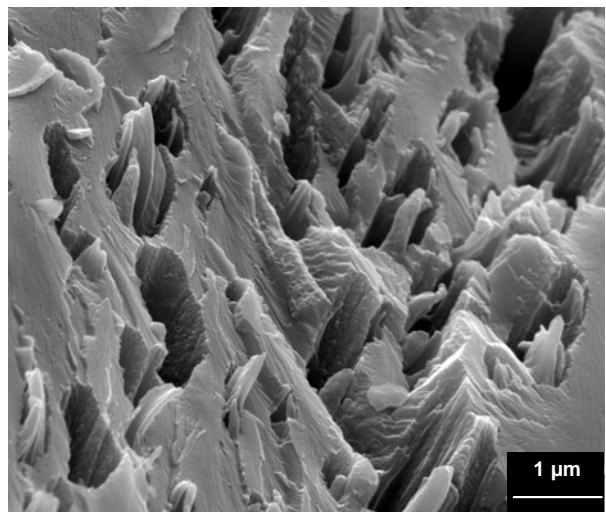


Abb. 5.2.5-6: REM-Bild der verwachsenen Calcit-Fasern des mineralisierten Stachels (40.000x).

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

Um die Charakterisierung der Probe zu vervollständigen, wurde der mineralisierte Stachel mit Hilfe der EDX-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum zeigt Signale von Calcium, Magnesium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff (Abb. 5.2.5-7). Die Signale, die im Spektrum nicht indiziert sind, stammen von der Sputterschicht aus Gold und Palladium. Aufgrund des Gehalts von Calcium und Kohlenstoff kann auf die Anwesenheit von Calciumcarbonat geschlossen werden. Der Stickstoff ist ein Hinweis auf Collagen, was zeigt, dass der Stachel trotz Entfernung der organischen Bestandteile noch Collagen enthält. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass die demineralisierte Probe 16,32 Gew.-% Stickstoff und das Collagen Typ I des Rattenschwanzes 15,35 Gew.-% Stickstoff enthalten. Da der Calcit keinerlei Stickstoff enthält, ist das Collagen einzige mögliche Quelle für das Signal des Stickstoffs. Die Anwesenheit von Collagen wird durch das Thermogramm bestätigt. Das Magnesium-Signal bestätigt, dass Calcium durch Magnesium substituiert wurde. Dies ist bei Carbonaten in der Natur nicht ungewöhnlich.^[130]

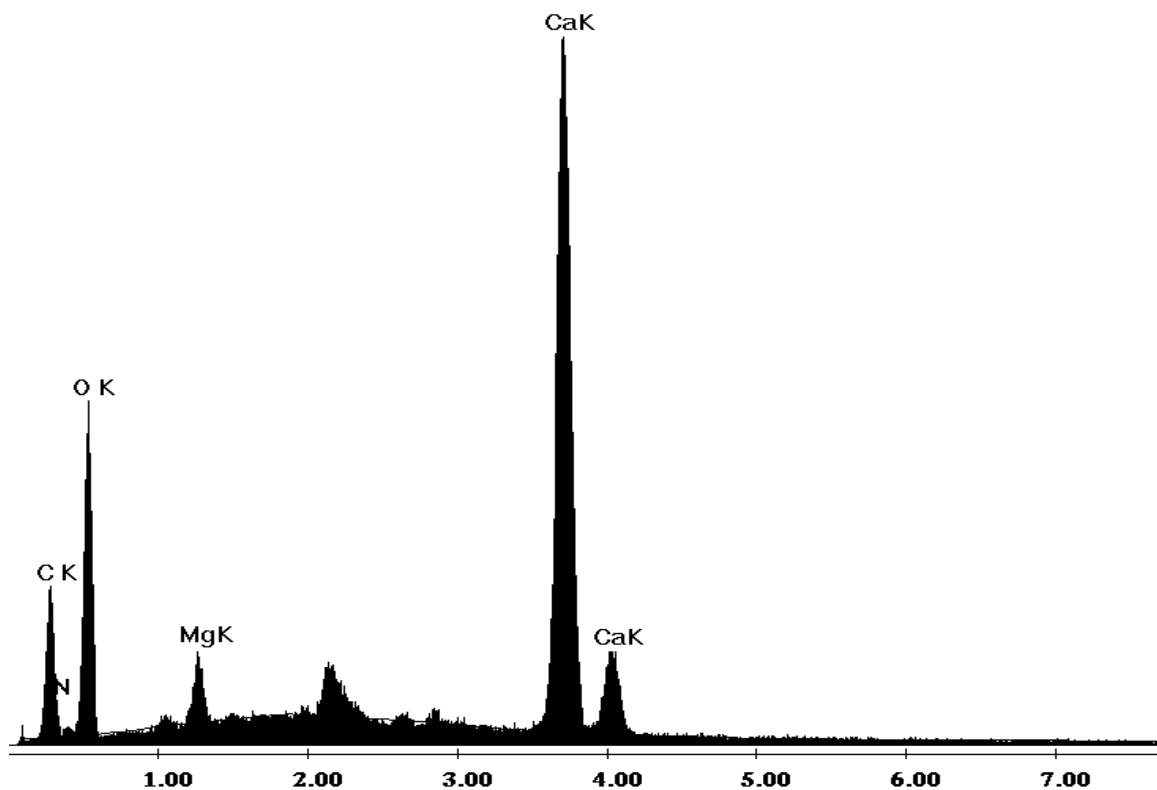


Abb. 5.2.5-7: EDX-Spektrum des mineralisierten Stachels einer Seefeder.

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

Bei der Untersuchung der Oberfläche des mineralisierten Stachels fiel eine weitere interessante Struktur auf. Diese dunkleren Zonen zeigen regelmäßig geformte Ränder mit 90° -Winkeln (Abb. 5.2.5-8). Bei höherer Vergrößerung zeigt sich, dass der Rand aus größeren Kristalliten besteht, wohingegen sich die kleineren Kristallite innerhalb dieser Struktur befinden (Abb. 5.2.5-9).

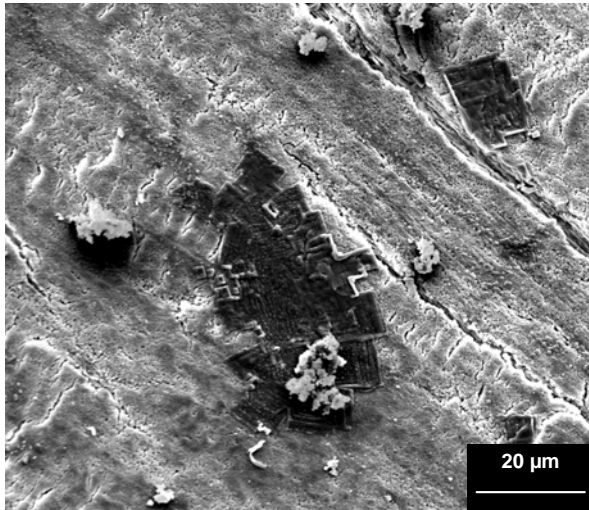


Abb. 5.2.5-8: REM-Bild der NaCl-Struktur (2.500x).

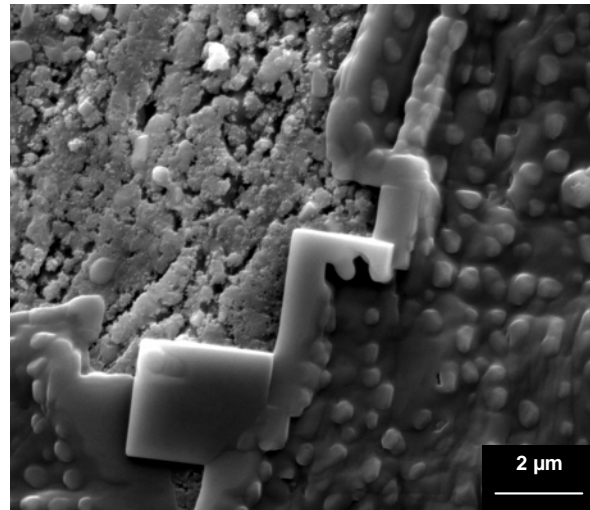


Abb. 5.2.5-9: REM-Bild der NaCl-Struktur (20.000x).

Ein EDX-Spektrum wurde gemessen um diese ungewöhnliche Struktur zu charakterisieren (Abb. 5.2.5-10). Die zusätzlichen intensiven Signale von Natrium und Chlor zeigen, dass die Kristallite aus Natriumchlorid bestehen. So ist anzunehmen, dass es sich um Artefakte des Trocknungsprozesses handelt.

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

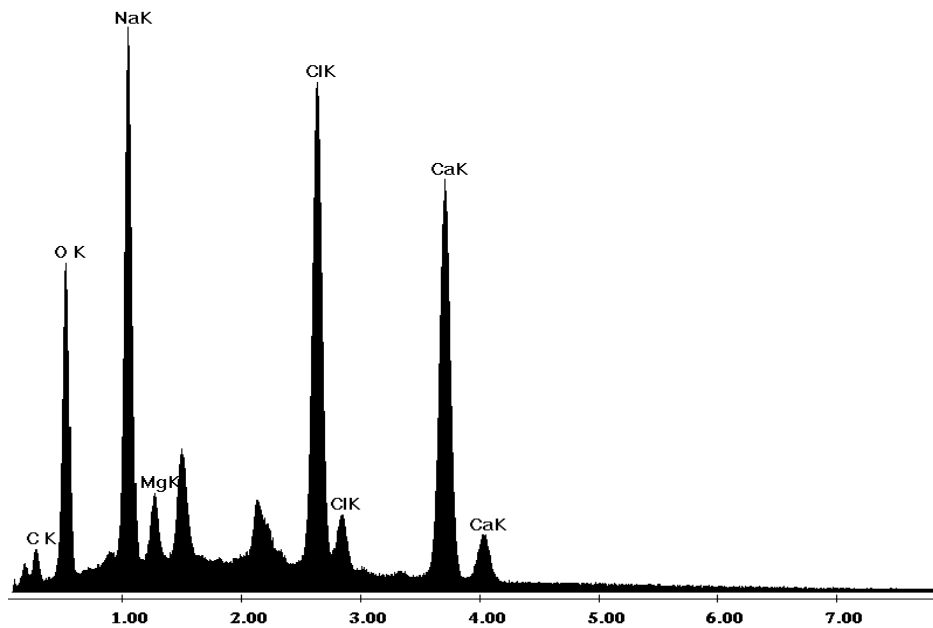


Abb. 5.2.5.10: EDX-Spektrum der NaCl-Struktur auf der Oberfläche des mineralisierten Stachels.

Der demineralisierte Stachel zeigt ebenfalls eine Streifung auf der Oberfläche bei geringeren Vergrößerungen (Abb. 5.2.5-11). Analog zur mineralisierten Probe zeigt die demineralisierte Probe eine feinere Streifung bei höheren Vergrößerungen, allerdings sind die Fasern nicht so exakt ausgerichtet wie die mineralisierten Fasern (Abb. 5.2.5-12).

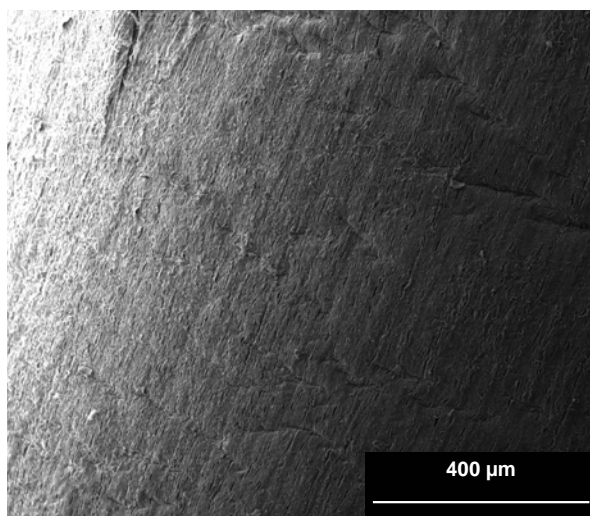


Abb. 5.2.5-11: REM-Aufnahme von der Oberfläche des demineralisierten Stachels (250x).

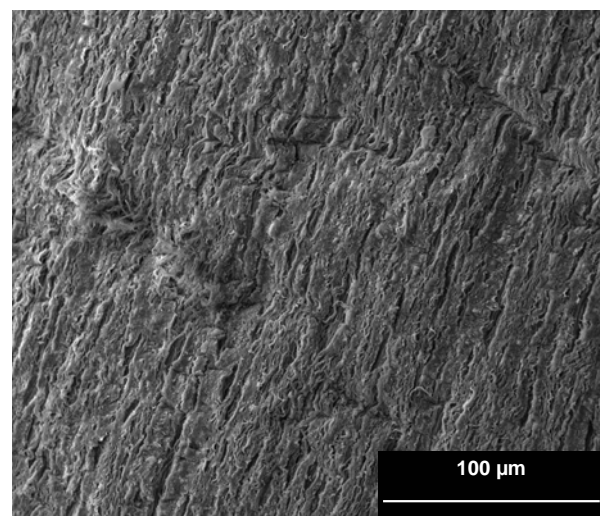


Abb. 5.2.5-12: REM-Aufnahme von der Oberfläche des demineralisierten Stachels (1.000x).

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

Bei höheren Vergrößerungen können die einzelnen Fasern charakterisiert werden. Die Form und die Dicke der demineralisierten Fasern sind nicht einheitlich, was schon bei den mineralisierten Fasern auffiel (Abb. 5.2.5-13). Bei einigen Fasern sind noch Reste der kristallinen Phase zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass sich die kristalline Phase nicht innerhalb der demineralisierten Fasern befand (Abb. 5.2.5-14).

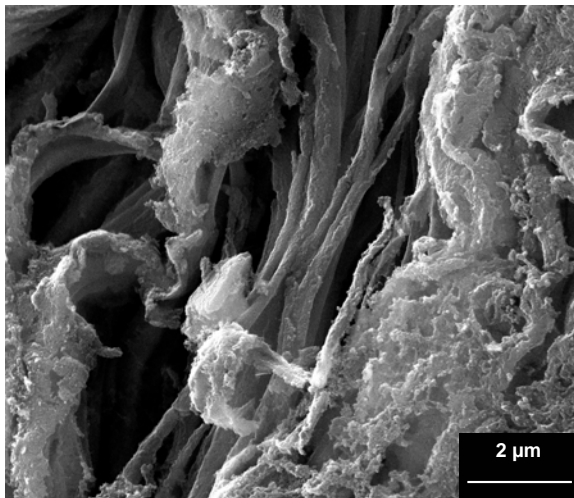


Abb. 5.2.5-13: REM-Bild der Fasern des demineralisierten Stachels (25.000x).

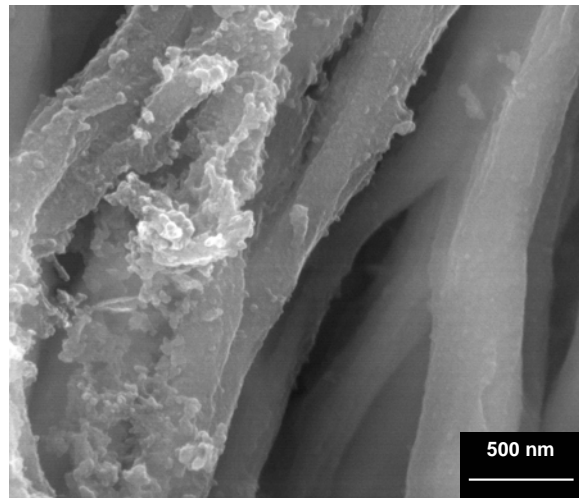


Abb. 5.2.5-14: REM-Bild der Fasern des demineralisierten Stachels (100.000x).

Ein EDX-Spektrum wurde gemessen, um zu klären, ob es sich bei den Fasern um eine organische Phase handelt (Abb. 5.2.5-15). Das Spektrum zeigt ein starkes Signal von Kohlenstoff und weitere deutliche Signale von Sauerstoff, Schwefel und Calcium. Das Calcium-Signal stammt von Überresten der kristallinen Bestandteilen, die nicht vollständig von der Demineralisation mit Osteosoft entfernt wurden. Das schwache Signal von Magnesium kann auch durch die Reste des Calcits erklärt werden, da das Calcium im Calcitgitter teilweise durch Magnesium substituiert wurde. Das schwache Natriumsignal stammt aus dem Demineralisationsprozess. Ein Messartefakt ist das Aluminiumsignal, dessen Intensität von dem Probenträger stammt. Das Signal des Goldes stammt von Sputterschicht.

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

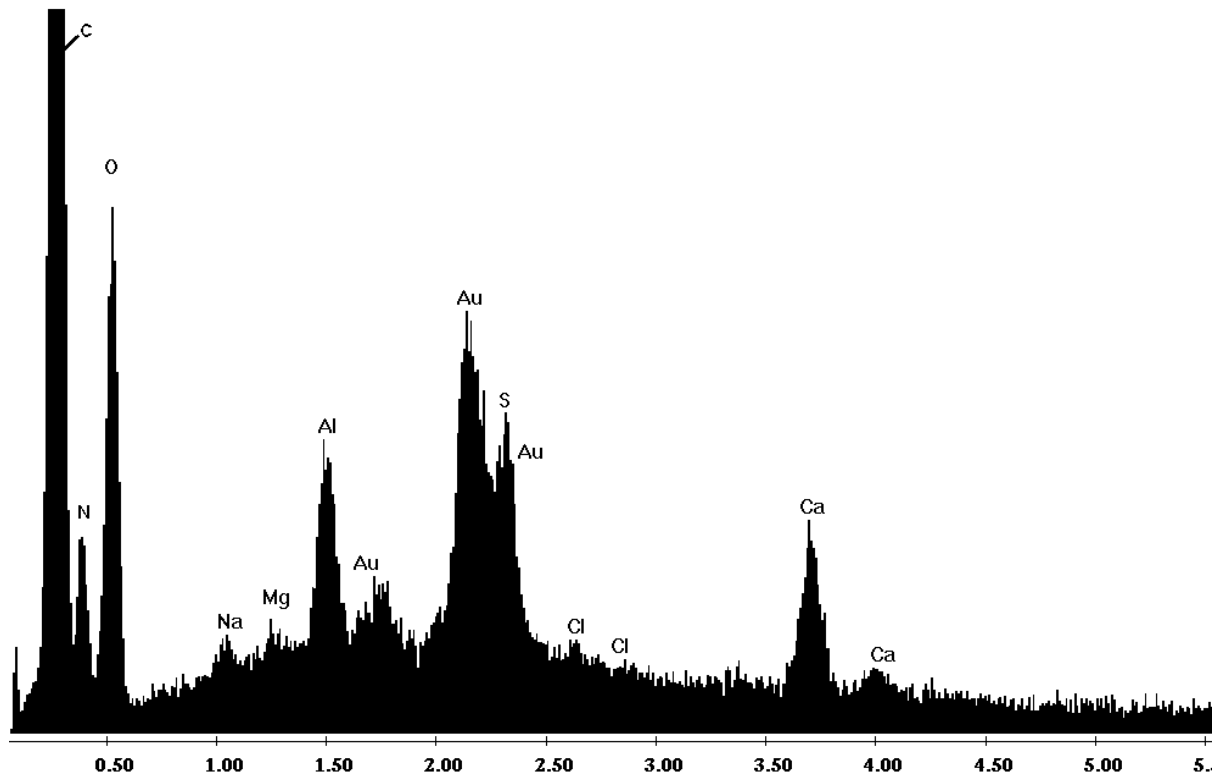


Abb. 5.2.5-15: EDX-Spektrum des demineralisierten Stachels.

5.2.6 Zusätzliche Untersuchungen

Der mineralisierte Stachel wurde nasschemisch auf Anwesenheit auf Carbonat geprüft. Hierzu wurde verdünnte Salzsäure zu einer Probe des mineralisierten Stachels gegeben. Man konnte ein Aufschäumen an der Oberfläche erkennen. Damit war der Nachweis auf Carbonat positiv.

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Die anorganische Komponente des mineralisierten Stachels ist das Mineral Calcit. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt klar die Reflexe von Calcit, es ist aber auch eine Verschiebung der Reflexlagen zu beobachten. Mit Hilfe der Goldsmith-Methode wurde ein Gehalt von 1,44 Gew.-% Magnesiumcarbonat im Calcit der Seefeder ermittelt. Das Infrarotspektrum enthält neben organischen Schwingungsbanden auch die drei Schwingungsbanden des Calcits. Die Elementaranalyse bestätigt, dass der mineralisierte Stachel sowohl Calcium als auch Kohlenstoff enthält, zwei von drei Elementen um das CaCO_3 -Polymorph Calcit aufzubauen. Sie zeigt auch, dass 1,77 Gew.-% Magnesium vorhanden ist, welches das Calcium teilweise substituiert. Diese Substitution erklärt auch die Verschiebung der Reflexlagen im Röntgendiffraktogramm. Zusätzlich war der Test auf Carbonat mit Salzsäure positiv. Das Thermogramm zeigt, dass der mineralisierte Stachel immer noch organische Bestandteile mit einem Gehalt von ca. 13 Gew.-% enthält. Bei etwa 550 °C decarboxyliert das Calciumcarbonat, was zusätzlich die Anwesenheit von Carbonat bestätigt. Die REM-Aufnahmen zeigen klar eine Faserstruktur mit Kavitäten innerhalb des mineralisierten Stachels. Außerdem zeigen einige Aufnahmen Artefakte des Trocknungsprozesses, nämlich NaCl-Strukturen auf der Oberfläche des Stachels.

Die Hauptkomponente des demineralisierten Stachels ist vermutlich Collagen Typ I. Diesen Hinweis liefert das Infrarotspektrum, welches die typischen Banden des Collagens zeigt. Auch der Vergleich dieses Spektrums mit dem Referenzspektrum des Collagen Typ I bestätigt die Anwesenheit von Collagen. Die Elementaranalysen des demineralisierten Stachels und des Rattenschwanz-Collagens Typ I zeigen, dass beide Elementgehalte sich sehr ähneln. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt, dass keine kristallinen Phasen mehr enthalten sind. Die REM-Bilder zeigen, dass es sich um organische Fasern in einer Faserstruktur handelt. Dies lässt den Schluss zu, dass der Stachel einer

5. Charakterisierung des Stachels einer Seefeder

Seefeder ein Kompositmaterial ist. Dieses Kompositmaterial besteht aus der anorganischen Phase Calcit und der organischen Phase Collagen. Bei diesem Calcit handelt es sich um Mg-Calcit. Der Mg-Calcit bildet eine skelettartige Struktur mit Kavitäten innerhalb des Stachels. In diesen Kavitäten befindet sich das Collagen, das sich auch in Faserform anordnet. Das Infrarotspektrum und das Thermogramm zeigen Hinweise, dass es sich um Collagen Typ I handeln könnte. Dieser Einbau der Collagenfasern soll vermutlich die mechanischen Eigenschaften des Stachels verbessern.^[224]

6 Untersuchung der Koralle Pocillopora

6.1 Einleitung

Das Thema Pocillopora ist ein Projekt in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Schuhmacher aus dem Institut Hydrobiologie der Universität Duisburg-Essen. Ältere Korallenkolonien der Gattung *Pocillopora* zeigen die Tendenz, sich an ihrer Oberfläche braun zu verfärben, wohingegen jüngere Kolonien noch keine Verfärbung der weißen Oberfläche zeigen. Die Ursache dieser braunen Verfärbung ist nicht bekannt. Frühere Forschungen nach der Ursache der braunen Verfärbung durch andere Arbeitsgruppen ergaben, dass die farbgebende Substanz ein Phenol ist. Die Grundlage dieses Ergebnis war die Entfärbung der Koralle durch Aufstreuen fester Ascorbinsäure. Dies war die einzige durchgeführte Untersuchung an der Koralle, und dieses Ergebnis wurde auch nicht publiziert. In der Natur sind verschiedene Stoffe bekannt, die in Lebewesen eine braune Verfärbung bewirken. Einer dieser farbgebenden Stoffe ist das Eisenoxidhydroxid-Mineral Lepidokrokit. Dieses Mineral bewirkt eine braune Verfärbung bei verschiedenen Schwammarten.^[225] Ein anderer bekannter Farbstoff ist das Melanin. Diese organische Substanz ist verantwortlich für die braune bis schwarze Farbe bei Pflanzen, Pilzen und Bakterien.^[226]

Die Familie der Pocilloporidae umfasst im Wesentlichen drei weit verbreitete Gattungen im tropischen Indopazifik, und zwar *Pocillopora*, *Seriatopora* und *Stylophora*. Diese haben sehr ähnliche biologische Charakteristika. Die drei Gattungen sind hermatypische bzw. riffbildende Korallen und leben somit hauptsächlich von Assimilaten ihrer symbiotischen Algen, daneben auch von Plankton.^[227]

Pocilloporidae umfassen typisch polymorphe Gattungen, die abhängig von den Umweltbedingungen und von der geographischen Lage merkliche Änderungen im Wachstum zeigen. Die drei häufig vorkommenden Gattungen *Pocillopora*,

6. Pocillopora

Seriatopora und *Stylophora* treten vor allem auf den oberen Riff flanken auf, wo sie starken Wellenaktivitäten ausgesetzt sind. Hier ist z. B. bei seichten Riffkanten, welche schweren Wellenaktivitäten ausgesetzt sind, ein gedrungenes Wachstum zu beobachten, wohingegen in größeren Tiefen die Kolonien der oben genannten Gattungen ein offenes weitverzweigtes Wachstum aus dünnen Ästen zeigen. Dies gilt auch für Vorkommen in Lagunen. Diese drei Hauptgattungen zeigen einen hohen Polymorphismus, also ein ähnliches Wachstumsverhalten, welches den Wellenaktivitäten und der Lichtverfügbarkeit angepasst ist. Allgemein kann die Gattung *Pocillopora* sehr leicht durch ihre warzenartigen Auswüchse, die *Verrucae*, identifiziert werden, die die ganze Kolonie bedecken.^[227]

Die *Pocillopora damicornis* gehört zu den Steinkorallen, welche zu den Hauptproduzenten von Calciumcarbonat in marinen Riffen gehört.^[228] Das Skelett der *Pocillopora damicornis* besteht zu 99,9 Gew.-% aus dem Calciumcarbonat-Mineral Aragonit, das in Form von submikroskopischen Kristalliten in einer spheritischen Struktur vorliegt. Der Anteil der organischen Komponente beträgt 0,1-0,01 Gew.-%. Sie besteht aus drei verschiedenen Komponenten, nämlich aus Überresten von Algen, einem Netzwerk aus 1 µm-breiten Fasern und aus einer Matrix aus Chitin.^[229, 230] Eine Matrix aus Chitin ist nicht ungewöhnlich und kommt bei verschiedenen Korallenarten vor.^[231] Die Chitin-Matrix der *Pocillopora* enthält Ca²⁺-bindende Phospholipide^[232], die die Calciumionen konzentrieren und somit als Keimoberfläche zur Kristallisation der Aragonit-Kristallite dienen.^[233, 234] Dort wachsen die Kristallite und bilden die typische nadelige Morphologie des Aragonits aus. Die wachsenden Kristallite bilden in ihrer Gesamtheit das Skelett der Koralle.^[235]

6.2 Untersuchungsmethoden und Ergebnisse

Die Skelettproben von *Pocillopora damicornis* wurden mit verschiedenen Methoden analysiert. Die Proben der *Pocillopora damicornis* wurden an verschiedenen Korallenbänken bei den Philippinen gesammelt. Die organische Hülle um das Korallenskelett wurde von der der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Schuhmacher mit Hilfe von KOH und Natriumhypochlorit entfernt. Hierbei wurden die Proben der braun verfärbten Oberfläche der Korallen durch Abkratzen mit einem Spatel gewonnen. Die weißen Proben wurden dagegen durch Herauskratzen der weißen inneren Phase der Korallen mit einem Spatel erhalten. Zur Analyse des Eisengehalts wurde ein Glasspatel verwendet, um eine Eisenkontamination durch den Spatel auszuschließen. Die Proben sind in den Abbildungen 6.2-1 und 6.2-2 dargestellt.

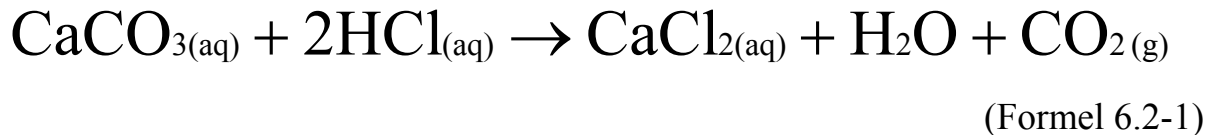


Abb. 6.2-1: Basale Stücke von *Pocillopora damicornis*.



Abb. 6.2-2: Zweig einer *Pocillopora damicornis*.

Da die Koralle vor allem aus Aragonit besteht, wurde sie mit Salzsäure, die eine Konzentration von 12 mol L^{-1} aufwies, demineralisiert. Hier war zu beobachten, dass das austretende CO_2 die salzsaure Lösung aufschäumte und eine braune Phase im Schaum von einer zu Boden sinkenden weißen Phase getrennt wurde. Die Reaktionsgleichung der Decarboxylierung ist in Gleichung 6.2-1 dargestellt.



Diese braune demineralisierte Phase aus dem Schaum setzte sich am oberen Teil des Becherglases ab. Sie wurde gesammelt und bei 60 °C über mehrere Tage im Trockenschrank getrocknet. Diese getrocknete Probe war stark hygroskopisch.

6.2.1 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Proben der braunen Skelettoberfläche, die Proben des inneren weißen Kerns und die demineralisierte braune Probe aus dem Schaum wurden mit Infrarotspektroskopie analysiert. Das Infrarotspektrum der braunen Oberfläche der Pocillopora zeigt die vier typischen Banden des Aragonits.^[1] Diese Banden liegen bei den Wellenzahlen 1082 cm⁻¹ (v₁), 856 cm⁻¹ (v₂), 1475 cm⁻¹ (v₃) und bei 712 cm⁻¹ (v₄). Zusätzlich zeigt das Spektrum noch weitere Banden, die organischen Bestandteilen zugeordnet werden können. Diese Banden liegen bei den Wellenzahlen C-H, C-H₃, C-O und NH₂. Diese Banden stammen unter anderem von der Chitin-Matrix und den Resten der Algen. Das Spektrum der braunen Skelettoberfläche ist in Abbildung 6.2.1-1 dargestellt.

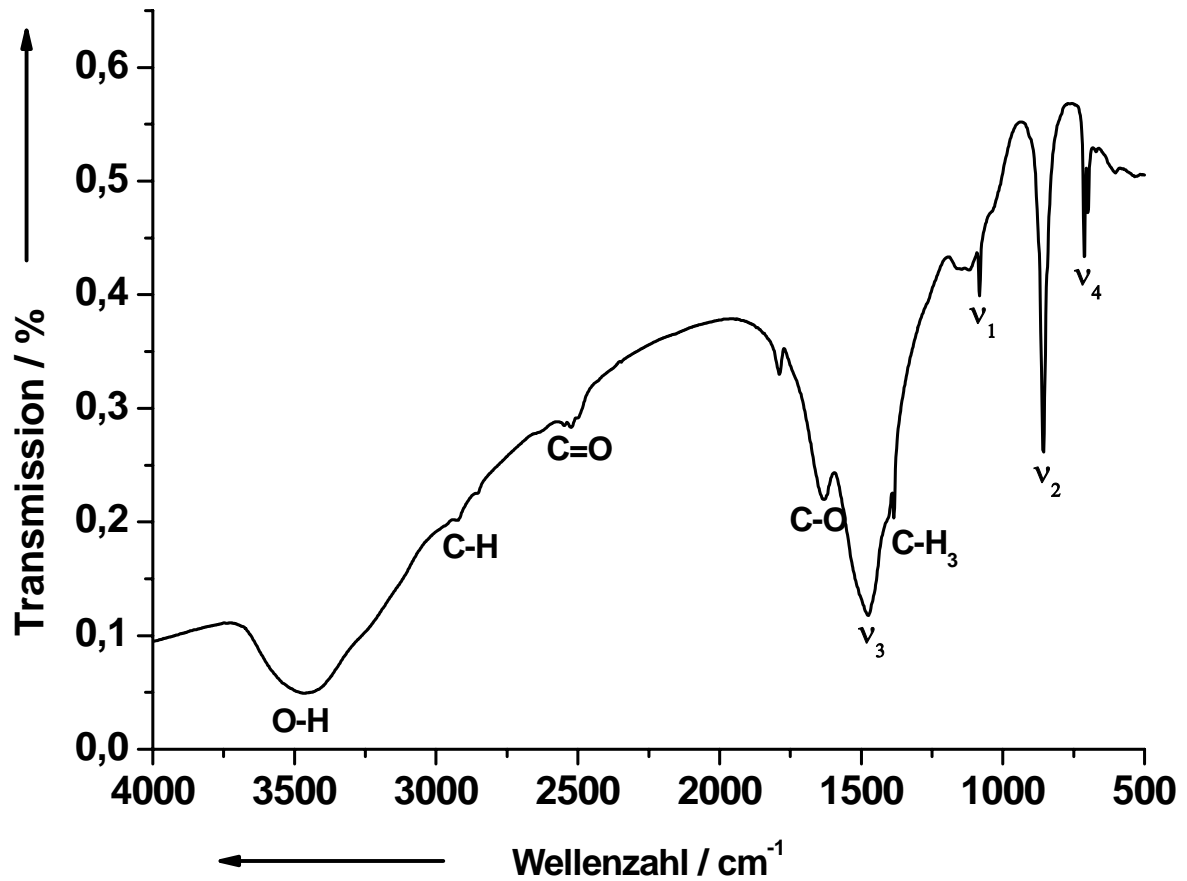


Abb. 6.2.1-1 : IR-Spektrum der braunen Oberfläche der *Pocillopora*.

Das Infrarotspektrum der weißen inneren Phase zeigt die gleichen Banden. Die typischen Banden des Aragonits und auch die organischen Banden sind vorhanden. Dieses Spektrum ist in Abbildung 6.2.1-2 dargestellt.

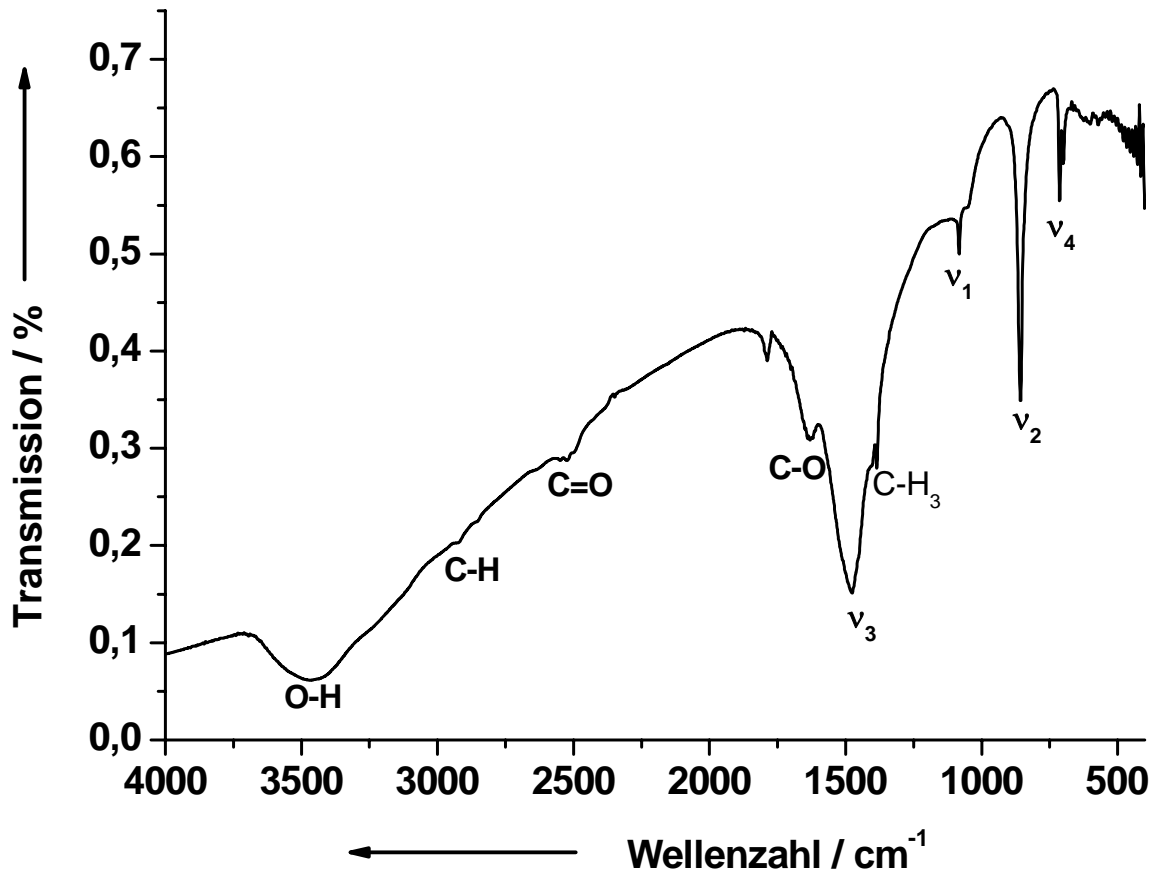


Abb. 6.2.1-2: IR-Spektrum der weißen inneren Phase der *Pocillopora*.

Die Spektren der beiden mineralisierten Proben können als gleich angesehen werden. Es sind die gleichen Banden mit ähnlichen Intensitäten zu sehen.

Die demineralisierte braune Probe aus dem Schaum zeigt keine Banden einer Calciumcarbonatphase. Der Demineralisierungsprozess scheint vollständig gewesen zu sein. Es sind nur noch Banden organischer Bestandteile vorhanden. Das Spektrum der braunen demineralisierten Probe nach dem Demineralisierungsprozess ist in Abbildung 6.2.1-3 dargestellt.

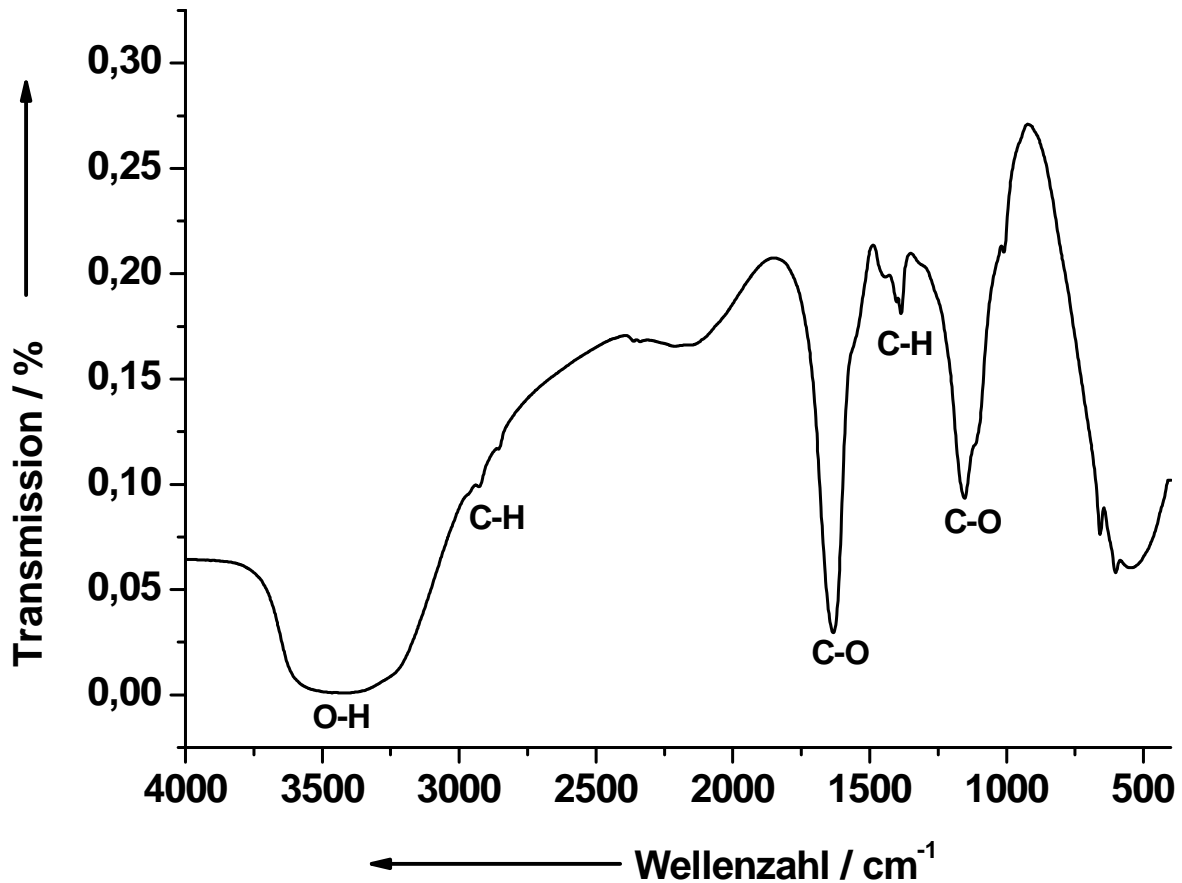


Abb 6.2.1-3: IR-Spektrum der demineralisierten braunen Probe aus dem Schaum.

6.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Sowohl das Röntgenpulverdiffraktogramm der braunen Oberflächen als auch das Diffraktogramm der weißen inneren Phase zeigen die Reflexlagen des Aragonits (#76-0606 der ICDD-Datenbank).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der braunen Oberfläche (Abb. 6.2.2-1) zeigt Reflexe mit geringen Intensitäten. Der amorphe Bereich ist gegenüber den Reflexintensitäten relativ hoch. Dies weist auf einen hohen Anteil von amorphem Material gegenüber wenig kristallinem Aragonit hin. Bei $29,4^\circ 2\theta$ befindet sich ein Reflex, der nicht dem Aragonit zugeordnet werden kann. Es handelt sich um den (104)-Reflex des Calcits. Calcit ist die thermodynamisch stabilste Phase des Calciumcarbonats und kann durch Umwandlung aus Aragonit entstehen.^[136, 137] Das Diffraktogramm zeigt noch einen Reflex bei $31,8^\circ 2\theta$. Dies ist der stärkste Reflex in diesem Diffraktogramm. Der Reflex

konnte keiner anderen Calciumcarbonat-Phase, keiner Eisenoxid-Phase oder Chitin zugeordnet werde. Da keine weiteren Reflexe vorhanden sind, die nicht einem wasserfreien Calciumcarbonat-Polymorph zugeordnet werden kann, ist eine Zuordnung nicht möglich. Im Weiteren zeigt das Diffraktogramm einen breiten Reflex bei ca. $13^\circ 2\theta$. Dieser stammt von der Vaseline, was als Fixierungsmittel der Probe auf dem Glaträger dient.

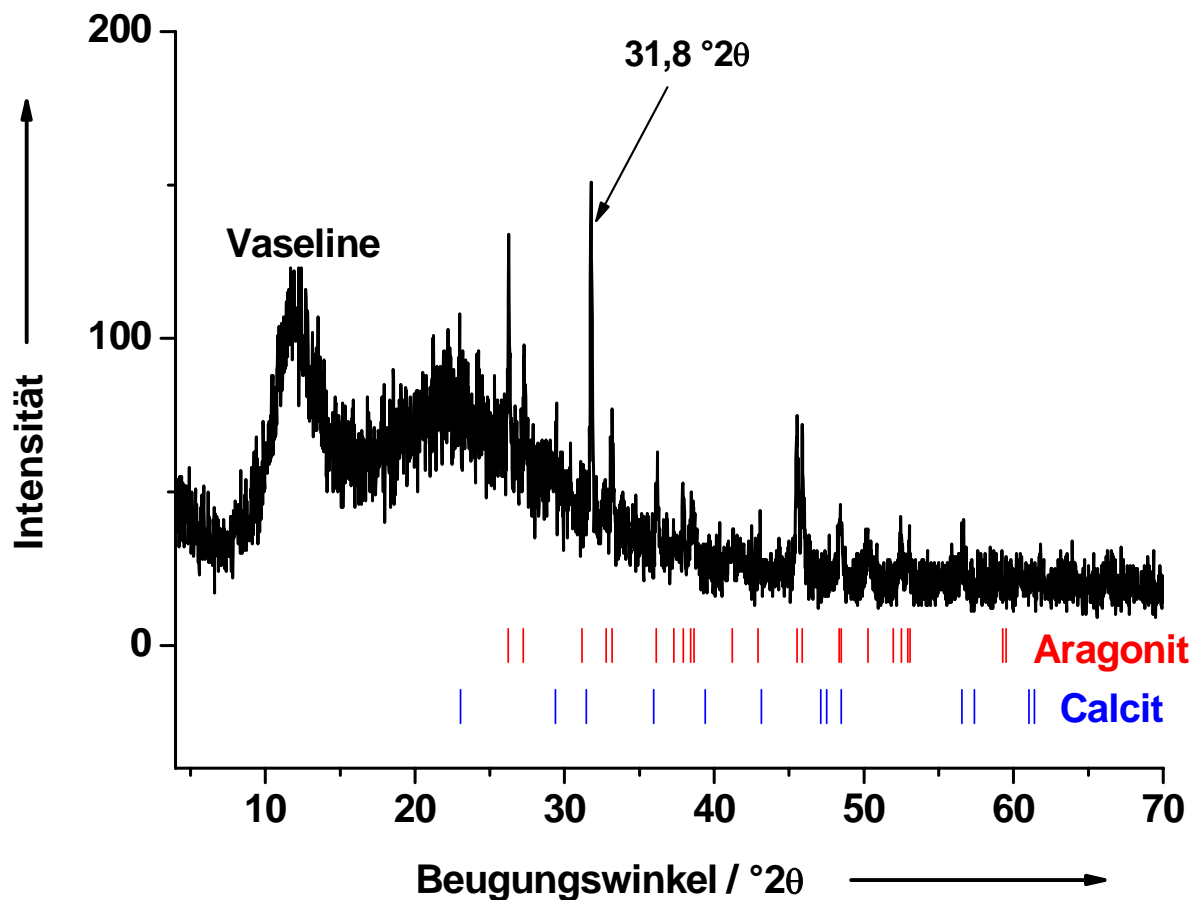


Abb. 6.2.2-1: Diffraktogramm der braunen Oberfläche der Pocillopora.

Das Diffraktogramm der inneren weißen Phase (Abb. 6.2.2-2) zeigt deutlich höhere Intensitäten und einen relativ geringen amorphen Anteil. Hier ist kein Calcit-Reflex zu erkennen, was nicht überrascht, da eine Phasenumwandlung an der Oberfläche der Koralle wahrscheinlicher ist als innerhalb der Koralle. Der Reflex bei $31,8^\circ 2\theta$ ist deutlich zu erkennen, jedoch ist dieser nicht mehr der stärkste Reflex.

6. Pocillopora

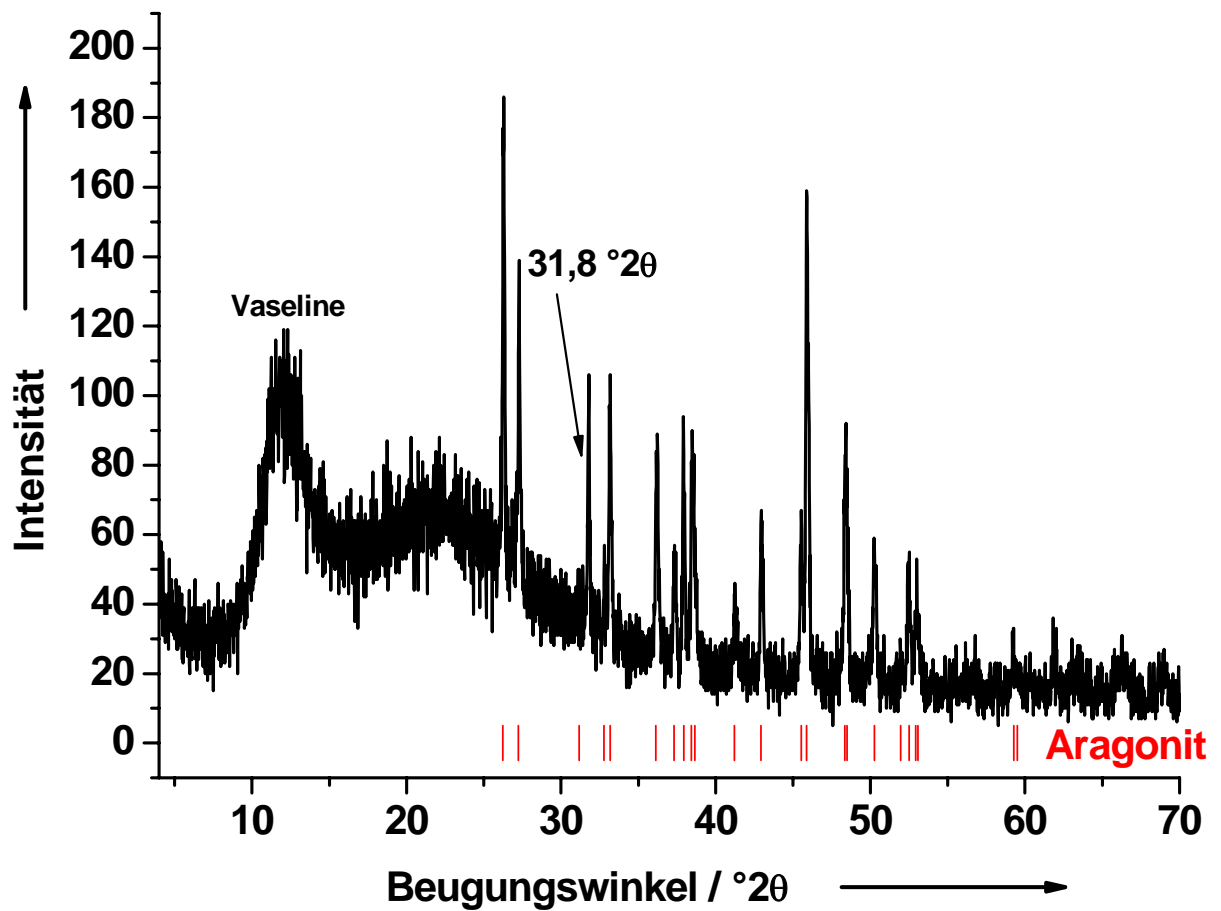


Abb. 6.2.2-2: Diffraktogramm der weißen inneren Phase.

Es wurde auch ein Röntgenpulverdiffraktogramm der demineralisierten Phase gemessen. Dieses ist in Abbildung 6.2.2-3 dargestellt.

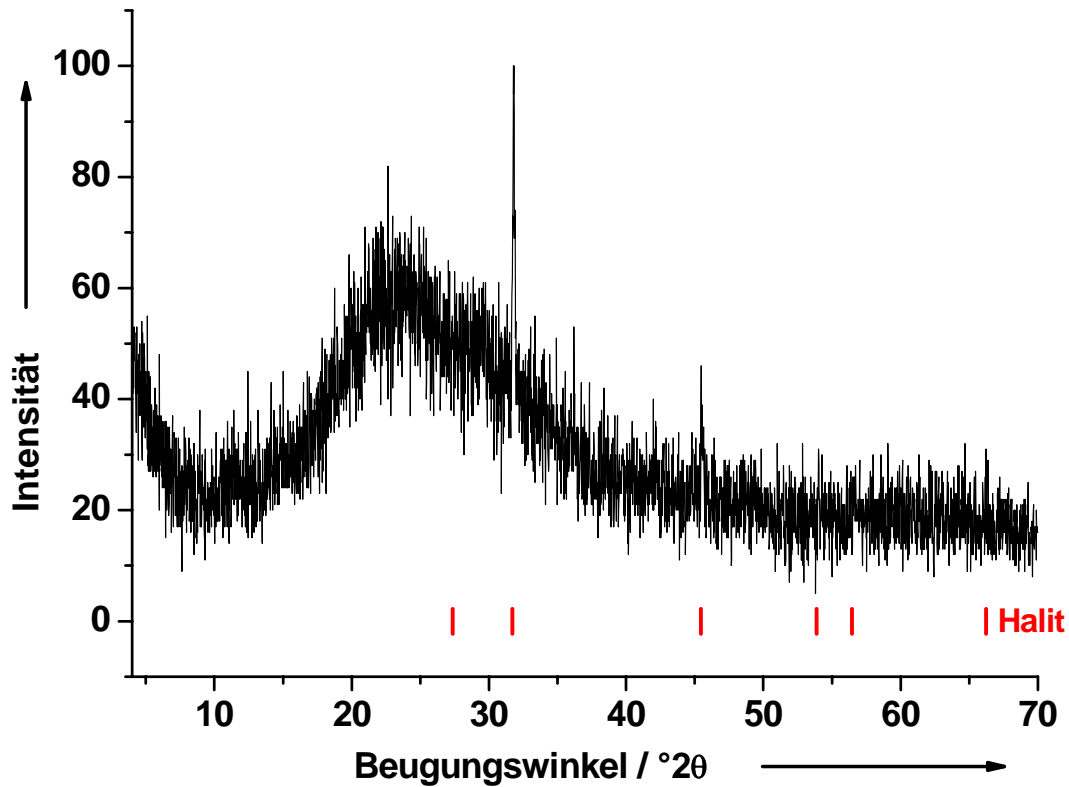


Abb. 6.2.2-3: Diffraktogramm der demineralisierten braunen Phase.

Dieses Diffraktogramm zeigt einen hohen Anteil an röntgenamorpher Phasen und einige schwache Reflexe von Halit (NaCl) (ICDD-Kartei #75-0306).

6.2.3 NMR-Spektroskopie

Um die Hypothese des Melanins zu überprüfen, sollte ein NMR-Spektrum Aufschluss geben, ob der in Lösung gebrachte Farbstoff tatsächlich die typischen chemischen Verschiebungen des Melanin zeigt. Das Melanin setzt sich aus folgenden Strukturbausteinen zusammen,^[236-239] was in Abbildung 6.2.3-1 dargestellt ist.

6. Pocillopora

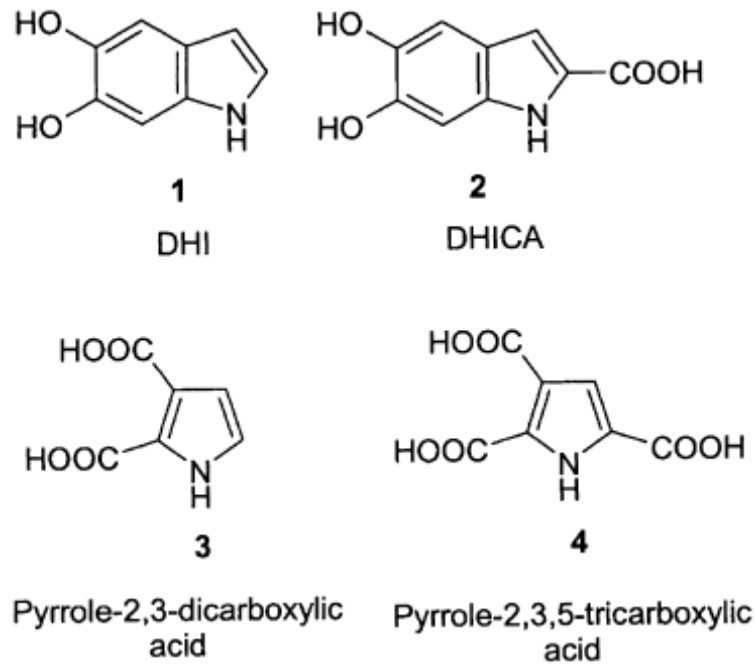


Abb. 6.2.3-1: Strukturbausteine des Melanins.^[236-239]

Dazu wurde ein Zweig einer Koralle für mehrere Tage bei 40 °C in eine 2,5 molare Natronlauge eingelegt. Diese Natronlauge wurde mit NaOD und D₂O angesetzt, um ein optimales Peak-/Untergrundverhältnis des ¹H-Spektrum zu erreichen. Dies ist ein bekanntes Verfahren, um Melanin in Lösung zu bringen.^[240] Es konnten eine Entfärbung der Oberfläche und eine braune Verfärbung der Lösung beobachtet werden. Das Spektrum wurde mit einer Wassersignal-Unterdrückung gemessen. Das ¹H-Spektrum ist in Abbildung 6.2.3-2 dargestellt.

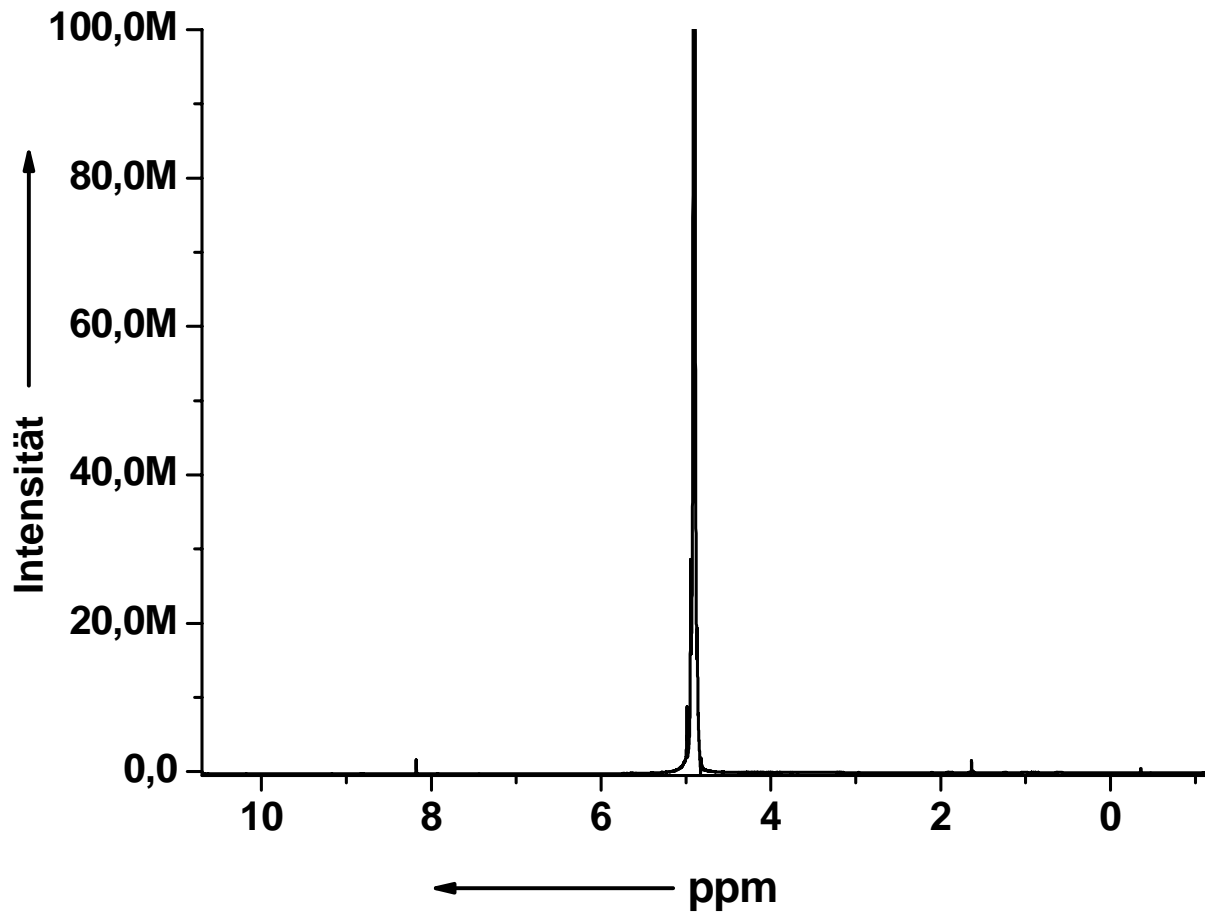


Abb. 6.2.3-2: ^1H -Spektrum des mit NaODextrahierten Farbstoffs.

Man kann zunächst erkennen, dass das Spektrum trotz D_2O und Wassersignal-Unterdrückung ein starkes Wassersignal zeigt. Dies zeigt, dass der extrahierte Farbstoff nur in geringen Mengen in Lösung gegangen ist. Nur bei starken Vergrößerungen sind die Peaks des extrahierten Farbstoffs zu erkennen. Dieses vergrößerte Spektrum ist in Abbildung 6.2.3-3 dargestellt.

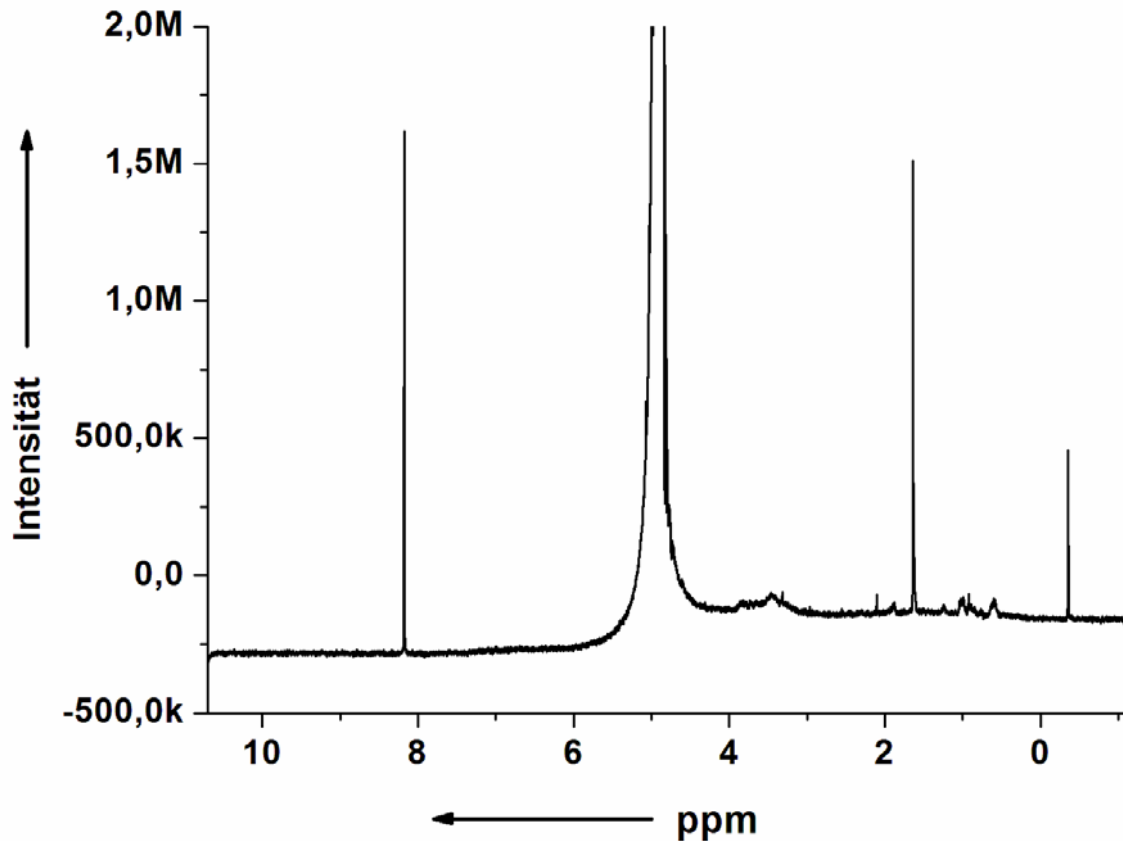


Abb. 6.2.3-3: Vergrößerung des ^1H -Spektrums des mit NaODextrahierten Farbstoffs.

Die Peaks bei -0,36, 1,64 und 8,18 ppm zeigen eine hohe Intensität. Die Peaks bei 1,64 ppm und 8,18 ppm weisen den gleichen Abstand zum hohen Wassersignal auf, was zunächst auf eine Kopplung zweier Protonen hinweist. Die Proben wurden sowohl mit einem 300 MHz- als auch mit einem 500 MHz-Spektrometer vermessen. Es kann sich nicht um einen Kopplungseffekt zweier Protonen handeln, da die Banden keinen Shift bei höherer Frequenz zeigen. Das Signal bei -0,36 ppm entspricht den chemischen von S-H oder N-H. Der Peak bei 1,64 ppm stimmt mit den chemischen Verschiebungen einer CH_2 - oder CH_3 -Gruppe überein. Das Signal bei 8,18 ppm weist auf die chemischen Verschiebungen von aromatischen Verbindungen hin.

Weitere Peaks befinden sich in einem Bereich der chemischen Verschiebung zwischen 0 und 4,5 ppm. Erst bei einer weiteren Vergrößerung des Spektrums sind diese Peaks klar zu erkennen. Die nächste Vergrößerungsstufe ist in Abbildung 6.2.3-4 gezeigt.

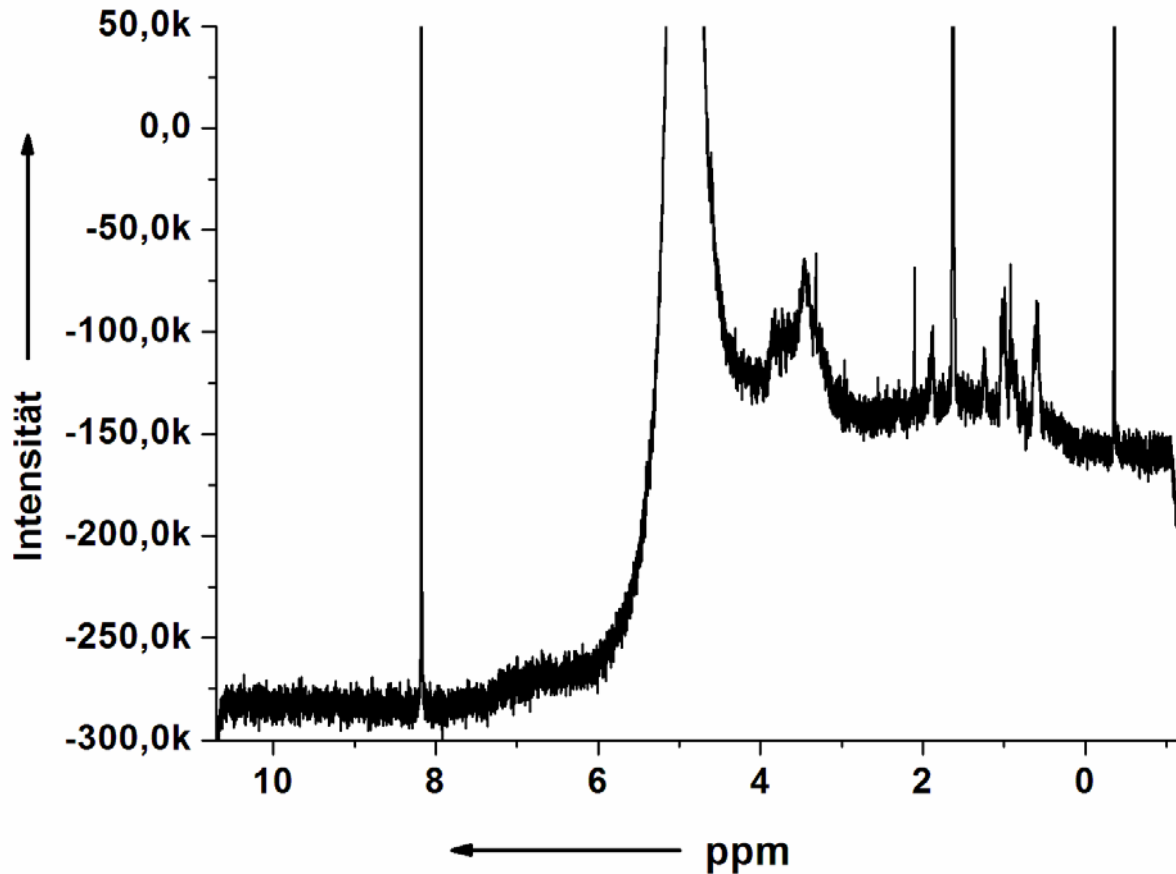


Abb. 6.2.3-4: Stärkere Vergrößerung des ^1H -Spektrums des mit NaODextrahierten Farbstoffs.

Das Spektrum zeigt keine weiteren Signale im Bereich von 6,5 bis 8 ppm. Dort sollten die chemischen Verschiebungen der Aromaten liegen. Auch ein Vergleich mit Melanin aus der Tinte des Tintenfisches^[241, 242] und des menschlichen Haares^[242] zeigt, dass das gemessene Spektrum nicht die typischen Banden des Melanins zeigt. Die Spektren des Melanins der Tinte des Tintenfisches und des Melanins des menschlichen Haars sind in Abbildung 6.2.3-5 gezeigt.

6. Pocillopora

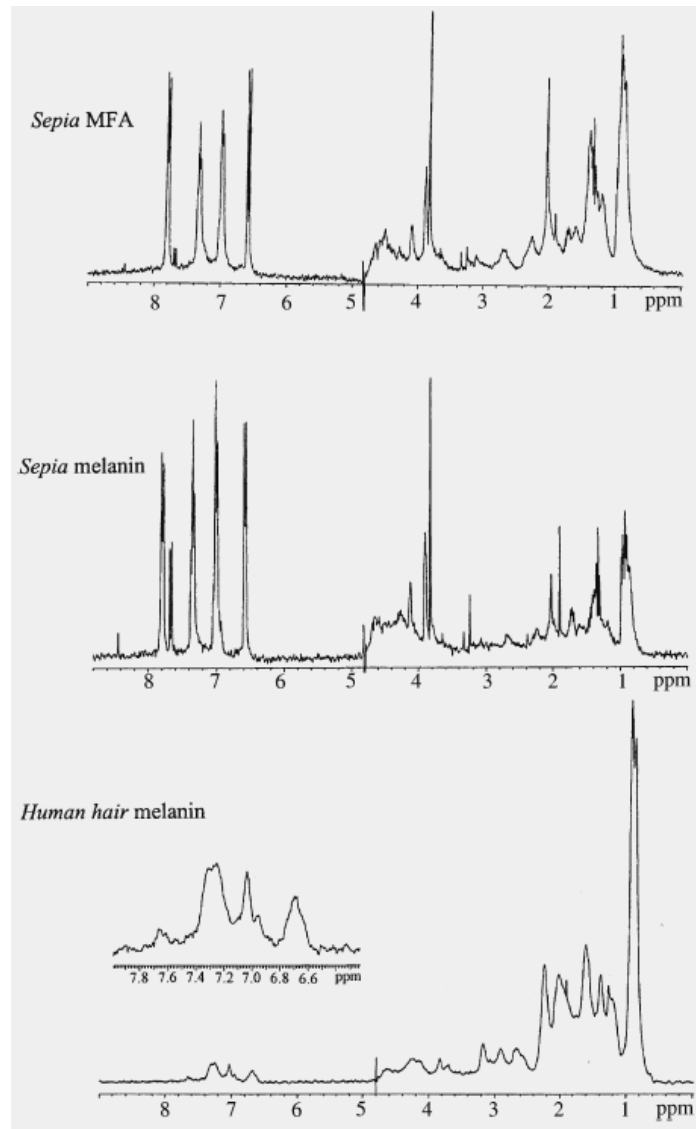


Abb. 6.2.3-5: NMR-Spektren von Melanin Free Acid (*Sepia* MFA), der Tinte des Tintenfisches (*Sepia melanin*) und von menschlichem Haar.^[242]

Die Peaks des gemessenen Spektrums im Bereich von 0 bis 3,5 ppm entsprechen den chemischen Verschiebungen von CH_2 und CH_3 -Gruppen. Die Signale zwischen 3 bis 4,5 ppm entsprechen Signalen von CH_2 - und CH_3 -Gruppen, bei denen ein Wasserstoffatom durch ein anderes Element substituiert wurde.

6.2.4 EDX-Spektroskopie

Die Färbung aufgrund des Eisengehalts sollte durch orts aufgelöste Messungen mittels EDX-Spektroskopie bestätigt werden. Die EDX-Spektren der mineralisierten Probe zeigten keine eindeutigen Ergebnisse, da die Fehlertoleranz die Nachweisgrenze überstieg. So wurden Werte von etwa 0,1 Gew.-% ermittelt mit einer Fehlertoleranz von ca. 1 Gew.-%. Es ist gesichert, dass die Proben Eisen enthielten, jedoch konnte die Menge nicht quantifiziert werden.

Die demineralisierte Probe wurde mit Hilfe der EDX-Spektroskopie analysiert (Abbildung 6.2.4-1).

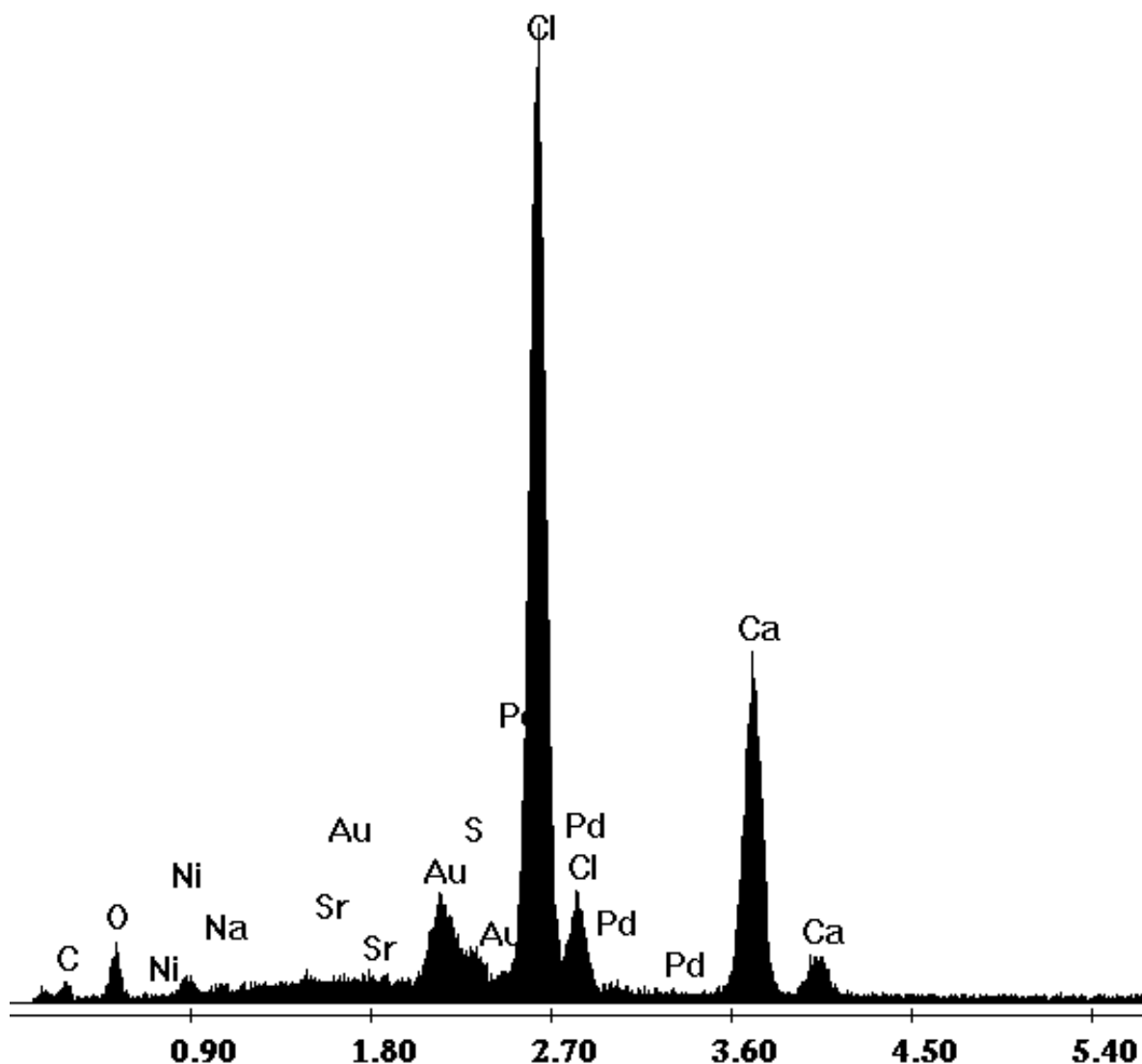


Abb. 6.2.4-1: EDX-Spektrum der demineralisierten braunen Probe aus dem Schaum.

Die Signale des Golds und des Palladiums stammen von der Sputterschicht. In diesem EDX-Spektrum wurden die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Nickel, Natrium, Strontium, Schwefel, Chlor und Calcium gefunden. Die demineralisierte Probe enthält viel Calcium und Chlor, jedoch relativ wenig Kohlenstoff und Sauerstoff.

6.2.5 Elementaranalyse

An beiden Proben wurde der Gehalt an Eisen und Calcium bestimmt. Hierzu wurden die Proben in HCl, mit einer Konzentration von 6 mol L⁻¹, aufgeschlossen und in der AAS vermessen. So ist deutlich zu erkennen, dass der Eisengehalt mit 0,14 Gew.-% an der Oberfläche der Pocillopora um eine Größenordnung höher ist als mit 0,01 Gew.-% im Inneren der Koralle. Der ermittelte Calciumgehalt der Oberfläche der Koralle kann vom realen Gehalt abweichen, da die braune Schicht an der Oberfläche relativ dünn ist. So ist es wahrscheinlich, dass Material der darunter liegenden weißen Phase beim Abkratzen mit einem Glasspatel zusätzlich entfernt wurde und somit ein Gemenge aus brauner und weißer Schicht vorliegt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2.5-1 dargestellt.

Tab. 6.2.5-1: Verteilung der Elemente in den einzelnen mineralisierten Proben der Pocillopora.

Elemente / Gew.-%	Koralle braun	Koralle weiß
Calcium	16,48	18,61
Eisen	0,14	0,01

Die Nachweisgrenze von Eisen liegt bei 0,5 ppm, so können die ermittelten Werte als genau angesehen werden. Somit kann der theoretische Gehalt von Eisenoxid (Fe₂O₃) berechnet werden. Der theoretische Gehalt von Fe₂O₃ liegt bei 0,19 g pro 100 g braune mineralisierte Probe.

6. Pocillopora

Auch die demineralisierte Probe wurde elementaranalytisch untersucht. Hier wurde zuerst ein EDX-Spektrum gemessen, um die zu nachweisenden Elemente zu bestimmen. Die quantitativen Bestimmungen sind in Tabelle 6.2.5-2 zusammengefasst.

Tab. 6.2.5-2: Elementgehalte der demineralisierten braunen Probe aus dem Schaum.

Elemente	Masse / Gew.-%
Ca	20,74
Na	6,35
Ni	0,00
Fe	0,28
Cl	14,67
C	2,55
H	3,92
N	0,38
S	1,57

Die Anwesenheit von Nickel konnte nicht bestätigt werden, da bei einer Nachweisgrenze von 0,2 ppb kein Nickel nachgewiesen werden konnte. Auffallend sind die hohen Gehalte von Calcium, Natrium und Chlor, wohingegen die Gehalte von Kohlenstoff und Sauerstoff relativ gering sind. Dies weist auf eine auf Calcium- und Chlorid-basierende anorganische Mineralphase hin, die aber durch die Röntgenpulverdiffraktometrie nicht bestätigt werden konnte. Daraufhin wurde die Probe noch einmal in destilliertem Wasser aufgelöst, mehrere Tage gerührt und mit einem Glasfiltertiegel mit Porengröße 4 abgefiltert. Der Filterkuchen wurde mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Der braune Farbstoff löste sich nicht auf, allerdings löste sich das Calcium, Natrium und Chlorid. Ein Test des Filtrats auf Chlorid mit einer Silbernitrat-Lösung war stark positiv. Die gewaschene demineralisierte

6. Pocillopora

Probe wurde nach dem Reinigungsprozess noch einmal elementaranalytisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2.5-3 dargestellt.

Tab. 6.2.5-3: Elementgehalte der gewaschenen braunen demineralisierten Probe aus dem Schaum.

Elemente	Masse / Gew.-%
Ca	1,08
Na	1,47
Cl	2,66
C	46,31
H	6,07
N	6,11
S	1,46

Die Elementaranalyse bestätigt, dass der Farbstoff eine organische Substanz ist. Der Kohlenstoffgehalt ist von 2,55 Gew.-% auf 46,31 Gew.-% gestiegen. Auch der Stickstoffgehalt ist um etwa 6 Gew.-% gestiegen. Dagegen sind die Gehalte an Calcium-, Natrium- und Chlorgehalt stark gesunken. Dies weist daraufhin, dass Calcium und Chlor als röntgenamorphes Calciumchlorid vorgelegen haben muss. Das Natrium lag als Natriumchlorid vor, was auch das Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigte. Dieses sind gut wasserlösliche Salze, die bei dem Reinigungsvorgang weitgehend entfernt wurden. Es sind nur noch geringe Mengen dieser Salze vorhanden. Durch die Demineralisation von 373,87 g Korallenmaterial erhielt man 10,2 g braunen demineralisierten Schaum. Nach dem Reinigungsprozess durch Waschen waren noch 1,2 g braune demineralisierte Phase vorhanden. Die aufgereinigte demineralisierte Probe entspricht 0,32 Gew.-% der Gesamtmasse.

6.2.6 Thermogravimetrie

Die mineralisierten Proben wurden mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse charakterisiert. Sowohl die braune mineralisierte Probe als auch die weiße innere Phase wurden in einer Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} vermessen. Das Thermogramm der braunen mineralisierten Probe ist in Abbildung 6.2.6-1 dargestellt.

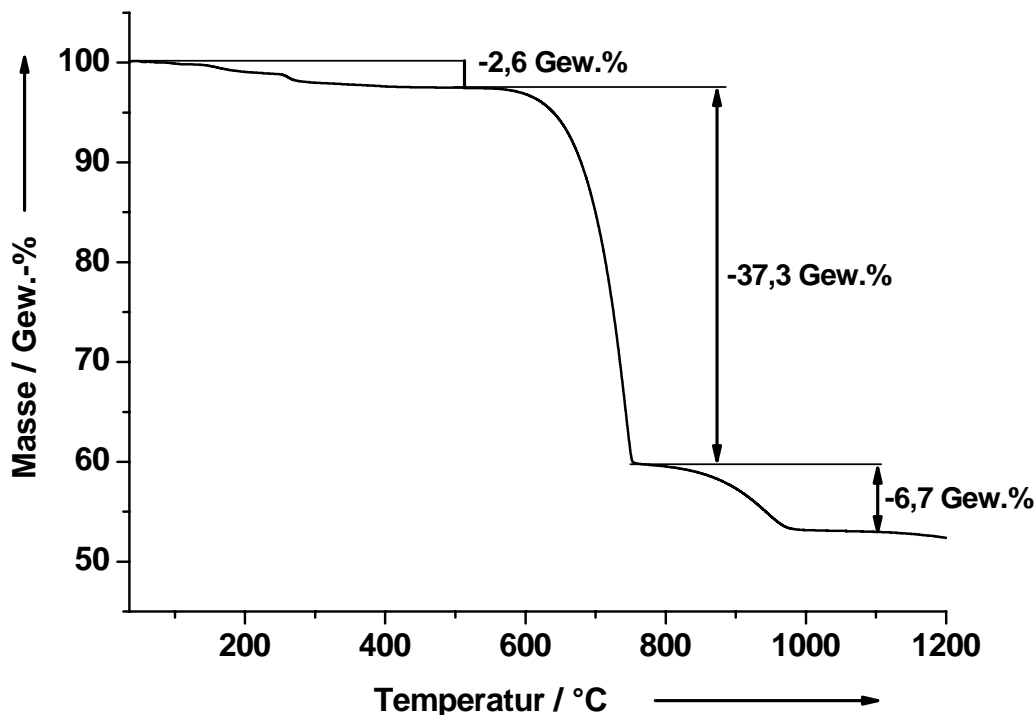


Abb. 6.2.6-1: Thermogramm der mineralisierten braunen Phase.

Die Probe verliert bei 100 °C etwa $2,6 \text{ Gew.-%}$ an organischen Bestandteilen. Dies zeigt, dass der Zersetzungsprozess der organischen Phasen nicht vollständig abgelaufen ist. In der Literatur wird beschrieben, dass das Skelett der *Pocillopora damicornis* etwa $0,01\text{-}0,1 \text{ Gew.-%}$ organische Phasen enthalten soll.^[229, 230] Die Probe decarboxyliert in zwei Schritten, der Hauptschritt bewirkt einen Massenverlust von $37,3 \text{ Gew.-%}$, und der zweite Schritt einen Verlust von $6,7 \text{ Gew.-%}$. Ein IR-Spektrum des angeschlossenen FT-IR zeigt die starken CO_2 -Banden bei dem zweiten Decarboxylierungsprozess. Die Massenverluste der beiden Schritte entsprechen insgesamt einem Gehalt von Calciumcarbonat

von 99,88 Gew.-%. Dieses Ergebnis stimmt mit der Literatur überein, die einen Gehalt der organischen Phasen von bis zu 0,1 Gew.-% im Korallenskelett angibt.^[229, 230]

Das Thermogramm der weißen inneren Phase sieht ähnlich aus (Tab. 6.2.6-1).

Tab.6.2.6-1: Massenverluste der weißen inneren Phasen nach der Thermogravimetrie

	Organik	CO ₃ ²⁻ 1. Stufe	CO ₃ ²⁻ 2. Stufe
Massenverlust / Gew.-%	2,6	37,2	6,7

Es wurde auch ein Thermogramm von der gewaschenen demineralisierten braunen Phase aus dem Schaum gemessen. Diese Probe wurde in einer Sauerstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 1 K min⁻¹ vermessen. Das Thermogramm ist in Abbildung 6.2.6-2 dargestellt.

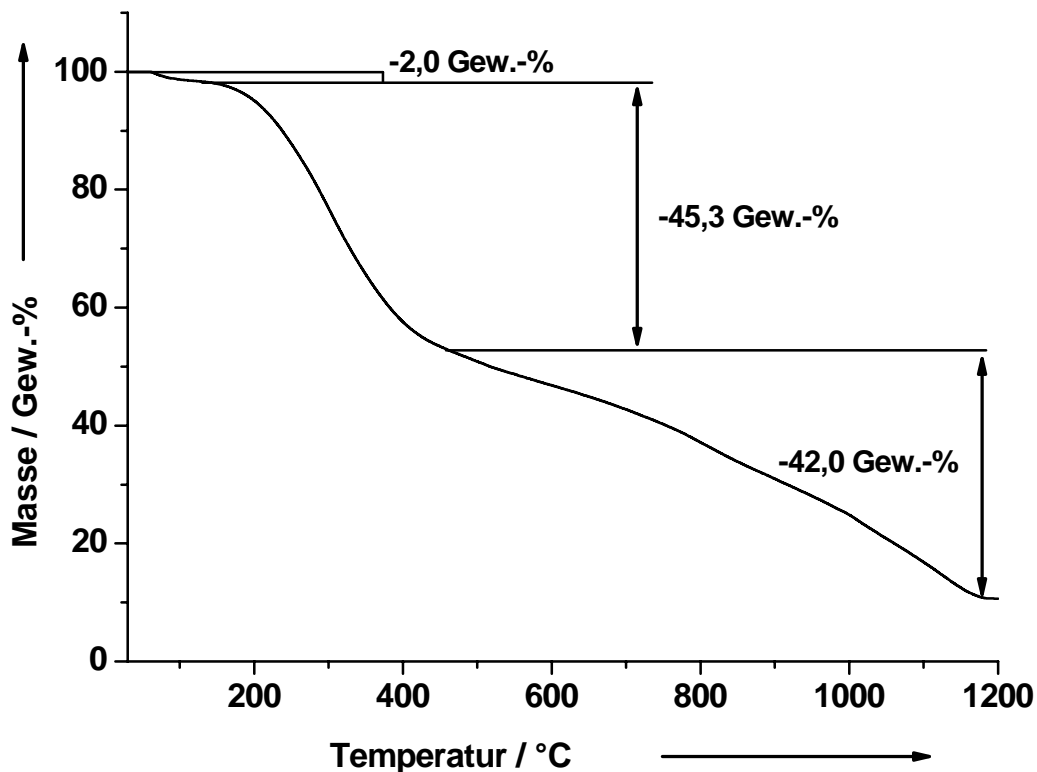


Abb. 6.2.6-2: Thermogramm der gewaschenen braunen demineralisierten Phase aus dem Schaum

Nach der Elementaranalyse sind eigentlich nur organische Phasen und Reste von Calcium- und Natriumchlorid zu erwarten. Das Thermogramm zeigt im ersten Schritt einen Verlust von Wasser in Höhe von 2,0 Gew.-%. Im zweiten Schritt werden die organischen Phasen thermisch zersetzt. Dies verursacht einen Massenverlust von 45,3 Gew.-%. Bei Temperaturen höher als etwa 450 °C ist ein Masseverlust von 42,0 Gew.-% in verschiedenen kleinen Einzelschritten zu sehen. Dies ist ein Präparationsartefakt. Bei dem Demineralisierungsprozess mit HCl wurden Verbindungen aus den organischen Phasen und den Kationen der anorganischen Phasen der Koralle gebildet. Diese zersetzen sich bei höheren Temperaturen als die rein organischen Verbindungen. Als Rückstand bleiben Reste von Calcium- und Natriumchlorid.

6.2.7 Zusätzliche Untersuchungen

Um eine Entfärbung der Oberfläche der Koralle herbeizuführen, wurde die Koralle mit diversen Oxidationsmitteln behandelt. Die Proben wurden für mehrere Stunden erhitzt und später noch mehrere Tage in den Lösungen belassen. Weder Wasserstoffperoxid, noch Kaliumdichromat noch Natriumperchlorat bewirkten eine Entfärbung.

Die demineralisierte braune Phase wurde mit Ammoniumthiocyanat qualitativ auf Fe(III) getestet. Der Test war negativ.

Es wurden verschiedene organische Lösungsmittel getestet um die braune Phase von der Oberfläche der mineralisierten Phase abzulösen. Weder Petrolether, noch Benzol, noch Tetrahydrofuran noch Dimethylsulfoxid konnten den braunen Farbstoff lösen.

Ascorbinsäure wurde eingesetzt um die Oberfläche der mineralisierten Probe zu behandeln. Dies war ein Hinweis von Prof. Dr. W. E. G. Müller von der Universität Mainz, dessen Doktorand sich vor längerer Zeit dieser Problematik kurz angenommen hatte. Dieser streute feste Ascorbinsäure auf die Koralle, beobachtete eine Entfärbung der Oberfläche und postulierte, dass die

farbgebende Substanz ein Phenol wäre. Weitere Untersuchungen wurden nicht vorgenommen und die Ergebnisse wurden nicht publiziert. Die mineralisierte Probe wurde in einem Becherglas mit fester Ascorbinsäure bestreut, danach wurde das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt und für mehrere Tage stehen gelassen. Tatsächlich konnte eine Entfärbung beobachtet werden, allerdings stammt diese wohl eher durch partielle Anlösung der Oberfläche durch die hygroskopische und saure Ascorbinsäure. Die mineralisierte Probe wurde auch mit gelöster Ascorbinsäure behandelt. Hier löste sich die Koralle langsam auf und die Lösung verfärbte sich braun. Die Auflösung der Koralle ist nicht überraschend, da Säuren Carbonate auflösen.

6.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus der Literatur ist bekannt, dass das Pocilloporaskelett aus einem Chitin-Gerüst mit eingelagerten Aragonit-Kristallen besteht.^[229] Die Anwesenheit von Aragonit wird durch IR-Spektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. Zusätzlich gibt es im IR-Spektrum noch Hinweise auf organische Bestandteile, wie z. B. Chitin. Die Hypothese, dass es sich um einen organischen Farbstoff handelt, wird durch das IR-Spektrum der braunen demineralisierten Phase aus dem Schaum gestützt. Ein weiterer Unterschied, der auf eine potentielle farbgebende Phase hinweist, ist die quantitative Analyse des Eisens. Der Gehalt des Eisens ist zwar an der Oberfläche eine Größenordnung höher als im Inneren der Koralle, jedoch reicht der ermittelte Gehalt von Fe nicht aus, um eine so intensive Färbung hervorzurufen. Außerdem sollte die Eisenphase nach der Behandlung mit HCl nicht mehr vorhanden sein. So kann Eisen ausgeschlossen werden. Die Elementaranalyse der gewaschenen demineralisierten braunen Phase aus dem Schaum zeigt klar, dass die braune Färbung durch einen organischen Farbstoff verursacht wird. Das NMR-Spektrum der gelösten braunen Phase zeigt jedoch keine chemische

6. Pocillopora

Verschiebung von aromatischen Protonen. Somit können Phenole und Melanin als organisch farbgebende Substanzen ausgeschlossen werden.

7. Zusammenfassung

Diese Arbeit stellt einen neuartigen modularen Kristallisationsreaktor vor. Mit diesem Reaktor ist es möglich, in einem kontinuierlichen Prozess die drei wasserfreien polymorphen Phase des Calciumcarbonats, Aragonit, Calcit und Vaterit, kristallographisch phasenrein zu synthetisieren. Diese Produkte wurden mit Infrarotspektroskopie, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, Thermogravimetrie, Elementaranalyse und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die Messungen der Röntgenpulverdiffraktometrie und Infrarotspektroskopie haben gezeigt, dass alle drei Phasen kristallographisch phasenrein vorliegen. Bei Vaterit haben EDX-Spektren Spuren von Natrium nachgewiesen, die quantitativ durch eine Elementaranalyse ermittelt worden sind. Bei den zwei anderen polymorphen Minerale wurde zwar auch Natrium gefunden, dessen Gehalt jedoch gering ist. In der Literatur werden Calciumcarbonatproben häufig nur durch Infrarotspektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und manchmal auch mit Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Ein nicht vernachlässigbarer Gehalt von Natrium im Vaterit könnte bisher vielfach nicht bemerkt worden sein.

Der Einfluss einer Temperaturänderung auf die kristallographisch phasenreinen polymorphen Phasen des Calciumcarbonats wurde im modularen Kristallisationsreaktor untersucht. Hier wurden in der oberen Sektion der Anlage die Keime kristallisiert und in der unteren Sektion wurden verschiedene Temperaturen zwischen 1 und 80 °C eingestellt. So konnten Überstrukturen ohne Zugabe von Additiven erzeugt werden. Diese Strukturen wurden bei unterschiedlichen Bedingungen synthetisiert, so dass diese nicht auf eine bestimmte Probe oder Phase beschränkt sind. Diese Überstrukturen zeigen, dass es neben den klassischen Wachstumstheorien noch andere Prozesse gibt, die an der Bildung von Kristallen beteiligt sind.

7. Zusammenfassung

Weiterhin wurde der Einfluss von Salzsäure auf die Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht. Hierzu wurde ebenfalls der modulare Kristallisationsreaktor verwendet. Allgemein ist bekannt, dass Säuren Carbonate auflösen, allerdings wurde der Einfluss von Salzsäure mit geringer Konzentration auf die Kristallisation von Calciumcarbonat bisher noch nicht berücksichtigt. Hier zeigte sich, dass bei der 1 °C-Fällungsserie und sinkendem pH-Wert die Rekristallisation von Vaterit zu Calcit begünstigt wird. Bei der 40 °C-Fällungsserie ist die Phasenbildung nicht vom pH-Wert abhängig. Calcit ist bei der 80 °C-Fällungsserie die Hauptphase. Der sinkende pH-Wert inhibiert die Bildung von Aragonit und begünstigt die Bildung von Calcit. Die Untersuchungen ergaben interessante Anlösungsstrukturen. Hier erhielt man dendritisch wachsende Kristallite, die in einem nicht dendritischen Milieu wuchsen. Außerdem bildeten sich verstärkt rosettenartige Strukturen, die dem Wachstum einer Wüstenrose ähneln.

Weiterhin wurde der Einfluss von Natronlauge auf die Kristallisation von Calciumcarbonat untersucht. Bei der 1 °C-Fällungsserie tritt Vaterit als Phase bis zu einem pH-Wert von 10 auf. Bei der 40 °C- und der 80 °C-Fällungsserie ist die Bildung von Calcit begünstigt. Weiterhin zeigte sich, dass bei sehr hohen Konzentrationen von Natronlauge in allen Temperaturbereichen die Kristallisation von Calciumcarbonat inhibiert wird und sich stattdessen Hydrogencarbonate und Hydroxide bilden. Mit Natronlauge konnten auch Überstrukturen erzeugt werden. Unter anderem bildeten sich kapselartige Strukturen. Desweiteren wurde der Einfluss der Verdünnung bei der Kristallisation im modularen Kristallisationsreaktor untersucht. Bei der 1 °C-Fällung bewirkten niedrige Verdünnungsraten eine Inhibierung der Kristallisation. Im Weiteren konnten anhand der Rhomboeder des Calcits die Auswirkungen von Anlösungsprozessen beobachtet werden. Wie bei den HCl-Fällungen traten auch hier dendritische Strukturen auf. Bei den 40 °C-Fällungen traten ähnlich wie bei den NaOH-Fällungen kapselartige Strukturen auf, die

durch Anlösungsprozesse entstanden sind. Bei den 80 °C-Fällungen ist Calcit die Hauptphase und Aragonit nur Nebenphase. So bewirkte die Verdünnung die verstärkte Kristallisation von Calcit und eine Inhibierung der Kristallisation von Aragonit. Im Weiteren konnten hier Übergangsstrukturen beobachtet werden von Aragonit zu Calcit.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Charakterisierung des Stachels einer Seefeder. Der Stachel einer Seefeder ist ein Kompositmaterial, das aus einer organischen und einer anorganischen Phase besteht. Der Stachel wurde mit verschiedenen physikochemischen Methoden untersucht. Es war bekannt, dass der Stachel Collagen enthält. So wurde zunächst die anorganische Phase charakterisiert. Die anorganische Phase besteht aus Calcit, der etwas Magnesium enthält. Im Weiteren wurde die organische Phase charakterisiert. Hier wurde vermutet, dass es sich bei dem Collagen um ein Collagen Typ I handeln muss, da Collagen Typ I für die Elastizität in Biomineralen verantwortlich ist. Dazu wurde die organische Phase mit einer Referenzprobe verglichen. Als Referenzprobe wurde Collagen Typ I aus einem Rattenschwanz gewählt. Der Vergleich der Proben ergab, dass wahrscheinlich Collagen Typ I in dem Stachel einer Seefeder eingebaut ist.

Ein anderer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der braunen Verfärbung der Koralle *Protillopora damicornis*. Es wurde angenommen, dass es sich bei der farbgebenden Substanz um Melanin oder um Lepidokrokit handelt. Dazu wurde die Koralle mit verschiedenen physikochemischen Methoden untersucht. Das Resultat der Untersuchungen ergab, dass es sich weder um Melanin noch um Lepidokrokit handelt. Das NMR-Spektrum zeigt klar, dass keine Signale aromatischer Molekülgruppen vorhanden sind. Das XRD zeigt keine Reflexe von Lepidokrokit oder einem anderen Eisenmineral. Die Frage nach der farbgebenden Substanz konnte nicht beantwortet werden. Es konnten nur die zwei Möglichkeiten, Melanin und Lepidokrokit, ausgeschlossen werden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] F. C. Meldrum, *Int. Mater. Rev.* **2003**, 48, 187.
- [2] H. Effenberger, *Monatsh. Chem* **1981**, 112, 899.
- [3] E. E. Coleyshaw, G. Crump, W. P. Griffith, *Spectrochim Acta, Part A* **2003**, 59, 2231.
- [4] M. Neumann, M. Epple, *Eur. J. Inorg. Chem* **2007**, 1953.
- [5] K.-F. Hesse, H. Küppers, *Z. Kristallogr.* **1983**, 163, 227.
- [6] R. D. van der Weijden, A. E. van der Heijden, G. J. Witkamp, G. M. van Rosmalen, *J. Cryst. Growth* **1997**, 171, 190.
- [7] D. Verdoes, D. Kashchiev, G. M. van Rosmalen, *J. Cryst. Growth* **1992**, 118, 401.
- [8] L. Wang, I. Sondi, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 218, 545.
- [9] J. D. Passaretti, *Tappi J.* **1993**, 76, 135.
- [10] K. Tanaka, *J. Soc. Inorg. Mater.* **1984**, 193, 31.
- [11] M. Kitamura, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 236, 318.
- [12] J. G. Carmono, J. G. Morales, R. R. Clemente, *J. Cryst. Growth* **2003**, 249, 561.
- [13] T. Yasue, A. Mamiya, T. Fukushima, Y. Arai, *Gypsum Lime* **1985**, 198, 245.
- [14] S. I. Stupp, P. Braun, *Science* **1997**, 277, 1242.
- [15] H. Kolb, *Aufbereitungs-Technik* **2002**, 43, 38.
- [16] G. M. Fair, J. C. Geyer, D. A. Okun, *Elements of water supply and wastewater disposal*, Wiley, New York, **1971**.
- [17] M. N. Elliot, *Desalination* **1970**, 8, 221.
- [18] M. N. Elliot, *Desalination* **1969**, 6, 87.
- [19] J. P. Ranck, *Desalination* **1969**, 6, 75.
- [20] M. G. Taylor, K. Simkiss, G. N. Greaves, M. Okazaki, S. Mann, *Proc. R. Soc. Lond. B* **1993**, 252, 75.

8. Literaturverzeichnis

- [21] H. A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [22] Bannwarth, Kremer, Schulz, *Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**.
- [23] D. J. Nelson, T. C. Rains, J. A. Norris, *Science* **1966**, *152*, 1368.
- [24] K. Thorn, R. M. Cerrato, M. L. Rivers, *Biol. Bull.* **1995**, *188*, 57.
- [25] J. Aizenberg, M. Ilan, S. Weiner, L. Addadi, *Connect. Tissue Res.* **1996**, *34*, 225.
- [26] P. W. Ledger, W. C. Jones, *Cell. Tiss. Res.* **1977**, *181*, 553.
- [27] W. C. Jones, D. A. Jenkins, *Calcif. Tiss. Res.* **1970**, *4*, 314.
- [28] W. C. Jones, *Quart. J. Micr. Sci.* **1955**, *96*, 129.
- [29] V. von Ebner, *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **1887**, *95*, 55.
- [30] I. M. Weiss, N. Tuross, L. Addadi, S. Weiner, *J. Exp. Zool.* **2002**, *293*, 478.
- [31] K. Bandel, *Skeletal biomineralization: patterns, processes and evolutionary trends*, Kluwer Academic Publishers, New York, **1990**.
- [32] N. Watabe, *The mollusca*, Academic Press, **1988**.
- [33] J. R. Ware, S. V. Smith, M. L. Reaka-Kudla, *Coral Reefs* **1991**, *11*, 127.
- [34] S. Sen, J. F. Stebbins, N. G. Hemming, B. Ghosh, *American Mineralogist* **1994**, *79*, 819.
- [35] H. Kawahata, A. Suzuki, K. Goto, *Coral Reefs* **1997**, *16*, 261.
- [36] Y. Kano, *La Mer* **1990**, *65*, 1.
- [37] A. L. Boettcher, P. J. Wyllie, *J. Geol.* **1968**, *76*, 314.
- [38] J. C. Jamieson, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1385.
- [39] W. Johannes, D. Puhan, *Contr. Mineral. and Petrol.* **1971**, *31*, 28.
- [40] R. C. Newton, J. R. Goldsmith, J. V. Smith, *Contr. Mineral. and Petrol.* **1969**, *22*, 335.
- [41] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **1996**, *271*, 67.

8. Literaturverzeichnis

- [42] K. W. W. Wong, B. J. Brisdon, B. R. Heywood, A. G. W. Hodson, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1387.
- [43] M. Sedlak, H. Cölfen, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 587.
- [44] K. Kaluzynski, J. Pretula, G. Lapienis, M. Basko, Z. Bartczak, A. Dworak, *J. Polym. Sci.* **2001**, *39*, 955.
- [45] H. Cölfen, L. M. Qi, *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **2001**, *117*, 200.
- [46] A. M. Belcher, X. H. Wu, R. J. Christensen, P. K. Hansma, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Nature* **1996**, *381*, 56.
- [47] W. Jia, X. Chen, H. Lu, P. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3423.
- [48] A. Berman, D. J. Ahn, A. Lio, M. Salmeron, A. Reichert, D. Charych, *Science* **1995**, *269*, 515.
- [49] A. Becker, W. Becker, J. C. Marxen, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *626*, 2305.
- [50] H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir* **1998**, *14*, 582.
- [51] J. L. Wray, F. Daniel, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2031.
- [52] M. M. Reddy, G. H. Nancollas, *J. Cryst. Growth* **1976**, *35*, 33.
- [53] G. H. Nancollas, K. Sawada, *J. Petrol. Technol.* **1982**, *34*, 645.
- [54] A. Kato, K. Jonosono, S. Nagashima, *Gypsum Lime* **1993**, *245*, 40.
- [55] K. Ukai, K. Toyokura, *Kagaku Kougaku Ronbunshu* **1997**, *23*, 707.
- [56] C. F. Tai, F. B. Chen, *AIChE J.* **1998**, *44*, 1790.
- [57] T. Yamaguchi, K. Murakawa, *Zairyo* **1981**, *30*, 856.
- [58] Y. Kitano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *35*, 1973.
- [59] J. W. Murray, *J. Geol.* **1954**, *62*, 481.
- [60] W. Kleber, H. J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Technik GmbH Berlin, **1998**.
- [61] K.-T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Harri Deutsch, Thun - Frankfurt/Main, **1988**.
- [62] G. Tamman, *Kristallisieren und schmelzen*, Joh. Ambrosius Barth, Leipzig, **1903**.

8. Literaturverzeichnis

- [63] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **1926**, 119, 277.
- [64] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1910**, 33, 1275.
- [65] J. Frenkel, *J. Phys. (Acad. Sci. U.S.S.R.)* **1945**, 9, 392.
- [66] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. Royal Soc. A* **1951**, 243, 299.
- [67] M. Epple, *Biomaterialien und Biomineralisation*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [68] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [69] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendungen*, MacGraw-Hill, London, **1991**.
- [70] D. Krug, *Untersuchungsmethoden in der Chemie - Einführung in die moderne Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**.
- [71] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**.
- [72] H. K. Cammenga, M. Epple, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1171.
- [73] T. Loerting, M. H. Moore, R. K. Khanna, *Spectrochim. Acta Part A* **1991**, 47, 255.
- [74] W. Dreybrodt, Springer-Verlag, Berlin, **1988**.
- [75] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [76] M. Luckas, J. Krissmann, *Thermodynamik der Elektrolytlösungen*, Springer-Verlag, Berlin, **2001**.
- [77] S. Matthes, *Mineralogie*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [78] F. Krauss, W. Schriever, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1929**, 259.
- [79] R. Brooks, L. M. Clark, E. F. Thurston, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1950**, 243, 145.
- [80] R. van Tassel, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1962**, 319, 107.
- [81] D. Kralj, L. Brecevic, *Colloids Surf. A* **1995**, 96, 287.
- [82] M. M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, S. Joiret, G. Maurin, P. Rousseau, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, 33, 10.

8. Literaturverzeichnis

- [83] D. G. Sapozhnikov, A. I. Zvetkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1959**, 124, 402.
- [84] E. I. Semenov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1964**, 9, 88.
- [85] P. Stoffers, R. Fischbeck, *Sedimentology* **1974**, 21, 163.
- [86] W. E. Krumbein, *Sedimentology* **1975**, 22, 631.
- [87] K. Dahl, B. Buchardt, *J. Sediment. Res.* **2006**, 76, 460.
- [88] H. Catherine, W. Skinner, G. W. Osbaldiston, A. N. Wilner, *Am. Mineral.* **1977**, 62, 273.
- [89] D. Carlström, *Biol. Bull.* **1963**, 125, 441.
- [90] H. Pauly, *Arctic* **1963**, 16, 263.
- [91] E. Suess, G. Wefer, C. A. Ungerer, P. J. Müller, K. F. Hesse, W. Balzer, *Science* **1982**, 216, 1128.
- [92] T. Ito, *Geochem J.* **1998**, 32, 267.
- [93] T. C. Council, P. C. Bennet, *Geology* **1993**, 21, 971.
- [94] J. L. Bischoff, S. Stine, R. J. Rosenbauer, J. A. Fitzpatrick, T. W. Stafford, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57, 3855.
- [95] J. Pelouze, *Chem. Rev.* **1865**, 60, 429.
- [96] J. A. O. Bütschli, *Untersuchungen über organische Kalkgebilde*, Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Berlin, **1908**.
- [97] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 959.
- [98] J. Aizenberg, D. A. Muller, J. L. Grazul, D. R. Hamann, *Science* **2003**, 299.
- [99] L. Brecevic, A. E. Nielsen, *J. Cryst. Growth* **1989**, 98, 504.
- [100] C. Günther, A. Becker, G. Wolf, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2005**, 631, 2830.
- [101] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, 22, 289.
- [102] R. S. K. Lam, J. M. Charnock, A. Lennie, F. C. Meldrum, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, 9, 1226.

- [103] K. Sawada, *Pure Appl. Chem* **1997**, 69, 921.
- [104] H. Yamada, N. Hara, *Gypsum Lime* **1985**, 203, 25.
- [105] J. Aizenberg, L. Addadi, S. Weiner, G. Lambert, *Adv. Mater.* **1996**, 8.
- [106] E. Beniash, J. Aizenberg, L. Addadi, S. Weiner, *Proc. R. Soc. Lond. B* **1997**, 264, 461.
- [107] A. Becker, U. Bismayer, M. Epple, H. Fabritius, B. Hasse, J. Shi, A. Ziegler, *Dalton Trans.* **2003**, 551.
- [108] Y. Levi-Kalisman, S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, I. Sagi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3977.
- [109] Y. Levi-Kalisman, S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, I. Sagi, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 43.
- [110] B. Hasse, H. Ehrenberger, J. C. Marxen, W. Becker, M. Epple, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3679.
- [111] F. Neues, H. Ziegler, M. Epple, *Cryst. Eng. Comm* **2007**, 9, 1245.
- [112] S. Raz, O. Testeniere, A. Hecker, S. Weiner, G. Luquet, *Biol. Bull.* **2002**, 203, 269.
- [113] S. Raz, P. C. Hamilton, F. H. Wilt, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 480.
- [114] S. Weiner, I. Sagi, L. Addadi, *Science* **2005**, 309, 1027.
- [115] J. C. Marxen, W. Becker, D. Finke, B. Hasse, M. Epple, *J. Moll. Stud.* **2003**, 69, 113.
- [116] R. Wartchow, *Z. Kristallogr.* **1989**, 300.
- [117] B. Dickens, J. S. Boewen, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1971**, A 75, 27.
- [118] D. Jarosch, G. Heger, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1986**, 35, 127.
- [119] S. R. Kamhi, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 770.
- [120] H. Effenberger, *Monatsh. Chem.* **1981**, 112, 899.
- [121] K. F. Hesse, H. Kueppers, E. Suess, *Z. Kristallogr.* **1983**, 163, 227.
- [122] A. A. Andersen, L. Brecevic, *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 1018.
- [123] J. Y. Gal, J. C. Bollinger, H. Tolosa, N. Gache, *Talanta* **1996**, 43, 1497.

- [124] G. Wolf, E. Königsberger, H. G. Schmidt, L. C. Königsberger, H. Gamsjäger, *Therm. Anal. Cal.* **2000**, *60*, 463.
- [125] G. Wolf, C. Günther, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *65*, 687.
- [126] M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 996.
- [127] E. Loste, R. M. Wilson, R. Seshadri, F. C. Meldrum, *J. Cryst. Growth* **2003**, *254*, 206.
- [128] S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 38.
- [129] Y. Kitano, K. Park, D. W. Hood, *J. Geophys. Res.* **1962**, *67*, 4873.
- [130] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, *An introduction to the rock forming minerals*, Longman Group Limited, London, **1980**.
- [131] F. Boßelmann, Dissertation, (Universität Duisburg-Essen), **2007**.
- [132] K. Suito, J. Namba, T. Horikawa, Y. Taniguchi, N. Sakurai, M. Kobayashi, A. Onodera, O. Shimomura, T. Kikegawa, *Am. Mineral.* **2001**, *86*, 997.
- [133] S. A. T. Redfern, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **2001**, *41*, 289.
- [134] Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **2004**, *306*, 1161.
- [135] W. L. Bragg, *Atomic structures of minerals*, Cornell University Press, **1937**.
- [136] J. Johnston, H. E. Merwin, E. D. Williamson, *Am. J. Sci.* **1916**, *41*, 473.
- [137] G.-T. Zhou, Y.-F. Zheng, *N. Jb. Miner. Abh.* **2001**, *176*, 323.
- [138] H. G. F. Winkler, *The genesis of metamorphic rocks*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1967**.
- [139] F. J. Turner, *Metamorphic petrology*, McGraw Hill Book Co., New York, **1968**.
- [140] F. W. Tegethoff, *Calciumcarbonat - Von der Kreidezeit ins 21. Jahrhundert*, Birkhäuser, **2001**.
- [141] X. Mao, M. Fahey, *Geotechnique* **1999**, *49*, 15.

8. Literaturverzeichnis

- [142] K. Takahashi, H. Yamamoto, A. Onoda, M. Doi, T. Inaba, M. Chiba, A. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2004**, 996.
- [143] N. Nassif, N. Pinna, N. Gehrke, M. Antonietti, C. Jäger, H. Cölfen, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 12653.
- [144] C. Jäger, H. Cölfen, *Cryst. Eng. Comm* **2007**, *9*, 1237.
- [145] L. L. Y. Chang, R. A. Howie, J. Zussman, *Rock-forming Minerals V*, The Geological Soc., London, **1998**.
- [146] S. Ohde, Y. Kitano, *Geochem. J.* **1984**, *18*, 143.
- [147] J. D. Taylor, W. J. Kennedy, A. Hall, *Bull. Br. Mus. (Nat. Hist.) Zool.* **1969**, *3*, 1.
- [148] N. Watabe, *Science* **1956**, *124*, 630.
- [149] C. Perrin, *Bull. Soc. Geol. Fr.* **2004**, *175*, 95.
- [150] S. Sen, J. F. Stebbins, N. G. Hemming, B. Ghosh, *Am. Mineral.* **1994**, *79*, 819.
- [151] A. A. Finch, N. Allison, S. R. Sutton, M. Newville, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *67*, 1197.
- [152] A. G. Turnbull, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1973**, *37*, 1593.
- [153] J. N. Albright, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 620.
- [154] S. R. Kamhi, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 770.
- [155] F. Heide, *Centralblatt f. Mineral.*, **1924**, 641.
- [156] D. Kralj, L. Brecevic, J. Kontrec, *J. Cryst. Growth* **1997**, *177*, 248.
- [157] H. Wei, Q. Shen, Y. Zhao, D. J. Wang, D. F. Xu, *J. Cryst. Growth* **2003**, *250*, 516.
- [158] A. Katsifaras, N. Spanos, *J. Cryst. Growth* **1999**, *204*, 183.
- [159] F. Manoli, E. Dalas, *J. Cryst. Growth* **2000**, *218*, 359.
- [160] G. M. Friedman, D. J. Schultz, *Miner. Mag.* **1994**, *58*, 401.
- [161] C. C. R. Fong, *Geol. Soc. Am.* **1981**, *N. East. Section*, 132.
- [162] R. W. Gauldie, S. K. Sharma, E. Volk, *Comp. Biochem. Physiol.* **1997**, *118A*, 753.

- [163] L. B. Gower, D. J. Odom, *J. Cryst. Growth* **2000**, *210*, 719.
- [164] J. J. J. M. Donners, B. R. Heywood, E. W. Meijer, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2561.
- [165] J. J. J. M. Donners, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9700.
- [166] E. Dimasi, V. M. Patel, M. Sivakumar, M. J. Olszta, Y. P. Yang, L. B. Gower, *Langmuir* **2002**, *18*, 8902.
- [167] E. Loste, F. C. Meldrum, *Chem. Commun.* **2001**, 901.
- [168] M. Li, B. Lebeau, S. Mann, *S. Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2032.
- [169] M. Li, S. Mann, *S. Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 773.
- [170] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem* **1897**, *22*, 289.
- [171] Y. Nakahara, T. Tazawa, K. Miyata, *K. Nippon Kagaku Kaishi* **1976**, *5*.
- [172] X. Xu, J. T. Han, D. H. Kim, K. Cho, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2764.
- [173] T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 2757.
- [174] W. L. de Keyser, L. Degueldre, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1950**, *59*, 40.
- [175] J. H. Kim, J. W. Ahn, H. S. Park, C. H. Park, *Geosystem Eng.* **2004**, *7*, 95.
- [176] A. E. Nielsen, J. M. Toft, *J. Cryst. Growth* **1984**, *67*, 278.
- [177] H. J. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1964**, *121*, 220.
- [178] E. Dalas, P. G. Koutsoukos, *Geothermics* **1989**, *18*, 83.
- [179] Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 4663.
- [180] F. Lippmann, *Sedimentary Carbonate Minerals*, Springer-Verlag, Berlin, **1973**.
- [181] F. T. Mackenzie, W. D. Bischoff, F. C. Bishop, M. Loijens, J. Schoonmaker, R. Wollast, *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, Mineralogical Society of America, Washington D. C., **1983**.
- [182] R. A. Berner, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1975**, *39*, 489.

- [183] L. Fernandez-Diaz, A. Putnis, M. Prieto, C. V. Putnis, *J. Sediment Res.* **1996**, *66*, 482.
- [184] G. Falini, M. Gazzano, A. Ripamonti, *Chem. Commun.* **1996**, *9*, 1037.
- [185] H. Nebel, M. Neumann, C. Mayer, M. Epple, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7874.
- [186] H. W. Papenguth, R. J. Kirkpatrick, B. Montez, P. A. Sandberg, *Am. Mineral.* **1989**, *74*, 1152.
- [187] G. Falini, M. Gazzano, A. Ripamonti, *J. Cryst. Growth* **1994**, *137*, 577.
- [188] K. I. Parsiegla, J. L. Katz, *J. Cryst. Growth* **2000**, *213*, 368.
- [189] S. L. Tracy, D. A. Williams, H. M. Jennings, *J. Cryst. Growth* **1998**, *193*, 382.
- [190] M. Vucak, J. Peric, M. N. Pons, S. Chanel, *Powder Technol.* **1999**, *101*, 1.
- [191] M. Kitamura, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 318.
- [192] H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2.
- [193] H. Tang, Y. Jaguo, H. L. Dickon, *Cryst. Res. Technol.* **2007**, *42*, 856.
- [194] T. Wang, M. Antonietti, H. Cölfen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5722.
- [195] S. Thachepan, M. Li, S. A. Davis, S. Mann, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3557.
- [196] L. Qi, J. Li, J. Ma, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 300.
- [197] J. Rudloff, M. Antonietti, H. Cölfen, J. Pretula, K. Kaluzynski, Penczek, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 627.
- [198] A. W. Xu, Q. Yu, W. F. Dong, M. Antonietti, H. Cölfen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2217.
- [199] H. Wei, N. Ma, B. Song, S. Yin, Z. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5628.
- [200] S. Sindhu, S. Jegadesan, R. A. E. Leong, S. Valiyaveetil, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1537.
- [201] J. Rudloff, H. Cölfen, *Langmuir* **2003**, *20*, 991.
- [202] T. Wang, H. Cölfen, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 3246.
- [203] S.-H. Yu, H. Cölfen, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7396.

- [204] N. Nassif, N. Gehrke, N. Pinna, N. Shirshova, K. Tauer, M. Antonietti, H. Cölfen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6004.
- [205] Y.-X. Gao, S.-H. Yu, H. Cong, J. Jiang, A. W. Xu, W. F. Dong, H. Cölfen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6432.
- [206] F. Bodenau, P. Deniard, *Chemosphere* **2002**, *51*, 335.
- [207] H. U. Dahme, M. J. Setzer, *CDCh-Monographie*, 27.
- [208] Q. Shen, L. Wang, Y. Huang, J. Sun, H. Wang, Y. Zhou, D. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23148.
- [209] H. Cölfen, L. M. Qi, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 106.
- [210] G. C. Williams, *J. linn. Soc., Zool* **1995**, *113*, 93.
- [211] G. C. Williams, *Proc. Calif. Acad. Sci.* **1999**, *51*, 19.
- [212] K. J. Krieger, *Fish. Bull.* **1993**, *91*, 87.
- [213] M. T. Wilson, A. H. Andrews, A. L. Brown, E. E. Cordes, *Hydrobiologia* **2002**, *471*, 133.
- [214] C. Birkeland, *Ecol. Monogr.* **1974**, *44*, 211.
- [215] J. Kastendiek, *Biol. Bull.* **1976**, *151*, 518.
- [216] J. F. Flores, San Francisco State University (San Francisco), **1999**.
- [217] www.merck-chemicals.com, **2008**.
- [218] B. B. Doyle, E. R. Blout, *Biopolymers* **1975**, *14*, 937.
- [219] J. R. Goldsmith, D. L. Graf, *Am. Mineral.* **1958**, *43*, 84.
- [220] C. Niyibizi, P. P. Fietzek, M. van der Rest, *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 14170.
- [221] S. Ayad, R. P. Boot-Hanford, M. J. Humphries, K. E. Kadler, C. A. Shuttleworth, *The Extracellular Matrix*, Academic Press, London, **1998**.
- [222] S. Franc, P. W. Ledger, R. Garrone, *J. Morphol.* **1985**, *184*, 75.
- [223] D. Felsenberg, *Pharm. Unserer Zeit* **2001**, *30*, 488.
- [224] M. C. Kirby, R. M. Aspden, D. W. L. Hukins, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 929.
- [225] K. M. Towe, K. Rützler, *Science* **1968**, *162*, 268.

- [226] R. A. Nicolaus, *Chemistry of Natural Products*, Hermann, Paris, **1968**.
- [227] J. E. N. Veron, *Corals of Australia and the Indo-Pacific*, Angus & Robertson Publishers, Honolulu, **1986**.
- [228] D. J. Barnes, B. E. Chalker, *Coral Reefs*. **1990**, 109.
- [229] S. A. Wainwright, *Quart. J. Micr. Sci.* **1963**, 104, 169.
- [230] T. F. Goreau, *Nature* **1956**, 188, 334.
- [231] K. Kim, W. M. Goldberg, G. T. Taylor, *Biol. Bull.* **1992**, 182, 195.
- [232] Y. Isa, M. Okazaki, *Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol.* **1987**, 87, 507.
- [233] N. Watabe, K. M. Wilbur, *Nature* **1960**, 188, 334.
- [234] J.-P. Cuif, P. Gautret, F. Marin, *Mechanisms and Phylogeny of Mineralization in Biological Systems*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1991**.
- [235] I. S. Johnston, *Scanning Electron Microsc.* **1979**, 2, 421.
- [236] R. A. Nicolaus, M. Piatelli, E. Fattorusso, *Tetrahedron* **1964**, 20, 1163.
- [237] A. Pezzella, A. Napolitano, M. d'Ischia, G. Prota, *Tetrahedron* **1996**, 52, 7913.
- [238] A. Pezzella, M. d'Ischia, A. Napolitano, A. Palumbo, G. Prota, *Tetrahedron* **1997**, 53.
- [239] H. Knicker, G. Almendros, F. F. J. Gonzales-Vila, H. D. Lüdemann, F. F. Martin, *Biochem.* **1995**, 23, 1023.
- [240] B. Brahn, M. Schmidtman, *Virchows Arch.* **1922**, 239, 488.
- [241] S. Aime, M. Fasano, E. Terreno, C. J. Groombridge, *Pigm. Cell Res.* **1991**, 4, 216.
- [242] A. R. Katritzky, N. G. Akhmedov, S. N. Denisenko, O. V. Denisko, *Pigm. Cell Res.* **2002**, 15, 93.

9. Lebenslauf

Holger Nebel

Geburtstag: 16. Juni 1977

Geburtsort: Bochum

Familienstand: ledig

Ausbildung

- 10.2005 – 10.2008 Promotion in der Anorganischen Chemie der
Universität Duisburg-Essen
Abschluss: Doktor der Naturwissenschaften
- 10.2006 – 02.2007 Industriekooperation mit der Kronos Titan GmbH
- 10.1997 – 08.2005 Studium der Mineralogie an der Ruhr-Universität
Bochum
Hauptfach: Kristallographie
Nebenfächer: Petrologie, Werkstoffkunde
Abschluss: Diplom
Thema der Diplomarbeit: γ -Diffraktion an einer
superelastischen NiTi-Formgedächtnislegierung
 $\text{Ni}_{50,7}\text{Ti}_{49,3}$
- 07.2000 dreiwöchige Exkursion in Simbabwe, veranstaltet vom
Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum
- 10.1996 – 06.1997 Ableistung des Grundwehrdienstes in Daun
- 08.1987 – 06.1996 Hildegardis Gymnasium
Abschluss : Abitur
- 08.1983 – 06.1987 Grundschule am Weilenbrink

9.1 Publikationen

- 1) W.W. Schmahl, A. Baruj, J. Khalil-Allafi, H. Nebel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, 851, 545.
- 2) W.W. Schmahl, A. Baruj, J. Khalil-Allafi, H. Nebel, *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies* **2006**, 69.
- 3) R. Krone, P. van Treeck, H. Schumacher, H. Nebel, M. Epple, *Coral Reefs* **2006**, 25, 645.
- 4) M. Maas, H. Rehage, H. Nebel, M. Epple, *Colloid Polymer Sci.* **2007**, 285, 1301.
- 5) M. Maas, H. Rehage, H. Nebel, M. Epple, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **2008**, erschienen.
- 6) H. Nebel, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1439.
- 7) H. Nebel, M. Neumann, C. Mayer, M. Epple, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7874.
- 8) H. Nebel, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2008**, erschienen.

9.2 Konferenzbeiträge

- 1) H. Nebel, M. Epple,
Kristallisation von Calciumcarbonat
17. Ulm-Freiburger Kalorimetrietage, Freiberg
- 2) H. Nebel, M. Epple,
Crystallisation of phase-pure anhydrous calcium carbonate polymorphs with a modular crystallization reactor
European Geosciences Union General Assembly 2008, Wien

10. Danksagung

Diese Dissertation wäre ohne Hilfe und Unterstützung von verschiedenen Personen nicht möglich gewesen. Deshalb gilt mein Dank folgenden Personen:

Herrn Prof. Dr. Matthias Epple für die Möglichkeit, bei ihm promovieren zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. Christian Mayer für die Übernahme des Koreferats und für eine vorbildlich verlaufene Kooperation im Festkörper-NMR-Projekt.

Herrn Prof. i. R. Dr. Helmut Schuhmacher für eine vorbildlich verlaufene Kooperation im Korallen-Projekt.

Herrn Dr. Hermann Ehrlich für eine vorbildlich verlaufene Kooperation im Seefeder-Projekt.

Herrn Dr. Wolfgang Meyer-Zaika für sein Engagement, immerwährende Unterstützung bei meinem Forschungsthema und für viele nette Gespräche beim Kaffee.

Herrn Manfred Zähres für die zügig und optimal durchgeführten Messungen am Festkörper-NMR.

Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann für die durchgeführten Messungen und für eine verständliche Diskussion der NMR-Ergebnisse

Herrn Dipl.-Ing. Smail Boukercha für die hervorragenden Bilder am ESEM und für nette Gespräche.

10. Danksagung

Herrn Jörg Holger Ibsch für eine angenehme Zusammenarbeit am Röntgenpulverdiffraktometer, die Durchführung der Messungen vieler Proben, seinen Rat bei der Auswertung und für die netten Gespräche.

Frau Ursula Giebel für die vielen Ratschläge und die zügig und optimal durchgeführten NMR- und ESEM-Messungen. Ihr Einsatz und Engagement suchen ihresgleichen. Außerdem auch vielen Dank für viele nette Gespräche, auch bei den AK-Abenden.

Frau Carola Fischer für den Bau vieler Geräte und Hilfe beim Aufbau meiner Kristallisationsanlagen.

Frau Barbara Nota für ihre stete Hilfe bei verwaltungstechnischen Fragen und für die netten Gespräche.

Frau Kerstin Brauner und Frau Veronika Hiltenkamp für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dipl.-Chem. Michael Maas und Prof. Dr. H. Rehage für eine vorbildlich verlaufene Kooperation und für die ein oder andere Publikation.

Herrn Hyun-Il Kim für seine Unterstützung innerhalb des Korallen-Projekts als studentische Hilfskraft.

Außerdem danken möchte ich den Doktoranden-Kollegen für einen angenehmen Alltag im Institut und für den ein oder anderen schönen Abend. Vor allem danken möchte ich Fabienne Boßelmann, Frank Neues, Markus Neumann, Janine Schwiertz, Stefanie Kittler, Manuel Neumeier, Paulina Kaempfe, Henning Urch und Thorsten Peitsch. Außerdem möchte ich auch den

10. Danksagung

Doktoranden der anderen Arbeitskreise der Anorganischen Chemie danken. Auch diese Doktoranden sorgten für interessante Diskussionen, angenehme Zusammenarbeit im Praktikum und für viele nette Gespräche.

Vor allem danken möchte ich meiner Familie und meiner Freundin Nina. Ohne meine Familie, die mich mein ganzes Leben lang auf jegliche Weise unterstützt hat, wären das Studium und die Promotion gar nicht möglich gewesen. Meiner Freundin möchte ich vor allem danken für ihr Verständnis, ihre Geduld und vor allem für ihre Unterstützung.

Kurz danken möchte ich der Firma Sony für ein funktionierendes Notebook, welches mir erlaubt hat, diese Dissertation zu verfassen. Leider musste ich nach diversen Reparaturen und Rückgaben von Konkurrenz-Notebooks feststellen, dass dies anscheinend nicht selbstverständlich ist.

Alle Personen, die hier ungenannt bleiben, bitte ich um Nachsicht. Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

11. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Kontrollierte Fällung von CaCO_3 in einem modular aufgebauten
Kristallisationsreaktor“**

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

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

Essen, im September 2008

Holger Nebel

12. Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ACC	Amorphes Calciumcarbonat
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESEM	<i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IR	Infrarotspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PEO	Polyethylenoxid
PMMA	Polymethymethacrylat
PSS	Polystyrensulphonat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie