

# **Strukturaufklärung von phosphatbindenden Eisenoxid-Nanoteilchen**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
Matthias Basters

Saarbrücken  
2014

Datum des Kolloquiums: 10.09.2014  
Dekan: Prof. Dr. V. Helms  
Vorsitzender: Prof. Dr. G. Kickelbick  
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hegetschweiler  
Prof. Dr. G. Jung  
akademischer Mitarbeiter: Dr. P. Wenderoth

---

Danksagung

I want to thank you. We both know why.

---

# Inhaltsverzeichnis

1. Abstract.....	1
2. Zusammenfassung.....	1
3. Einleitung.....	2
3.1. Eisen in der Pharmazie.....	2
3.2. Eisenmangel und Anämie.....	2
3.3. Dialyse und Hyperphosphatämie.....	3
3.4. Nanopartikel.....	5
3.5. Auflösekinetik.....	7
3.6. Komplexbildung.....	11
3.7. Eisenverbindungen.....	13
4. Zielsetzung.....	18
5. Auflösekinetik.....	19
5.1. Bau der Analyseapparatur.....	19
5.2. Kommerziell erhältliches System.....	24
5.3. Vorbemerkungen.....	26
5.4. Fehlerbetrachtung.....	27
6. Eisenoxide und -oxidhydroxide.....	30
6.1. Goethit.....	30
6.2. Akaganeit.....	32
6.3. Lepidokrozit.....	36
6.4. Hämatit.....	38
6.5. Magnetit.....	40
6.6. Eisenoxalat.....	43
6.7. Ferrihydrit.....	44
6.8. Unbekannte Testsubstanz.....	46
7. Diskussion.....	59
7.1. Vergleich der Ergebnisse.....	59
7.2. Resultat.....	64
8. Experimenteller Teil.....	68
8.1. Synthese von Goethit ( $\alpha$ -FeOOH).....	68
8.2. Synthese von Akaganeit ( $\beta$ -FeOOH).....	68

---

8.3. Synthese von Lepidokrozit ( $\gamma$ -FeOOH).....	69
8.4. Synthese von Hämatit ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	69
8.5. Synthese von Magnetit (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	69
8.6. Auflöserversuche .....	70
9. Geräte, Chemikalien und Software.....	72
10. Anhang.....	75
10.1. REM/FIB.....	75
10.2. TEM.....	76
10.3. EDX.....	76
10.4. XRD.....	77
10.5. Photos.....	78
11. Literaturverzeichnis.....	79



## 1. Abstract

A difficult to characterize product was analyzed with various advanced methods. The substance contains iron oxide particles on the nano scale with a so far undefined structure. The compound was examined by x-ray diffraction, electron microscopy and dissolution kinetics. All of them gave ferrihydrite as the most probable structure. Beside the common analysis methods the dissolution behavior was chosen because it can be used without further preparation of the substance. To compare with other structures, all easy available iron oxides and hydroxides were synthesized. Theory and experiment showed that only ferrihydrite can react like the unknown particles.

## 2. Zusammenfassung

Es ist gelungen ein zunächst schwer zu charakterisierendes Präparat mittels fortschrittlicher Methoden zu untersuchen. Die Verbindung enthält Eisenpartikel mit einer bisher nicht zu bestimmenden Struktur bei einer Größe im Nanometer Bereich. Röntgendiffraktometrie, Elektronenmikroskopie und Auflöseversuche wurden zur Charakterisierung benutzt. Alle drei Methoden weisen auf das gleiche Resultat hin. Es liegt damit nahe, dass die Spezies in der Eisen vorliegt, Ferrihydrit ist. Neben den gängigen Analyseverfahren wurde die Auflösekinetik hinzugezogen, da sie eine direkte Analyse aus der Ursubstanz zulässt. Alle einfach zugänglichen Eisenoxide und -oxidhydroxide wurden hergestellt, charakterisiert und mit der unbekannt Probe verglichen. Aufgrund theoretischer Betrachtungen und vorliegender Experimente kann nur Ferrihydrit das gezeigte Verhalten erklären.

## **3. Einleitung**

### **3.1. Eisen in der Pharmazie**

Eines der vielseitigsten Elemente des Periodensystems ist Eisen. In allen Bereichen, nicht nur der Wissenschaft, kann es in der ein oder anderen Form genutzt werden. Grundsätzlich kann Eisen in mehreren Darreichungsformen verabreicht werden. Je nach Verwendung bietet es sich an Eisen als Salz, in Komplexen, in gelöster Form oder als unlösliches Oxid einzusetzen.

Doch es existieren auch Einschränkungen. Bei allen pharmazeutischen Produkten muss darauf geachtet werden kein zweiwertiges Eisen in den Körper einzubringen. Dieses würde zu einer toxischen Reaktion, dem oxidativen Stress, in den Zellen führen. Um die Mächtigkeit von Eisen, die in seiner Flexibilität liegt, zu erläutern, gleichzeitig aber die Risiken zu diskutieren, sollen im Folgenden zwei sehr verschiedene Anwendungen von Eisen näher betrachtet werden.

### **3.2. Eisenmangel und Anämie**

Der Eisenmangel ist von der Anämie dahingehend zu unterscheiden, dass ein einfacher Mangel an Eisen meist durch eine Unterversorgung ausgelöst wird. Der Körper hat also keine initiale Krankheit die den Eisenmangel verursacht. Bei einer Anämie hingegen ist der Körper selbst nicht in der Lage die Eisenkonzentration im Körper aufrecht zu erhalten. Daraus resultieren ebenfalls Symptome des Eisenmangels, Ursache und Behandlung weichen jedoch ab.

Um die generellen Symptome des Eisenmangels zu bekämpfen liegt es nahe dem Körper, ungeachtet der Ursache, Eisen in erhöhter Konzentration anzubieten. Dies allein ist bereits eine ausreichende Behandlung eines einfachen Eisenmangels und kann oft durch eine ausgewogenere Ernährung gelöst werden. Für Fälle in denen dies nicht ausreicht, wurde der Eisennagel-Apfel eingeführt. Es werden herkömmliche Eisennägel in einen Apfel geschlagen. Die Säuren der Frucht lösen Eisen in geringer Menge aus den Nägeln heraus und machen es so beim Verzehr des Apfels für den Körper als Eisenmalat zugänglich. Einer der großen Nachteile hierbei ist, dass der ganze Prozess wenig quantifiziert ist. Es ist meist nicht bekannt aus welchen anderen Elementen der besagte Nagel besteht, wie lange er der Apfelsäure

ausgesetzt sein muss oder wie der Säuregehalt des Apfels ist, um nur wenige zu nennen. Eine genauere Verabreichungsmethode war damit nötig.

Zunächst wurden Eisen II Produkte gewählt, da diese leichter Löslich sind. Dies ist eine sinnvolle Überlegung, da nur gelöste Eisenionen in die Blutbahn aufgenommen werden können. Auch wurde die Meinung vertreten, dass jegliches Eisen-II-salze beim Auflösen in der Magensäure ohnehin zu Eisen III oxidiert werde. Wie sich herausgestellt hat, ist der Anteil an  $\text{Fe}^{2+}$  jedoch groß genug um zu den unerwünschten, toxischen Nebenwirkungen zu führen. Jedoch wurden ohne Alternative die Gefahren dem therapeutischen Nutzen untergeordnet.

In den 1980er Jahren wurden neue Produkte entwickelt um Eisenmangel zu bekämpfen. Der Wechsel zu ungiftigen Eisen III Präparaten erfolgte nach der Erforschung von Eisen-Hydroxid-Dextrin Komplexen<sup>[1]</sup>. Es wurde nachgewiesen, dass sich der Eisenhaushalt auf ähnliche Weise verändert, wenn frühere  $\text{Fe}^{2+}$  Präparate mit dem Komplex verglichen werden<sup>[2]</sup>. Jedoch ist dies nur in kranken Probanden beobachtet worden. In gesunden Personen blieb die Gabe des Komplexes hingegen nahezu ohne Auswirkung. Dies ist als weiterer Vorteil des  $\text{Fe}^{3+}$  Präparates zu werten, da die Gefahr einer Überkonzentration an Eisen beim Erreichen eines gesunden Wertes reduziert wird.

Bei diesem Krankheitsbild soll Eisen in der Blutbahn wirken. Damit ist der Einsatz als Komplex sinnvoll, da ein freies Eisen III Ion in wässriger Lösung stets der Gefahr ausgesetzt ist ein schwerlösliches Oxid oder Oxidhydroxid zu bilden. Im Gegensatz dazu gibt es auch Präparate bei denen eine Auflösung gänzlich ungewollt ist. Solch ein Fall tritt bei Produkten für Dialysepatienten auf.

### **3.3. Dialyse und Hyperphosphatämie**

Erkrankungen der Niere, die von einer leichten Nieren Insuffizienz bis zu deren völligem Versagen führen, können seit langem mit Hilfe der Dialyse<sup>[3]</sup> behandelt werden. Damit kann das Leben des Patienten gerettet werden. Der anschließende Verlauf der Behandlung birgt jedoch weitere Komplikationen.

Die Dialyse ermöglicht das Abtrennen vieler Schadstoffe aus dem Blut. Substanzen die fester Bestandteil des Blutes sind und in der Niere nur reguliert, aber nicht völlig abgetrennt werden, sind für die Dialyse nicht zugänglich. Für diese Stoffe ist es auf diesem Weg nicht möglich eine Überkonzentration im Blut wieder abzubauen.

Phosphat ist einer dieser Stoffe. Phosphat ist essentiell für den menschlichen Körper. Im Blut dient es als pH-Puffer, die Apatitstruktur der Knochen wird mit Phosphat gebildet und letztlich ist auch der Energielieferant ATP von Phosphat abhängig.

Zum großen Nachteil der Patienten ist Phosphat in nahezu allen Lebensmitteln vorhanden. Das Umstellen der Ernährung ist damit dringend notwendig, jedoch als alleiniges Mittel nicht ausreichend. Der tägliche Bedarf an Phosphat, und damit das Maximum für einen Dialysepatienten, liegt bei lediglich 800 mg/d<sup>[4]</sup>. Eine gesunde Person nimmt bei herkömmlicher Ernährung bereits ~1500 mg Phosphat pro Tag zu sich. Selbst Mengen von 5000 mg wären für eine gesunde Niere kein Problem. Somit ist eine Hyperphosphatämie, also eine Überkonzentration an Phosphat, bei einem gesunden Menschen nahezu ausgeschlossen, bei einem Dialysepatienten hingegen fast unausweichlich.

Die normale Nierenfunktion besteht aus zwei Stufen. Zunächst werden bedeutend mehr Wasser und Inhaltsstoffe aus dem Blut gefiltert als notwendig. Es entstehen etwa 180 l Primärharn pro Tag. Danach werden sowohl ein großer Teil des gerade abgetrennten Wassers also auch der benötigten Mineralien dem Blut wieder zugeführt (Reabsorption). Nur schädliche und überschüssige Stoffe werden ausgeschieden.

Bei einer Hyperphosphatämie<sup>[5]</sup> versucht der Körper zunächst mit dem in der Nebenschilddrüse gebildeten Parathormon die Phosphatkonzentration zu senken. Dieses Hormon veranlasst die Niere zur Verminderung der Reabsorption von Phosphat und somit einer erhöhten Ausscheidung. Weiterhin wird der Abbau von Calcium in den Knochen angeregt. Da die Niere jedoch bei einem Dialysepatienten nicht mehr funktionsfähig ist, verbleibt Phosphat in der Blutbahn, während die Calciumkonzentration steigt und letztlich Calciumphosphat in der Blutbahn ausfällt. Es kommt zum Verkalken der Blutgefäße, was zu lebensgefährlichen Embolien führen kann. Weiterhin wird die Struktur der Knochen immer weiter geschwächt und somit Osteoporose verursacht.

Um diesen Symptomen entgegenzuwirken muss bereits die Aufnahme von Phosphat verhindert werden. Bereits seit längerem sind Medikamente auf dem Markt, die die Phosphataufnahme im Magen reduzieren. Diese Produkte auf Aluminium oder Lanthan Basis machen sich die extrem niedrige Löslichkeit von  $\text{AlPO}_4$  sowie  $\text{LaPO}_4$  zu Nutze. Beides wird bereits im Magen als Feststoff ausgefällt und ist somit für die Aufnahme in den Blutkreislauf unzugänglich. Dieses Verfahren funktioniert, hat aber Nachteile. So ist Aluminium bekannt dafür in die Apatit-Struktur der Knochen eingebaut zu werden und dadurch Osteoporose<sup>[6]</sup> zu

fördern. Weiterhin sind Erkrankungen des Gehirns<sup>[6]</sup> durch Aluminium dokumentiert. Lanthan<sup>[7][8]</sup> hingegen ist für den täglichen Gebrauch in erheblichen Mengen auf Grund seiner Zugänglichkeit und damit seines Preises nicht geeignet. Letztlich sind für Lanthanprodukte noch keine Langzeitnebenwirkungen<sup>[9]</sup> am Menschen absehbar. Auch organische Makromoleküle kommen zur Anwendung, wie zB. Sevelamer<sup>[10][11][12]</sup>. Erbrechen, Übelkeit und Schmerzen im Oberbauch sind hierfür als sehr häufige Nebenwirkungen dokumentiert.

Andere Medikamente die ebenfalls bereits vor dem Einbringen des Phosphates wirken sind damit notwendig, um die Lebensqualität eines Dialysepatienten zu steigern. Calcium<sup>[13]</sup> ist ein naheliegender Kandidat der wie Al und La funktionieren würde, jedoch im Körper bereits in großen Mengen vorhanden ist und damit keine unmittelbare Giftwirkung haben sollte. Auch dies ist in erster Instanz zielführend, die Folgen sind jedoch genauso unerwünscht wie bei den gängigen Produkten. Durch die Einbringung von  $\text{Ca}^{2+}$  in die Blutlaufbahn entstehen die gleichen Auswirkungen wie bei einer unbehandelten Hyperphosphatämie, lediglich in geringerem Ausmaß. Die Calcium Regulation des Körpers würde über Calcitriol erfolgen, welches in den Nieren gebildet wird. Somit ist auch diese Regulation für einen Patienten mit Nierenschaden unzugänglich.

Neuste Forschungen sehen Eisenverbindungen<sup>[14][15]</sup> als vielversprechende Alternative. Hierbei dient nicht die schlechte Löslichkeit als Antrieb für die Reaktion, sondern die Adsorption von Phosphat an eisenhaltigen Partikeln. Durch die hohe Affinität des Phosphates zu Eisen sowie gleichzeitig einer festen Struktur, in die Eisen eingebaut ist, wird die Anlagerung des Phosphats an die Oberfläche der Eisenpartikel möglich. In diesem Verfahren ist die Oberfläche der entscheidende Faktor. Abhängig von der Oberfläche kann mehr oder weniger viel Phosphat adsorbiert werden. Da Eisen immer noch als Feststoff in einer Verbindung vorliegen muss, ist die größtmögliche Oberfläche durch Nanopartikel zu erreichen.

### **3.4. Nanopartikel**

Seit einigen Jahren sind Nanopartikel<sup>[16]</sup> aus der Industrie und Forschung nicht mehr wegzudenken. Als Bindeglied zwischen atomarer und makroskopischer Ebene vereinigen sie oft die Eigenschaften<sup>[17]</sup> aus beiden Welten. Jedoch muss dies in gewissen Fällen auch durch die entsprechenden Nachteile erkauft werden. Darüber hinaus zeigen neuste Forschungen auch gänzlich neue Phänomene.

Viele Methoden zur Charakterisierung auf der atomaren Ebene finden oft in Lösung statt.

Nanopartikel mögen zwar suspendiert werden, „gelöst“ sind sie jedoch nicht. Somit fallen Analysemethoden wie ionensensitive Elektroden<sup>[18]</sup> oder komplexometrische Methoden<sup>[19]</sup> weg. Weiterhin ist eine Strukturaufklärung mit Analysen von einzelnen gelösten Atomen völlig ausgeschlossen.

Die Röntgendiffraktometrie (XRD)<sup>[20]</sup> ist das gängige Mittel zur Charakterisierung von kristallinen Substanzen. Da aber eine Kristallstruktur erst durch die wiederholte Anordnung der Atome aufgebaut wird und ein Nanopartikel nur sehr wenige Atome beinhaltet, werden diese Messungen zusehends schwerer zu interpretieren, je kleiner die Partikel werden. Dies ist leicht an der Bragg Gleichung zu erkennen. Da

$$n \lambda = 2 d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

mit der Wellenlänge  $\lambda$ , dem Winkel  $\theta$  und dem Netzebenenabstand  $d$  die konstruktive Interferenz beschreibt, gilt für alle anderen Winkel destruktive Interferenz. Das bedeutet, in einem normalen Kristall, in dem es genügend viele Gitterebenen gibt, wird es immer zu einer Auslöschung kommen, sollte der Winkel nicht genau die konstruktive Interferenz treffen. Für Nanomaterialien ist die Anzahl der Gitterebenen sehr limitiert und damit ist eine Auslöschung für nicht-Braggwinkel nicht mehr zwingend. So werden auch Winkel die nahe des eigentlichen Reflexes liegen erfasst und das Signal wird breit. Da sich die Intensität des Reflexes nicht ändern kann (Fläche unter dem Reflex), muss die Höhe des Signals abnehmen und damit wird der Reflex immer schwerer vom Untergrund zu unterscheiden, je kleiner die Partikel werden.

Die Transmission Elektronen Mikroskopie (TEM)<sup>[21]</sup> ist ein sehr gutes Mittel um Nanopartikel zu untersuchen. Sie lässt sowohl die genaue Größe direkt sichtbar werden, als auch die Struktur durch Beugungsbilder erahnen. Hierbei gilt die gleiche Einschränkung wie bei der Röntgenbeugung, da auch hier das Gitter erst als Zusammenspiel vieler Atome aufgebaut wird. Eine Elementaranalyse in einem TEM gibt weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung der Verbindung.

Eine Elementaranalyse mittels TEM ist mit der Röntgenfluoreszenz Analyse (RFA)<sup>[22]</sup> direkt zu vergleichen. Da der Elektronenstrahl, der hierbei zur Anregung benutzt wird, jedoch genauer fokussiert werden kann als der Röntgenstrahl einer RFA, sind die Ergebnisse für kleinere Flächen gültig. Bei sehr inhomogenen Materialien kann solch eine Analyse nicht zur Charakterisierung der gesamten Probe herangezogen werden. Ist hingegen nur ein sehr kleiner Bereich für die Analyse interessant, ist die energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX)

einer RFA Messung vorzuziehen.

Neben manchen Eigenschaften die Nanopartikel von ihren makroskopischen Verwandten übernehmen, zeigen sich auch gänzlich andere Phänomene. So können zB. Oberflächenspannung, Farbe und magnetische Eigenschaften völlig von bekanntem Verhalten abweichen. Zum Beispiel tritt der sogenannte Superparamagnetismus<sup>[23][24]</sup> bei Nanopartikeln auf, die im makroskopischen eine ferromagnetische Struktur aufweisen. Sobald diese Struktur in Nanoteilchen auftritt, kann jedes Partikel als einzelner Elementarmagnet verstanden werden, welche sich zusammen wie ein Paramagnet verhalten.

Die erhöhte Oberflächenspannung ist der Grund für bereits sehr lange bekannte Phänomene. So ist die Ostwaldreifung stark mit der Oberflächenspannung verbunden<sup>[25]</sup>. Das Prinzip "Die Großen wachsen auf Kosten der Kleinen" hat seinen Ursprung darin, dass unterhalb der Kelvin-Korngrenze die Oberflächenspannung größer wird als die Gitterenergie des Teilchens. Im Gleichgewichtsprozess der Kristallisation in Lösung werden permanent einzelne Atome von den Partikeln gelöst und wieder angefügt. Bei sehr kleinen Partikeln führt dies sofort zu einer Zerstörung des gesamten Körpers, Größere bleiben hingegen intakt und können langsam durch die Konzentrationserhöhung der aufgelösten, kleinen Partikel wachsen. Um eine Probe mit Partikeln im Nanometerbereich herzustellen, müssen spezielle Bedingungen herrschen um genau diesen Prozess gering zu halten. Im umgekehrten Fall der Auflösung spielt die Kelvin-Korngrenze damit ebenfalls eine wichtige Rolle.

### 3.5. Auflösekinetik

Nachdem die Auflösung einer Substanz leicht zu beobachten ist, wurde dieses Phänomen bereits früh genutzt und beschrieben. Jedoch ist die Auflösung ein Prozess der von sehr vielen Faktoren abhängt und somit nur schwer in Formeln zu fassen ist. Erstmals 1897 gelang es Noyes und Whitney<sup>[26]</sup> eine allgemeine Formel aufzustellen. Einen Zusammenhang mit der Oberfläche eines Partikels konnten Hixon und Crowell mit dem cube root law<sup>[27]</sup> (Formel 2) 1931 zufriedenstellend beschreiben. Hierbei wurde eine Naphtalinkugel<sup>[28]</sup> in Alkohol aufgelöst, die über die Messdauer lediglich die Größe, aber nicht ihre sphärische Form verändert hat.

$$K_1 t = \frac{V}{a^2} \left[ \sqrt{3} \cdot \tan^{-1} \left( \frac{2\sqrt{3}a(b-x)}{3a^2 + (2b-a)(2x-a)} \right) + 1.1513 \cdot \log \left( \frac{(a+b)^2(a^2-ax+x^2)}{(a+x)^2(a^2-ab+b^2)} \right) \right] \quad (2)$$

Hierbei sind  $a$  und  $b$  Konstanten die sich auf die Rahmenbedingungen beziehen mit  $a = (w_s - w_0)^{1/3}$  und  $b = w_0^{1/3}$ .  $x$  beinhaltet die zu messende Variable mit  $x = w^{1/3}$ .  $w$  gibt das Gewicht an, wobei  $w_s$  das Gewicht das zur Sättigung notwendig wäre beschreibt,  $w_0$  das Gewicht welches der Körper zu Beginn hat und  $w$  das aktuelle Gewicht zum Zeitpunkt  $t$ .  $V$  gibt das Volumen des Mediums an,  $t$  ist die vergangene Zeit und  $K_1$  die zu bestimmende Konstante.

Zunächst wurde angenommen, dass das cube root law bereits bei einer Änderung der Form bzw. bei einer Vervielfältigung der untersuchten Teilchen versagen würde. Um die bekannten Probleme zu kompensieren wurden in den folgenden Jahren weitere Berechnungsmodelle entwickelt.

Niebergall und Goyan<sup>[29][30]</sup> erweiterten 1963 das cube root law, um es auf monodisperse Pulver anwenden zu können. Da solch ein Pulver jedoch nur in der Theorie existieren kann, waren weitere Anpassungen nötig. Mit dem von Carstensen und Musa<sup>[31]</sup> sowie Brooke<sup>[32]</sup> vorgeschlagenen Modell ist es möglich ein Pulver, dessen Bestandteile eine gewisse Größenvarianz aufweisen, zu untersuchen. Für Teilchengrößen die einer log-normal Verteilung entsprechen, sollen die folgenden Gleichungen gelten:

$$w_0^{1/3} - w^{1/3} = \frac{100 \cdot D \cdot C_s \cdot t}{\sigma^{1.05} \cdot \mu \cdot \rho} \quad \text{und} \quad (3)$$

$$w_0^{1/3} - w^{1/3} = \frac{0.834 \cdot D \cdot C_s \cdot t}{\sigma^{0.025} \cdot \mu \cdot \rho} \quad (4)$$

wobei  $D$  die Diffusion beschreibt,  $C_s$  die Konzentration die zur Sättigung notwendig ist,  $w_0$  ist das Gewicht am Anfang und  $w$  das Gewicht zum betrachteten Zeitpunkt,  $\rho$  die Dichte des Materials. Über  $\mu$  und  $\sigma$  wird die log-normal Verteilung charakterisiert, wobei  $\mu$  der Mittelwert der Partikelgrößen ist und  $\sigma$  die Standardabweichung. Die gesamte Auflösekurve wird in dieser Theorie in zwei Abschnitte gegliedert. Der erste Teil wird durch Formel 3 beschrieben und bezieht sich auf das Verhalten der Mischung solange sich noch keines der betrachteten Teilchen vollständig aufgelöst hat, die log-normal Verteilung sich also lediglich verschoben ( $\mu$  wird kleiner), aber nicht im Verhältnis verändert hat ( $\sigma$  bleibt gleich). Nach der kritischen Zeit beginnen die kleinsten Partikel vollständig zu zerfallen. Ab jetzt muss Formel 4 angewendet werden. Unter der Annahme, dass lediglich sehr kleine Nanopartikel in einer Probe vorliegen, muss davon ausgegangen werden, dass Formel 4 für die gesamte Auflösekinetik heranzuziehen ist. Es liegt ein Verhalten vor bei welchem sofort die Verminderung der Teilchenanzahl betrachtet wird.

Anderberg und Nyström<sup>[33]</sup> zeigten 1990, dass die Erweiterung aus Formel 3 und 4 nicht notwendig sind. Sie folgern dies aus der Tatsache, dass das cube root law mit allen untersuchten Proben übereinstimmt und diese zwangsläufig polydispers sind. Weiterhin wird dieses Phänomen damit erklärt, dass die Annahme von Carstensen und Musa bezüglich der gleichen Auflösengeschwindigkeit kleiner und großer Partikel falsch ist. Es sei vielmehr so, dass sich kleine Partikel schneller auflösen (was mit der Oberflächenspannung übereinstimmt) und sich damit eine Log-normal Verteilung permanent selbst reguliert.

Auch die Morphologie der Kristalle konnte in weiteren Forschungen als Formfaktor einbezogen werden. Dali und Carstensen<sup>[34]</sup> erkannten 1996 für nadelförmige Teilchen ein abweichendes Verhalten und passten hierfür ihr Berechnungsmodell an.

Auch die Kristallstruktur der Stoffe hat Einfluss auf das Auflöseverhalten. So sind innerhalb der Verbindung FeOOH unter anderem eine  $\alpha$ -Variante (Goethit) und eine  $\beta$ -Variante (Akaganeit) bekannt. In vergleichbaren Messungen zeigt sich, dass Goethit sehr langsam und Akaganeit sehr schnell aufgelöst wird.

Auf atomarer Ebene gibt es mehrere Wege<sup>[35]</sup> wie eine Auflösung ablaufen und erklärt werden kann.

1) Solvatation

Lediglich das Umschließen der Atome durch das Auflösemedium trägt zur Lösung bei. Die Polarität ist damit der einzige Faktor der die Auflösung vorantreibt.

2) Säure

Der Säurecharakter des Mediums trägt maßgeblich zur Auflösung bei. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass die  $H^+$ -Ionen der Lösung die Anionen des Feststoffes protonieren und so in eine gelöste Form überführen. Sobald ein Kation nur noch eine schwache Bindung zum Untergrund hat, wird auch dieses in Lösung gehen.

3) Komplexe

In diesem Fall ist der erste Schritt der Angriff eines Liganden auf das Kation des Feststoffes. Der Ligand bildet mit dem Kation einen stabilen Komplex, so dass auch bei normalerweise geringer Löslichkeit die Reaktion in Richtung des gelösten Stoffes verschoben wird.

### 4) Reduktion

Die Reduktion setzt nicht wie die vorherigen Mechanismen auf das Überwinden der geringen Löslichkeit, sondern destabilisiert das Gitter des Feststoffes durch ein Ungleichgewicht der internen Ladung. Zum Einen muss die Ladung durch das Abtrennen von Gegenionen angeglichen werden, zum Anderen ist die Größe des neu gebildeten Ions nicht ideal für die besetzte Position und destabilisiert somit auch das nahe umgebende Gitter.

Da alle Eisenoxide und -oxidhydroxide in Wasser schwer löslich sind, fällt die passive Auflösung durch Solvatation nicht ins Gewicht. Vergleiche<sup>[35]</sup> der aufgeführten Mechanismen zeigen, dass die Auflösung ausschließlich durch den Säurecharakter eines Mediums sehr langsam verläuft. Schneller ist hingegen die komplexinduzierte Auflösung. Da jedoch die meisten Liganden anstatt des Metallatoms auch Protonen aufnehmen könnten, tritt bei vielen eine Konkurrenz zwischen Auflösung und Protonierung auf. Damit ist eine Kombination der beiden Methoden zwar möglich, kann aber nicht durch kontinuierliches Absenken des pH beliebig verbessert werden. Es zeigte sich, dass es einen gewissen pH Bereich gibt in dem beide Mechanismen auftreten und damit die Auflösungsgeschwindigkeit erhöht werden kann. Weiterhin kann es bei der Zugabe eines Liganden auch zu einer Passivierung der Oberfläche kommen, wodurch die Auflösung gehemmt wird. Der Ligand koordiniert an der Oberfläche ohne eine Auflösung zu erzwingen und erschwert damit andere Angriffe.

Verglichen mit der Reduktion ist selbst die kombinierte Kraft von Säure und Komplexbildung noch als langsam zu bezeichnen.

Grundsätzlich haben alle Formeln und Theorien zur Auflösung gemeinsam, dass die Probenmenge die zur Sättigung notwendig ist, eine entscheidende Rolle spielt. Da diese direkt vom eingesetzten Volumen des Auflösemediums abhängt, liegt es nahe eine Analysemethode zu nutzen bei der das Volumen über die gesamte Messzeit konstant bleibt. Doch nicht für jeden Stoff sind solche Messungen möglich. So musste Gröbli<sup>[36]</sup> 1985 bei seinen Auflöseseexperimenten mit Eisenoxiden noch die Atomabsorption Spektroskopie (AAS) bemühen, um den Eisengehalt bestimmen zu können. Da hierfür Proben entnommen werden müssen und somit das Volumen geändert wird, müssen Näherungen gemacht werden um eine auswertbare Funktion zu erhalten. Das insgesamt entnommene Volumen darf im Vergleich zum eingesetzten Volumen nur gering sein. Natürlich ist das entnommene Volumen abhängig

von der Anzahl der Messpunkte und der Detektionsgrenze der Methode. Die Reaktionsführung muss eventuell für jede Probe neu angepasst werden. Gerade bei sehr schnellen Kinetiken kann dies zum Nachteil werden. Ist die Auflösung so schnell, dass die Durchmischung im Gefäß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird, kann eine Probennahme nur sehr verzerrte Ergebnisse liefern.

Bei sehr langsamen Kinetiken besteht hingegen die Gefahr, zu wenig Medium zu haben, da entsprechend mehr Messpunkte aufgenommen werden müssen.

Grundsätzlich ist also eine Messmethode, die überhaupt kein Medium verbraucht, vorzuziehen. Eine Messmethode die dies erlaubt ist z.B. die UV-Vis Spektroskopie. Bei der Auflösung von optisch aktiven Substanzen kann über die Absorption ein direkter Zusammenhang mit der Konzentration ermittelt werden.

Für die hier durchzuführenden Analysen soll die Kombination von Komplexbildung und Säurecharakter genutzt werden. Zu diesem Zweck ist ein Ligand der sehr eisenaffin ist vorzuziehen. Um die Auflösung durch Absenken des pH Wertes zusätzlich beschleunigen zu können, sollte dieser Ligand auch in sauren Lösungen noch stabile Komplexe mit Eisen bilden. Letztlich wäre es von Vorteil, dass der ausgewählte Ligand mit Eisen

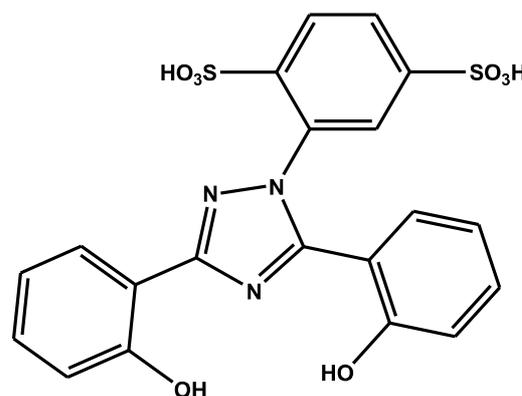


Abbildung 1: Strukturformel des Liganden DSA

stark farbige Komplexe bildet, um eine Detektion mittels UV-Vis Spektroskopie zu erleichtern bzw. überhaupt erst zu ermöglichen. Ein Ligand, der all diese Eigenschaften erfüllt ist 2-[3,5-bis(2-hydroxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-benzene-1,4-disulfon-säure<sup>[37]</sup> (DSA; Abbildung 1).

### 3.6. Komplexbildung

Der Ligand DSA wurde bereits ausführlich auf seine komplexbildenden Eigenschaften mit  $\text{Fe}^{3+}$  hin untersucht. Unter Berücksichtigung seiner pKs Werte und der vorliegenden Konzentrationen können Teilchenverteilungen simuliert werden (Abbildung 2).

Wie hieraus abzulesen ist, ist die Komplexbildung so stark, dass selbst im Sauren noch eine

hohe Tendenz zum Bilden eines Komplexes besteht. Der Bereich in dem sowohl Komplexbildung als auch Protonierung zum Auflöseverhalten beitragen, ist damit bis in einen niedrigen pH Bereich ausgedehnt.

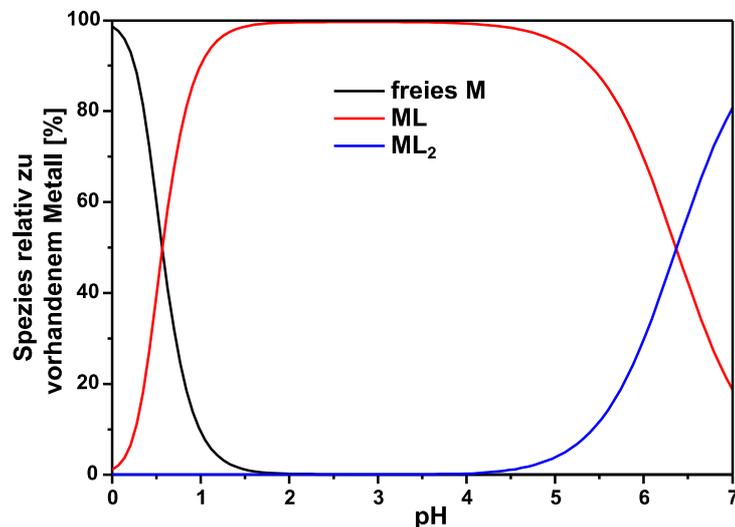


Abbildung 2: Teilchenverteilung einer Mischung von  $Fe^{3+}$  mit DSA im Verhältnis 1:2. Die Eisenkonzentration ist exemplarisch auf 0.1 mM festgelegt

Eine weitere Eigenschaft der Eisenkomplexe mit DSA ist deren Farbigkeit. Mit einem Extinktionskoeffizienten von 3393 l/mol·cm bei 514 nm ist der 1:1-Komplex sehr intensiv farbig und damit bereits bei geringen Konzentrationen durch UV-Vis Messungen zu detektieren. Dies ist ein großer Vorteil, da die Auswertung einer Auflösungskurve nur durchgeführt werden kann, wenn die Endkonzentration der Substanz weit unter ihrer Sättigungskonzentration liegt (das Medium durch die Messung nur unwesentlich beeinflusst wird). Weiterhin muss bei den schwerlöslichen Eisenoxiden und -oxidhydroxiden davon ausgegangen werden, dass nur geringe Mengen in Lösung gehen. Beide Effekte tragen dazu bei, dass in allen Messungen sehr geringe Konzentrationen gemessen werden müssen.

Ein weiteres Resultat der geringen Löslichkeit von Eisen-III-oxiden und -oxidhydroxiden in Wasser ist, dass die Sättigung nahezu ausschließlich von der Ligandkonzentration bestimmt wird. Im Vergleich zur Komplexbildungskonstante ist das Löslichkeitsprodukt aller eisenhaltigen Strukturen so gering, dass diese Näherung für alle getesteten Strukturen übernommen wird.

### 3.7. Eisenverbindungen

#### 3.7.1. Goethit

Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) ist der erste Vertreter der Eisenoxidhydroxide mit der Summenformel FeOOH. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, sind die Eisenatome in dieser Struktur in verzerrten Oktaederlücken angeordnet, die wiederum kantenverknüpft zu Bändern verbunden sind. Diese Bänder bilden Hohlräume aus, in die die Wasserstoffatome der Hydroxid Gruppe ragen. Somit bilden sich Tunnel, die auf eine nadelförmige Morphologie bei makroskopischen Kristallen schließen lässt.

Wie aus vorangegangenen Studien hervorgeht, ist die Auflösesehwindigkeit von Goethit sehr langsam<sup>[35]</sup>. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die Geschwindigkeit der Auflösung von dem Grad der Vernetzung der einzelnen Atome abhängt. Die von Goethit eingenommene Struktur ist als stabil zu bezeichnen, da jedes

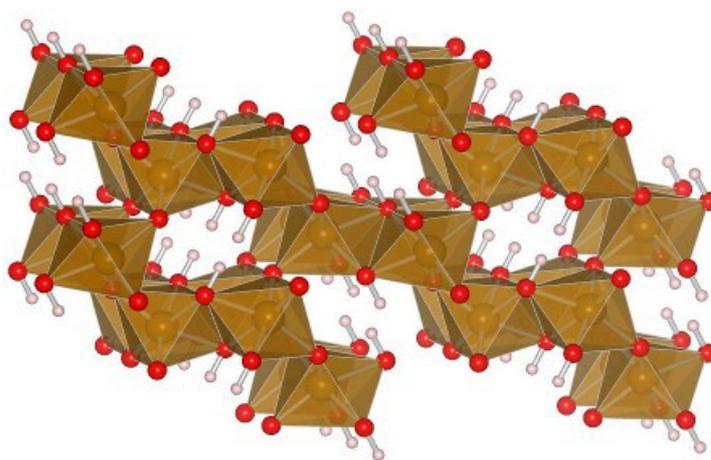


Abbildung 3: Struktur von Goethit ( $\alpha$ -FeOOH); braun: Eisen, rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff; Referenz aus ICSD 71808<sup>[38]</sup>

Oktaeder mit vier benachbarten Oktaedern kantenverknüpft und vier weiteren eckenverknüpft ist. Somit ist eine Verknüpfung in alle Raumrichtungen gegeben, was einen Angriff des Lösemittels erschwert.

Die Synthese von Goethit kann aus wässriger Lösung bei saurem pH erfolgen. Hierbei wird Eisen als  $\text{Fe}^{3+}$  eingesetzt. Die Edukte müssen so gewählt werden, dass kein Chlorid bei der Synthese vorhanden ist, da dies verstärkt zu Akaganeit führt.

#### 3.7.2. Akaganeit

Akaganeit ( $\beta$ -FeOOH) wird nur bei Anwesenheit eines Halogenids (nur  $\text{F}^-$  und  $\text{Cl}^-$ ) gebildet. Die in der Struktur (Abbildung 4) sichtbaren Chlorid Atome sind nicht nur eingelagert

sondern strukturerhaltend. Versuche dieses vollständig zu entfernen enden entweder in einer Umwandlung zu Goethit, oder in der Substitution der Chlorid Ionen durch Hydroxylionen.

Wie bei Goethit werden auch bei Akaganeit Oktaeder um die Eisenatome gebildet, die sich zu Bändern verbinden. Die Verknüpfung der Bänder ist jedoch unterschiedlich. So sind bei  $\beta$ -FeOOH die ausgeformten Tunnel weit größer. Analog zu Goethit lassen sich durch die Struktur Vorhersagen über die Morphologie treffen. Diese ist bei Akaganeit ebenfalls bevorzugt nadelförmig.

Die Auflösung von Akaganeit ist recht schnell, verglichen mit anderen Eisenspezies. Dies liegt an der geringen Dichte der Struktur.

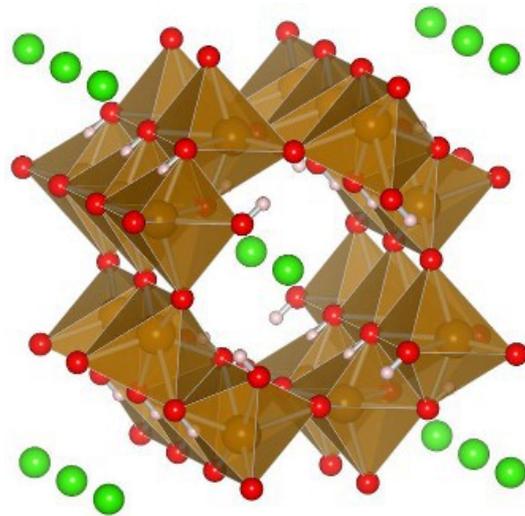


Abbildung 4: Struktur von Akaganeit ( $\beta$ -FeOOH); braun: Eisen, rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff, grün: Chlor; Referenz aus Pearson 310977<sup>[39]</sup>

### 3.7.3. Lepidokrozit

Die  $\gamma$ -Variante des FeOOH, Lepidokrozit (Abbildung 5), hat die oktaedrische Koordination von Sauerstoff um Eisen mit den beiden vorangegangenen Varianten gemeinsam. Jedoch bilden sich in dieser Form keine Bänder, sondern Flächen aus kantenverknüpften Oktaedern aus. Diese sind in Schichten übereinander gelagert und lediglich durch Wasserstoff Brücken untereinander verbunden. Somit kann die Bindung innerhalb der Schichten als stark, von Schicht zu Schicht jedoch als schwach eingestuft werden. Die bevorzugte Morphologie ist damit die Plättchenform.

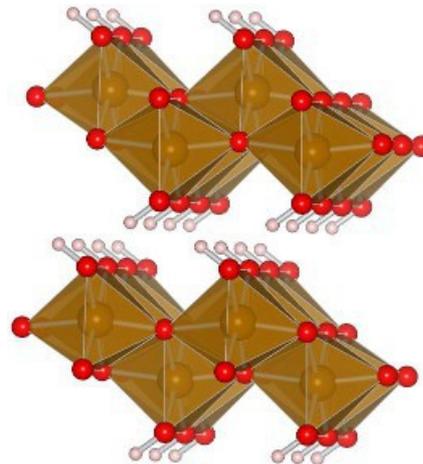


Abbildung 5: Struktur von Lepidokrochit ( $\gamma$ -FeOOH); braun: Eisen, rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff; Referenz aus Pearson 1122428<sup>[40]</sup>

Die Auflösung von Lepidokrochit verläuft schnell. Dies ist auf die geringe Bindungsstärke der

Schichten untereinander zurück zu führen.

Die Synthese von Lepidokrozit erfolgt über die Oxidation von grünem Rost. Dieser wird aus einer  $\text{Fe}^{2+}$ -haltigen Lösung gebildet. Durch das Erhöhen des pH-Wertes bis in den neutralen Bereich bei gleichzeitiger Oxidation an Luftsauerstoff erfolgt die Umwandlung.

#### 3.7.4. Hämatit

Hämatit ist die bekannteste Ausprägung mit der Summenformel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Seine Struktur (Abbildung 6) stark verknüpfter Oktaeder, die sowohl als flächen- als auch kantenverknüpft auftreten, weist auf ein Kristallwachstum in alle drei Raumrichtungen zu annähernd gleicher Geschwindigkeit hin. Die rhomboedrische Morphologie, welche von Hämatitkristallen eingenommen wird, belegt dies.

Durch die fehlende Vorzugsrichtung, die auf nicht vorhandene Schwachstellen im Gitter zurückzuführen ist, muss bei der Auflösung von Hämatit mit einer sehr langsamen Kinetik gerechnet werden. Dies stimmt mit den literaturbekannten Messungen überein.

Hämatit kann als thermisches Endprodukt in oxidierender Atmosphäre erhalten werden. Das Edukt kann hierbei nahezu jede Eisenoxid oder -oxidhydroxid Spezies sein.

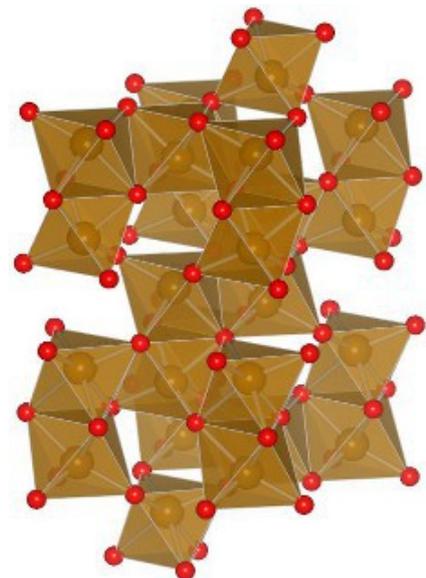


Abbildung 6: Struktur von Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); braun: Eisen, rot: Sauerstoff; Referenz von Pearson 1510218<sup>[41]</sup>

#### 3.7.5. Maghemit

Von der Summenformel ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) mit Hämatit verwandt, ist die Struktur von Maghemit jedoch direkt mit Magnetit zu vergleichen. Maghemit ist als Defektstruktur des Magnetit zu verstehen. Da die Struktur weitestgehend gleich bleibt, sich aber die Ladung der Ionen von Magnetit zu Maghemit ändert, muss die Ladung durch Sauerstoff-Fehlstellen ausgeglichen werden.

Dies gibt auch die Synthesemethode an. Aus Magnetit kann durch Oxidation Maghemit erhalten werden.

### 3.7.6. Magnetit

Die Spinellstruktur von Magnetit beinhaltet gemischtvalente Eisenionen. Sowohl  $\text{Fe}^{3+}$  als auch  $\text{Fe}^{2+}$  sind vorhanden. Hierbei handelt es sich um einen inversen Spinell bei dem die zweiwertigen Ionen nicht in den Tetraederlücken sitzen.

Aufgrund der Struktur muss für Magnetit von einer beschleunigten Auflösekinetik ausgegangen werden. Dies ist auf mehrere Fakten zurück zu führen. Zunächst sind in Magnetit die Tetraederlücken von  $\text{Fe}^{3+}$  besetzt. Diese werden leicht abstrahiert, da lediglich vier Gegenionen zum Erhalt der Struktur

beitragen. Des weiteren können  $\text{Fe}^{2+}$  die bereits gelöst sind zu einer Reduktion der ungelösten Ionen genutzt werden. So entsteht ein autokatalysierter Prozess, bei dem der sehr schnelle Mechanismus der reduktiven Auflösung dominiert.

Die Synthese<sup>[35]</sup> von Magnetit kann durch Reduktion von Hämatit als Festkörperreaktion erfolgen. Hierbei wird Hämatit in einer reduzierenden Atmosphäre von Wasserstoff und Argon erhitzt. Auch aus wässriger Lösung kann Magnetit erhalten werden. Dies erfolgt unter Schutzgas und mit Additiven, die eine Oxidation in großem Maße verhindern. Ausgegangen wird von  $\text{Fe}^{2+}$ . Bei erhöhter Temperatur und erhöhtem pH bildet sich bei Zugabe von  $\text{NO}_3^-$  Magnetit.

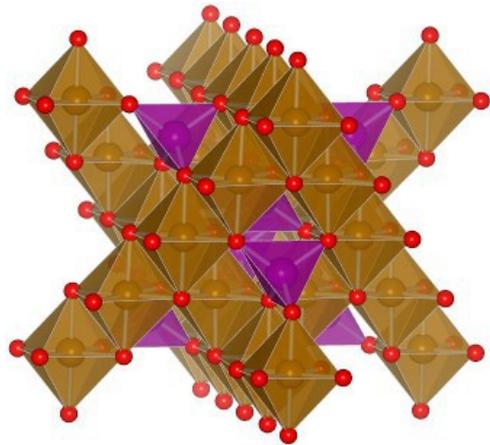


Abbildung 7: Struktur von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); braun/lila: Eisen, rot: Sauerstoff; Referenz von Pearson 1221365<sup>[42]</sup>

### 3.7.7. Wüstit

Hierbei handelt es sich um die sehr einfache Kochsalz Struktur. Eisen liegt ausschließlich als  $\text{Fe}^{2+}$  vor. Die Summenformel ist  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , wobei der nicht-stöchiometrische Faktor  $x$  aus einer teilweise erfolgten Oxidation zu  $\text{Fe}^{3+}$  resultiert.

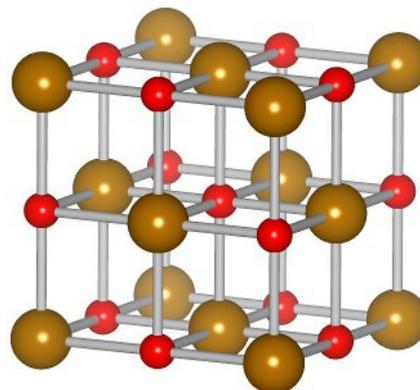


Abbildung 8: Struktur von Wüstit ( $\text{FeO}$ ); braun: Eisen, rot: Sauerstoff; Referenz: Fasiska (1967)<sup>[43]</sup>

### 3.7.8. Ferrihydrit

Eine amorphe Ausprägung der eisenhaltigen Oxidhydroxide ist Ferrihydrit. Man unterscheidet hierbei 2-Linien- und 6-Linien-Ferrihydrit. Diese Namensgebung ist lediglich auf die Anzahl der breiten Reflexe aus der Röntgenbeugung zurück zu führen. Aufgrund des amorphen Charakters von Ferrihydrit lässt sich keine Struktur angeben. Es wurde versucht die Kristallinität von Ferrihydrit durch Tempern zu erhöhen. Dabei ist stets eine Umwandlung in Hämatit, Goethit oder Lepidokrozit zu beobachten.

Da Amorphismus jedoch zwangsläufig mit einer ungeordneten Umgebung einhergeht, ist es naheliegend, dass die Auflösung von Ferrihydrit vergleichsweise schnell ablaufen wird. Es existieren nur wenige, statistisch verteilte Bindungen in der atomaren Struktur des Materials.

### 3.7.9. Eisenoxalat

Auch bei Eisenoxalat liegt Eisen als zweiwertiges Ion vor. Die Oxalatmoleküle sind äquatorial um die Eisenatome angeordnet und bilden somit Ketten aus. Diese Ketten sind über die axialen Wassermoleküle über Wasserstoff-Brücken verbunden.



Abbildung 9: Struktur von Eisenoxalat ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); braun: Eisen, rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff, schwarz: Kohlenstoff; (Bild aus eigener Messung)

## 4. Zielsetzung

Ein bisher unveröffentlichtes Präparat (im Folgenden als **P** bezeichnet) welches zur Phosphatbindung eingesetzt werden kann, arbeitet mit dem Prinzip der absorptionsfähigen Eisen Nanopartikel. Bisher ist es nicht gelungen diese Eisenspezies zu charakterisieren. Die gängigen Analysemethoden schlagen fehl, da **P** ein Komposit aus mehreren Stoffen ist. Die eisenhaltigen Partikel sind von einer Zucker und Stärke Matrix umgeben. Dadurch werden sowohl TEM als auch XRD Messungen nutzlos. Durch die Matrix können die Partikel nicht direkt im TEM gesehen werden. Da die Matrix amorph ist, die Partikel nanokristallin sind und die Röntgenfluoreszenz von Eisen erhöhtes Untergrundrauschen verursacht, sind XRD Messungen nicht auswertbar. Auch Mößbauer-Analysen lassen sich zunächst nicht eindeutig zuordnen<sup>[44]</sup>.

Um die Verbindung, in der Eisen vorliegt, herauszufinden werden mehrere Wege verfolgt. Zunächst sollen Wege gefunden werden, die herkömmlichen Analyseverfahren anwendbar zu machen. Hierzu ist das Abtrennen der Nanopartikel aus der störenden Matrix unerlässlich. Da jedoch damit gerechnet werden muss, dass bei einer Veränderung der Matrix auch die Partikel ihre Struktur ändern, muss mindestens ein Verfahren angewendet werden, welches direkt mit der Ursubstanz arbeitet. Auflöseexperimente sollen hierfür als Vergleich dienen. Die Auflösung erfolgt direkt aus der Substanz und wird die Struktur lediglich abbauen aber nicht verändern.

## 5. Auflösekinetik

### 5.1. Bau der Analyseapparatur

Um eine online Messung über mehrere Tage zu realisieren, ist eine hohe Automatisierung notwendig. Alle Verfahren, bei denen eine Probenahme notwendig ist (zB. AAS benutzt bei Gröbli<sup>[36]</sup>), sind hierfür ungeeignet. In dieser Arbeit soll darum die UV-Vis Spektroskopie als Analyseverfahren dienen. Heute erhältliche Software für UV-Vis Spektrometer beinhaltet ausreichende Optionen um sehr lange Messungen durchzuführen. Bei geeigneter Farbintensität ist die Detektion damit möglich.

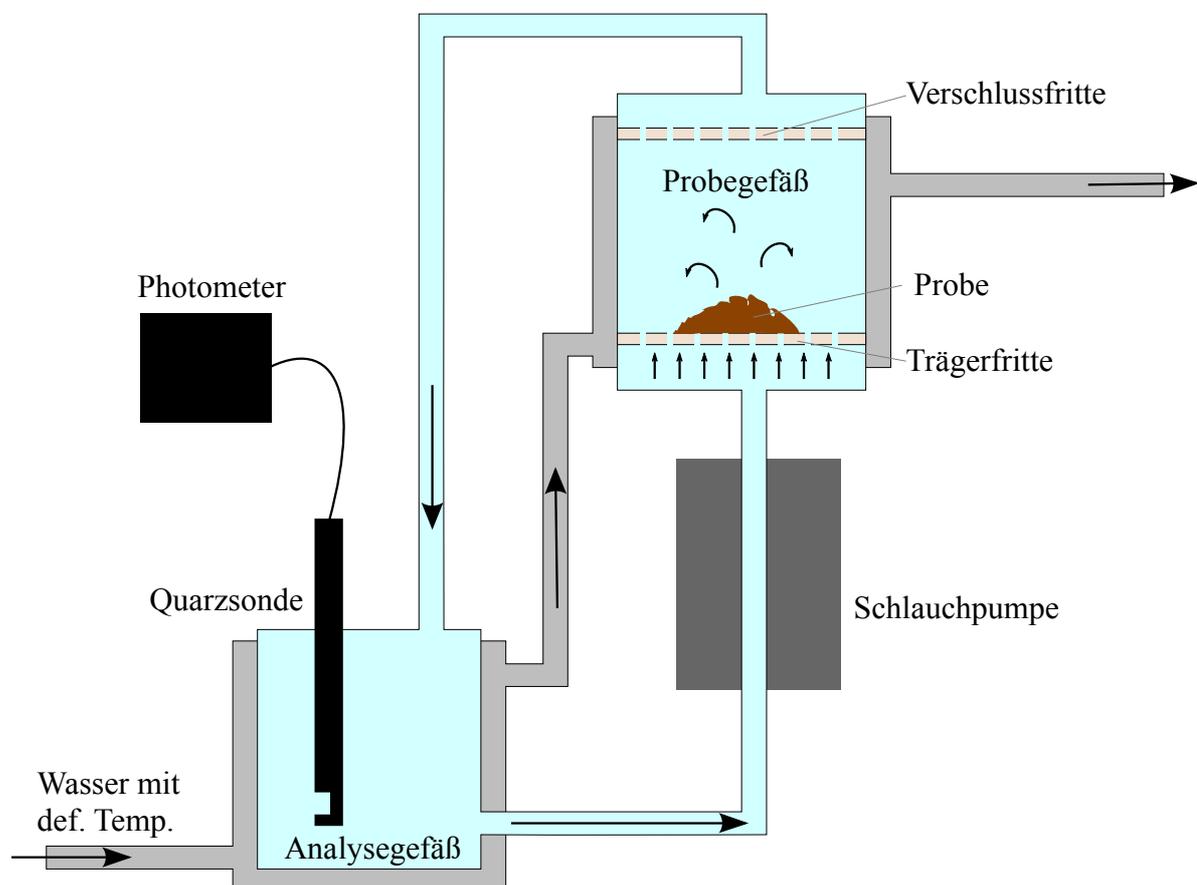
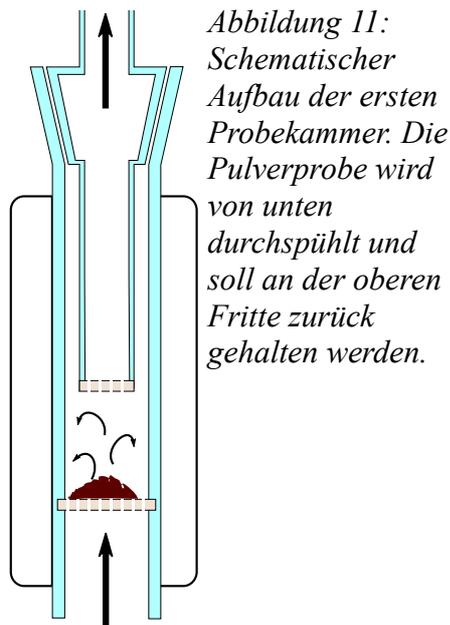


Abbildung 10: Erste Skizze einer Auflöseapparatur

Eine Apparatur, die die festen Partikel zurückhält und somit eine Messung durch eine klare Flüssigkeit zulässt, ist hingegen schwerer zu bauen. Die erste, hergestellte Apparatur ist in Abbildung 10 skizziert. Diese besteht aus zwei Gefäßen, die durch Schläuche miteinander verbunden sind. Eine Pumpe befördert das Medium durch das System.

Die Probekammer soll mehrere Eigenschaften haben. Zunächst muss eine gute, homogene Durchmischung gewährleistet sein. Ein langsamer, laminarer Strom der die feste Probe von unten nach oben umspült, ist hierfür am besten geeignet. Weiterhin ist die Temperatur ein entscheidender Faktor in der Auflösungskinetik. Aus diesem Grund ist das Gefäß doppelwandig und kann so von thermostatisiertem Wasser umspült werden. Letztlich müssen die festen Partikel in der Probekammer gehalten werden, um nicht in den Strahlengang des UV-Vis Gerätes zu gelangen. Aus diesem Grund ist eine verschließende Fritte eingebaut.



*Abbildung 11:  
Schematischer  
Aufbau der ersten  
Probekammer. Die  
Pulverprobe wird  
von unten  
durchspült und  
soll an der oberen  
Fritte zurück  
gehalten werden.*

*Abbildung 12: Photo  
der Glasapparatur  
a) äußere Hülle mit  
doppelter Wand;  
b) Kernstück mit  
Verschlussfritte*



Die benutzte Schlauchpumpe greift in das System nicht ein, da lediglich durch ein Zusammendrücken des Schlauchs ein Flüssigkeitstransport erzeugt wird. Dies ist wichtig, da zu keinem Zeitpunkt andere eisenhaltigen Teile als die Probe dem Medium ausgesetzt sein sollten.

Das Analysegefäß dient als Reservoir um ein ausreichend großes Volumen für eine Tauchsonde des UV-Vis Gerätes bereit zu stellen. Die Tauchsonde ist mit Quarzglas ummantelt und enthält keine frei zugänglichen Teile aus Eisen. Letztlich wird das Medium wieder in das Probegefäß zurückgeführt.

Die erste hierfür angefertigte Probekammer ist schematisch in Abbildung 11 dargestellt. Sie besteht aus zwei Teilen welche in Abbildung 12 einzeln gezeigt sind. Diese Apparatur zeigt bereits mit einfachen Testsubstanzen, dass sie nicht für die Auflösungskinetik von Nanopartikeln

geeignet ist. Alle verfügbaren Glasfritten sind zu grob in Bezug auf ihre Porengröße. Die Trägerfritte kann bei langsamer Fließgeschwindigkeit nicht verhindern, dass mikroskopische Teilchen gegen die Fließrichtung fallen, während auch die Verschlussfritte deren Durchtritt in Richtung Analysegefäß nicht verhindern kann.

Fazit: Um ein sicheres Abtrennen von Nanopartikeln zu gewährleisten, muss mindestens die Verschlussfritte durch einen anderen Filter ersetzt werden. Für die Nanometerskala sind lediglich Membranen geeignet.

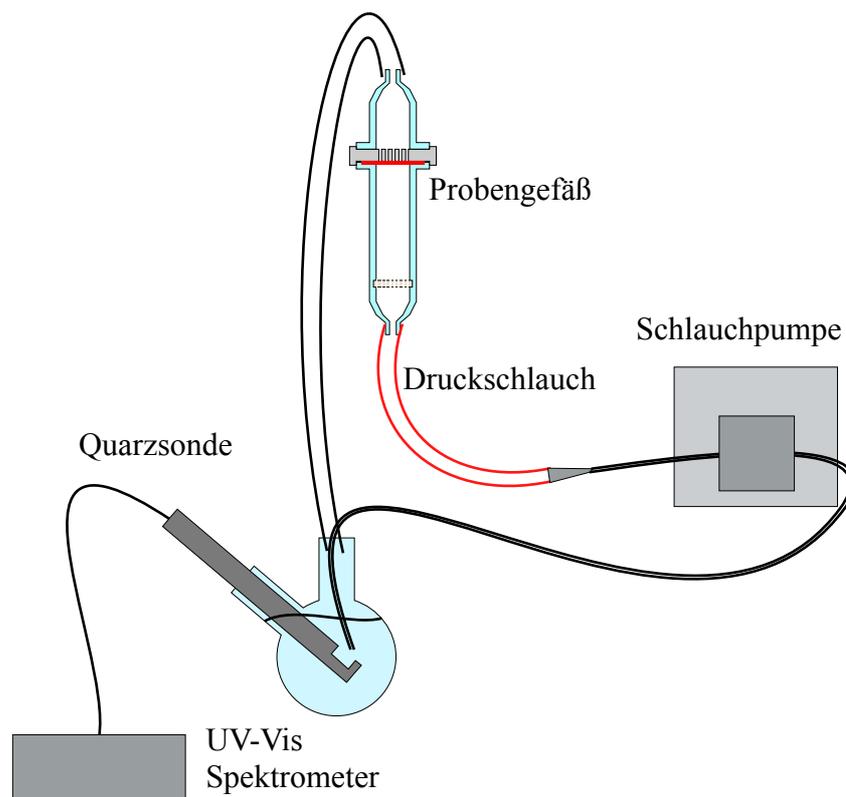
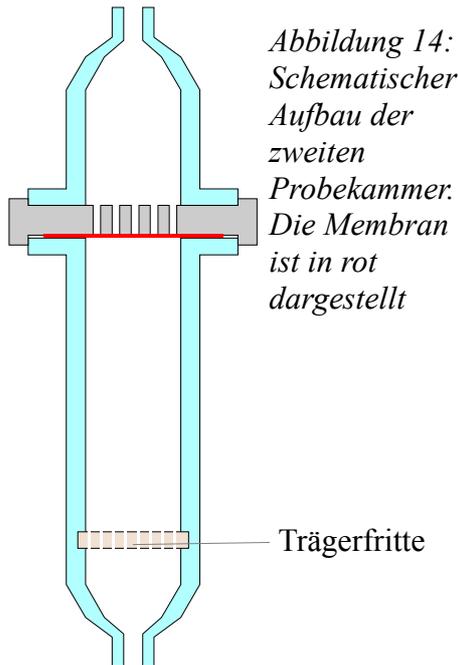


Abbildung 13: Schematischer Aufbau des gesamten Auflösesystems (Vergrößerung des Probengefäßes in Abbildung 14)

Die zweite Apparatur soll eine Vorrichtung enthalten die das Einspannen einer Membran ermöglicht. Aufgrund des erhöhten Drucks der durch die feinporige Membran aufgebaut wird, ist eine rückseitige Unterstützung der Membran notwendig. Die komplette Geräteanordnung ist in Abbildung 13 dargestellt. Abbildung 14 zeigt den schematischen Aufbau der neuen Probekammer, Abbildung 15 zeigt ein Photo der Glasteile der Probekammer.



Auch bei dieser Variante sind große Nachteile direkt sichtbar. Zunächst ist es mit diesem Aufbau nur schwer möglich eine konstante Temperatur zu gewährleisten. Das Anbringen einer zweiten Wand ist aus handwerklichen Gründen unmöglich. Somit bleibt nur das gesamte Gefäß in einem Thermostaten zu installieren. Versuche dies zu realisieren sind jedoch gescheitert. Hauptgrund ist die Notwendigkeit alle Geräte oft auseinander bauen zu müssen.

Das gravierendste Problem ist jedoch die Membran selbst. Ein normaler Papierfilter wird durch den Anpressdruck der umgebenden Glasgefäße nach außen hin abgedichtet. Die Membranfilter sind so feinporig und damit so stabil, dass keine weitere Kompression erreicht werden kann. Die gebaute Membrankammer ist damit unabhängig vom Anpressdruck undicht, da ein Flüssigkeitstransport (parallel zur Membranfläche; senkrecht zur Fließrichtung) innerhalb der Membran stattfindet. Grundsätzlich ist dieses Problem durch das Umschalten von Druck- auf Unterdrucktransport zu beheben. Die benutzte Pumpe kann dies jedoch nicht bewerkstelligen. Weiterhin würde die Leistung einer Pumpe stark abnehmen da stetig Luft durch die Membran in das System gezogen würde.

Durch eine weitere Modifikation der Membrankammer können die Auswirkungen des senkrechten Flüssigkeitstransports unterbunden werden. Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, wird die Membran von einem Ring (= Innenstück aus Abbildung 17 und 16) gehalten, der

selbst völlig innerhalb des Probenraumes liegt. So wird der Flüssigkeitstransport senkrecht zur Fließrichtung zwar nicht unterbunden, das so umgeleitete Volumen wird jedoch wieder in die Probekammer zurück geführt.

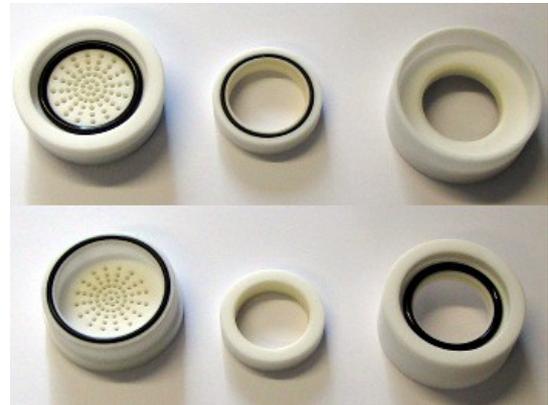
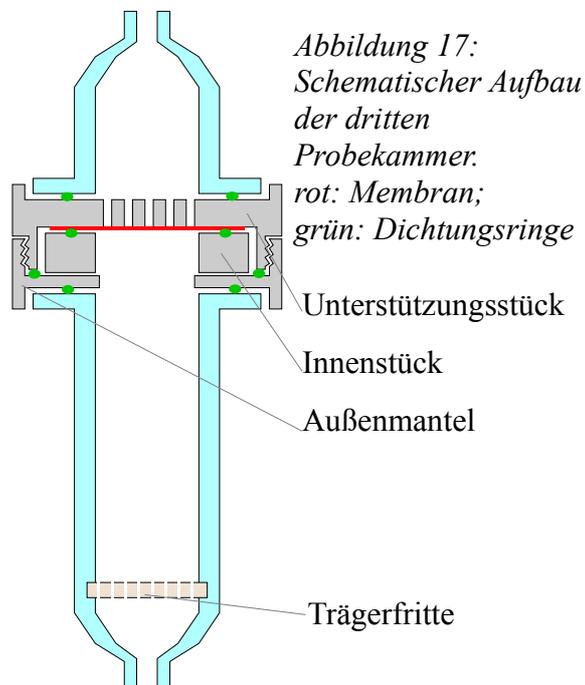
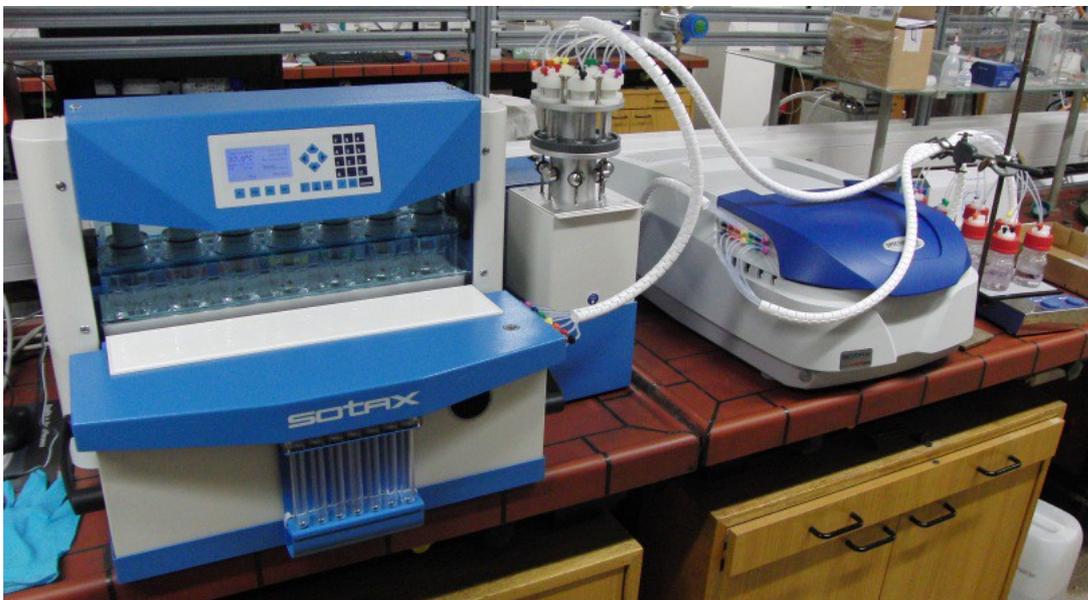


Abbildung 16: Bild der einzelnen Bestandteile der Membrankammer der dritten Probekammer. V.r.n.l. Unterstützungstück, Innenstück und Außenmantel. Es ist Vorder- und Rückseite gezeigt.

Nachdem diese Probekammer den ersten Anforderungen größtenteils entspricht und auch mikroskopische Teilchen effektiv zurückgehalten werden konnten, wird ohne Rücksicht auf die fehlende Thermostatisierung ein Versuch mit nanokristallinen Materialien durchgeführt. Es zeigt sich, dass auch die Membran nicht feinporig genug ist, um die Eisenpartikel der unbekannt Probe **P** zurück zu halten. Der angelegte Druck und die fehlende Möglichkeit einen Filterkuchen zu bilden, machen es unmöglich die Partikel auf diese Weise zurück zu halten. Ein weiteres, gravierendes Problem bei anfänglichen Testmessungen, die Langzeitmessungen simulieren sollten, war die Beständigkeit der Schläuche. Da die Schlauchabschnitte, die in die Pumpe eingebaut sind, stark beansprucht werden, ist eine Langzeitmessung nahezu unmöglich. Nach wenigen Tagen sind die Schläuche so stark deformiert, dass kein Flüssigkeitstransport mehr stattfindet, bzw. der Druck nicht auf einem ausreichend hohen Niveau gehalten werden kann. Ein oft beobachtetes Phänomen war das Bersten der Schlauchwand. Die Integrität des Schlauches konnte dem aufgebauten Druck nach mehreren Tagen Laufzeit nicht mehr standhalten. Die notwendigen Langzeitmessungen sind mit diesen Voraussetzungen nicht durchzuführen.

## 5.2. Kommerziell erhältliches System

Eine Lösungsmöglichkeit der apparativen Probleme ist in der Pharmazie bekannt. Hier werden schon seit langem die Auflöseseigenschaften von Tabletten untersucht und damit die notwendigen Geräte immer weiter verbessert. Die Nutzung dieser Geräte für nanokristalline Substanzen bzw. Pulver im Allgemeinen ist jedoch weiterhin ein Problem. Erst vor wenigen Jahren ist es gelungen einen Bausatz zu entwerfen mit dem Pulver innerhalb einer Dialysemembran dem Auflösemedium ausgesetzt werden können, ohne die Apparatur mit festen Partikeln zu überfluten. Diese Apparatur wird von der Firma SOTAX vertrieben und ist dort patentiert<sup>[45]</sup>.



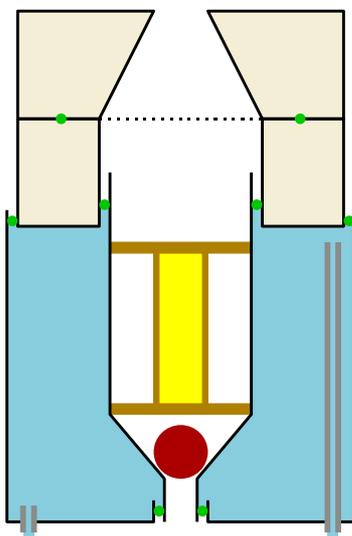
*Abbildung 18: Photo der vollständigen Auflöseapparatur. v.l.n.r.:Auflösegerät; Hubkolbenpumpe; UV-Vis Spektrometer; Vorratsgefäße mit Mehrfachrührer*

Die Nutzung für die hier vorliegende Fragestellung ist bisher nicht durchgeführt worden. Die oben genannten Anforderungen bleiben für das Gerät von SOTAX gleich, die Lösungswege sind jedoch verschieden.

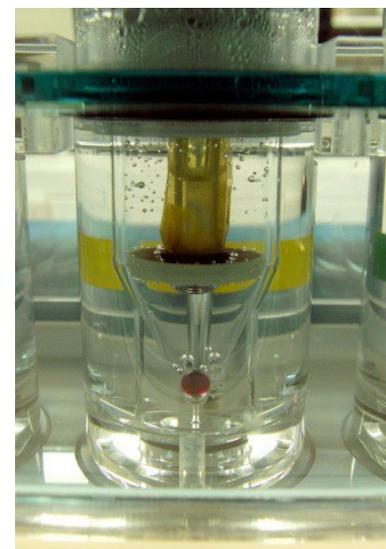
Die Probekammer ist Prinzipiell ähnlich aufgebaut wie die selbst hergestellten Apparaturen. Die Skizze in Abbildung 19 zeigt den schematischen Aufbau einer Probekammer innerhalb des CE7 Gerätes. Aufgrund pharmazeutischer Normen wird das Gerät immer mit sieben parallel laufenden Kammern ausgeliefert. Diese Kammern werden von unten nach oben mit dem Auflösemedium durchströmt. Ein Rubin verhindert das zurückfließen der Flüssigkeit. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Apparaturen wird die Dialysemembran parallel vom Medium umspült. Hierdurch wird kein erhöhter Druck aufgebaut und so kein verstärkter

Durchtritt der Partikel induziert. Weiterhin ist die Kammer doppelwandig, womit eine Thermostatisierung erreicht wird.

Die Analysekammer ist in diesem Versuchsaufbau innerhalb eines UV-Vis Spektrometers installiert. Es handelt sich um Durchfluss-Küvetten, die auf einem automatischen Probenwechsler aufgebaut sind. Dieser ist mit der Steuereinheit am Computer verbunden und kann so auch Langzeitmessungen, die über mehrere Tage oder Wochen gehen, durchführen. Ein weiterer Vorteil gegenüber der Messmethode mit Tauchsonde ist die Umgebungsstrahlung. Die Küvetten sind im Innern des Spektrometers, also in dunkler Umgebung, angebracht; wohingegen bei der Tauchsonde immer die Zimmerbeleuchtung als Störsignal registriert wird.



*Abbildung 19:*  
*links: schematischer Aufbau*  
*einer Probekammer der*  
*Auflöseapparatur von SOTAX.*  
*grün: Dichtungen;*  
*rot: Rubinkugel;*  
*gelb: Dialysemembran;*  
*braun: Probekäfig;*  
*blau: temperiertes Wasser*



*rechts: Photo einer*  
*Probekammer*

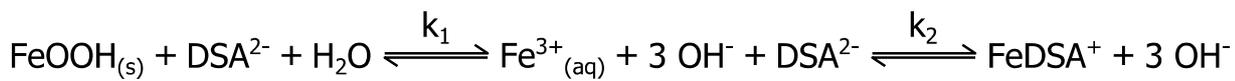
Der Flüssigkeitstransport wird bei diesem System durch eine Hubkolbenpumpe realisiert. Vorteil hierbei ist die Beständigkeit des Druckes, des Materials und der Fließgeschwindigkeit. Im Gegensatz zur Schlauchpumpe ist sowohl der Druck als auch die Fließgeschwindigkeit nicht von der strukturellen Stärke des Schlauchmaterials abhängig. Weiterhin werden die einzelnen Teile nicht in der Weise stark beansprucht wie es bei der Schlauchpumpe der Fall ist. Ein Riss in einem der Gefäße bzw. der Schläuche ist damit höchst unwahrscheinlich. Ein Nachteil ist jedoch die zur Funktion notwendige Feder innerhalb des Hubkolbenkopfes. Diese wird vom Medium umspült und ist aus Metall gefertigt. Hierbei kann es zu einer Auflösung der Feder kommen, was zum Einen die Funktionsweise der Pumpe beeinträchtigt und zum Anderen die Messung verfälscht. Wie sich im weiteren Verlauf erweisen wird, sind diese Probleme jedoch zu vernachlässigen.

Letztlich wird das Medium wieder in die Probekammer zurück geführt. Dies geschieht über ein temperiertes Schlauchstück. So kann bereits vor dem Eintritt in die Probekammer eine Vortemperierung gewährleistet werden. Vorsicht ist bei diesem Abschnitt geboten, da diese beheizten Schlauchteile wiederum aus Metall gefertigt sind. Auch diese Störfaktoren scheinen die Messung nur unwesentlich zu beeinträchtigen.

### 5.3. Vorbemerkungen

Im Nachfolgenden werden die Kurven der Auflösereperimente mittels cube root law analysiert. In diesem ist die Sättigungskonzentration zu berücksichtigen. Es wird die Näherung angenommen, dass die Sättigungskonzentration mit der Konzentration des eingesetzten Liganden übereinstimmt. Exemplarisch wird dies für Eisenoxidhydroxid demonstriert.

Das System besteht aus vielen Gleichgewichtsreaktionen. Eine vereinfachte Betrachtung ist hier dargestellt.



Zusätzlich ist der Ligand DSA in der Lage protoniert bzw. deprotoniert zu werden. Betrachtet man die einzelnen Schritte der abgebildeten Gleichungen, beschreibt  $k_1$  die Auflösung nach dem herkömmlichen Löslichkeitsprodukt, da DSA in diesem Teilschritt nicht in die Reaktion eingreift. Über  $k_2$  wird das gelöste Eisen dann komplexiert, wodurch das Gleichgewicht von  $k_1$  verschoben wird. Leicht zu erkennen ist die pH Abhängigkeit der Reaktion, da  $\text{OH}^-$  gebildet wird. Gleichzeitig ist auch der Deprotonierungsgrad von DSA pH abhängig. Dies sind zwei gegenläufige Effekte.  $k_1$  wird durch ein sehr saures Milieu in Richtung der Produkte verschoben,  $k_2$  hingegen durch Protonierung in Richtung der Edukte. Da das Löslichkeitsprodukt aller Eisenoxide und -oxidhydroxide sehr gering ist ( $\log(k) \approx -40$ ) und die Komplexbildungskonstanten von DSA mit Eisen sehr hoch ( $\log(k) \approx 20$ ), ist die Näherung, dass jegliches gelöstes Eisen auch komplexiert vorliegt berechtigt. Die Bedingungen der Experimente wurden so gewählt, dass eine Verschiebung der Gleichgewichte zu den Produkten stattfindet. Es wird mit sehr hohem Überschuss von Ligand gearbeitet.

Ein weiterer, notwendiger Effekt des hohen Überschusses an Ligand ist, dass die Bedingungen über die ganze Reaktion nahezu gleich bleiben. Die Konzentration des noch vorhandenen und damit zur Auflösung beitragenden Liganden bleibt auch bei vollständiger

Auflösung in guter Näherung konstant. Damit befindet sich die Reaktion zu jedem Zeitpunkt weit unter der Sättigungskonzentration, was eine Voraussetzung zum Anwenden des cube root laws ist.

#### **5.4. Fehlerbetrachtung**

Da es sich hier um ein nicht gängiges Verfahren handelt, sollen die aufgetretenen Fehler genauer betrachtet werden.

Sind die Einwaagen fehlerbehaftet?

Durch die äußeren Bedingungen müssen in diesem System Massen von wenigen Milligramm eingesetzt werden. Durch diese Einwaage nahe der Detektionsgrenze der Waage steigt der relative Fehler. Weiterhin ist in diesem Bereich eine immer gleiche Einwaage aus handwerklichen Gründen nahezu unmöglich. Um dies zu umgehen, wird eine größere Menge Probe mit viel KCl in einem Mörser gut vermischt. Das Zusammenmischen im Mörser erfolgt über 5 bis 10 min, was für diese kleinen Mengen als ausreichend erachtet wird. Die Mischung ist danach mit dem Auge als homogen zu erkennen und ausreichend feinkörnig um kleine Mengen abwiegen zu können. Ob die Homogenität auch im mikroskopischen vollständig gewährleistet ist, kann nicht bestimmt werden. Da zunächst ohne KCl und in späteren Messungen mit KCl gearbeitet wurde, wurde erkannt, dass die Präzision der Ergebnisse besser wird.

Welche Faktoren können zu einem falschen Volumen führen?

Bekannte Fehlerquellen wie Pipettenfehler treten natürlich auch hier auf. Weiterhin kommen jedoch gerätespezifische Fehler hinzu. Der direkt ersichtlich größte Fehler entsteht beim Einbauen der Probekammern. Da die Apparatur zunächst ohne die Probekammern mit Medium geflutet wird und danach erst die Probekammern angeschlossen werden, muss der Schlauchkreislauf unterbrochen werden. Hierbei gehen mehrere, nicht genau quantifizierte Milliliter verloren. Somit ist das Gesamtvolumen bereits im Milliliter-Bereich falsch. Da etwa 95 ml eingesetzt werden, ist dies bereits ein Fehler von mehr als 1%. Alle anderen Fehler sind bedeutend geringer und fallen damit nicht mehr ins Gewicht.

Da die Lösung auf 37°C erwärmt wird, sie aber bei ~25°C eingefüllt wird, erhöht sich das

Volumen über die ersten Minuten der Messung. Dies sollte nur einen kleinen Fehler ausmachen. Im Vergleich der Dichten von Wasser bei 25°C und 37°C erhält man einen Unterschied von 0.4%. Bei den hier eingesetzten ~95 ml entspricht dies weniger als einem halben Milliliter.

Die gesteigerte Verdunstung des erwärmten Wassers kann nicht gut abgeschätzt werden. Die einzige Öffnung des Systems befindet sich im Deckel des Vorratsgefäßes. Über der erwärmten Lösung stellt sich im Gleichgewicht ein feuchtes Gasvolumen ein, welches durch die kleine Öffnung mit der Laborluft verbunden ist. Erst nach wochenlangen Messungen konnte in den Vorratsgefäßen eine Abnahme des Flüssigkeitsstandes beobachtet werden. Darum wird für kurze Messungen (wenige Tage) angenommen, dass das verdunstete Volumen, welches völlig aus dem System austritt, gering ist.

Welche Faktoren beeinflussen die Kinetik selbst?

Im Fokus steht lediglich die Auflösekinetik der Eisenpartikel. In vorangegangenen Studien<sup>[36]</sup> ohne die hier genutzte Automatisierung war dies ohne weitere Betrachtungen möglich, da das System lediglich aus Probe und Medium bestand. In dem vorliegenden Versuchsaufbau ist jedoch eine Membran zwischen Auflöseort und Detektionsort gebaut. Damit geht auch der Durchtritt von Ligand und Komplex in die Messung mit ein. Es war mit dem Auge bereits ersichtlich, dass der Durchtritt von freiem Ligand durch die Membran schnell erfolgt, da bereits nach einigen Sekunden eine Färbung innerhalb der Membran auftreten kann.

Weiterhin wird die Durchmischung des Mediums hauptsächlich durch den Fluss und einen Rührer im Vorratsgefäß realisiert. Eine vollständige Umwälzung des Mediums erfolgt innerhalb von ~7 min.

Beide Effekte wirken sich bei sehr schnellen Kinetiken stark aus, bei langsamen sind sie hingegen zu vernachlässigen. Wie sich herausstellen wird, ist dies für alle Proben außer **P** ausreichend schnell. Damit kann nur **P** durch die äußeren Bedingungen beeinflusst werden. Da die Kurven aller Substanzen sehr weit auseinander liegen und damit immer große Unterschiede gemessen wurden, wird dieser Effekt vernachlässigt.

Ist die Detektionsmethode fehlerbehaftet?

In mehreren Messungen wurde das Medium nicht wie erwartet lila, sondern grün. Es konnte nicht abschließend geklärt werden was genau in diesen Proben vorgeht, jedoch wurden nach

zusätzlichen Untersuchungen Oxidationsprozesse als wahrscheinlichste Ursache erkannt. Bei einer Umwandlung des violetten Komplexes in die unbekannte, grüne Verbindung erniedrigt sich das Absorptionsvermögen bei der gemessenen Wellenlänge. Somit wird weniger Eisen (im Komplex) detektiert als tatsächlich in Lösung vorhanden ist. Dies führt zu widersprüchlichen Ergebnissen. So kommt es vor, dass die Eisenkonzentration laut Auflösekurve im Verlauf der Messung wieder abnimmt. Dies ist im vorliegenden System als sehr unwahrscheinlich einzustufen, da das gemessene Eisen bereits aus einem schwer löslichen Stoff herausgelöst wurde. Ein erneutes Ausfallen scheidet damit aus. Die Umwandlung in eine immer noch gelöste Verbindung, welche bei 514 nm keine Absorption zeigt, ist damit wahrscheinlicher.

Der grüne Komplex entsteht erst im späteren Verlauf der Messung. Auch dies lässt auf einen Oxidationsprozess schließen, der durch die kleine Öffnung zur Umgebungsluft nur verzögert mit nötigem Sauerstoff versorgt werden kann. Die Geschwindigkeit, mit der sich Testsubstanzen verfärbt haben, lässt darauf schließen, dass in den ersten Stunden / am ersten Tag nur unwesentlich viel des grünen Komplexes gebildet wird. Die Auswertung sollte sich damit auf den Anfangsbereich der Messung beschränken. Messungen in denen eine starke Bildung der grünen Spezies detektiert wurde, sind zumeist aus der Analyse ausgeschlossen worden.

Ist die Temperatur konstant?

Direkt mit dem Flüssigkeitskreislauf der mittleren Probenkammer ist ein Thermometer verbunden. Dieses ist aus Metall und somit ebenfalls der Zersetzung durch das Medium ausgesetzt. Im Laufe der Arbeit ist dieses empfindliche Bauteil so stark zersetzt worden, dass keine Temperaturkontrolle mehr möglich war. Dies beeinflusst nur wenige Messungen, da nach der Reparatur in dem Tank, der den Thermofühler beinhaltet, nur noch reines Wasser geführt wurde. In dieser Zelle wurden damit keine Reaktionen mehr durchgeführt; Sie dient ab diesem Zeitpunkt lediglich als Temperaturkontrolle.

## 6. Eisenoxide und -oxidhydroxide

### 6.1. Goethit

#### 6.1.1. XRD

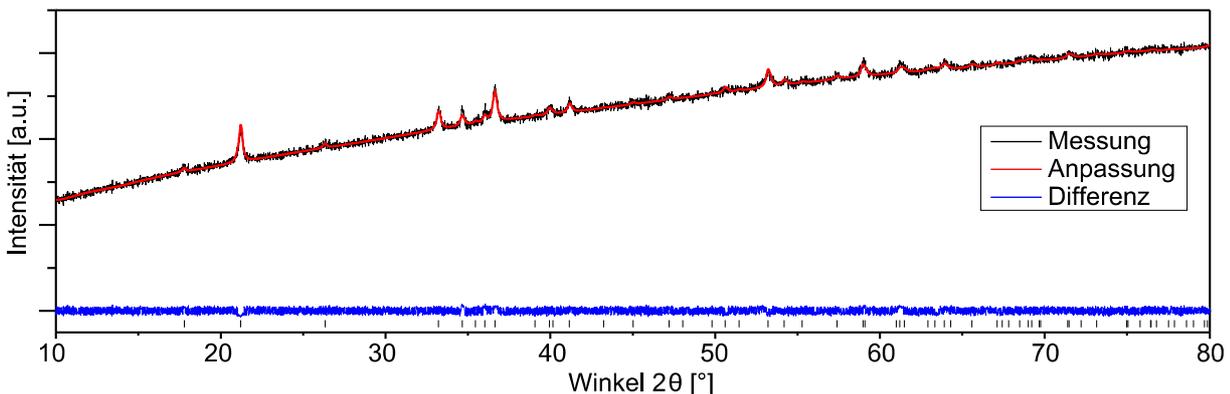


Abbildung 20: Röntgendiffraktogramm einer Goethit Probe

Wie die Röntgenbeugung aus Abbildung 20 bestätigt, ist die Probe von Goethit rein. Die Gitterparameter von  $a = 4,6068(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,964(2) \text{ \AA}$  und  $c = 3,0257(4) \text{ \AA}$  sind mit den Literaturwerten vereinbar. Die Kristallitgröße wird durch diese Messung auf  $31(1) \text{ nm}$  bestimmt. Da dies lediglich die untere Grenze zu den Kristallgrößen angibt, ist dieses Ergebnis mit den nachfolgenden TEM Aufnahmen vereinbar.

#### 6.1.2. TEM

Aufgrund der Struktur von  $\alpha\text{-FeOOH}$  liegt eine nadelförmige Kristallisation nahe. Die hier zu sehende Morphologie ist davon abweichend als Aufwachsung von Plättchen interpretierbar. Eine statistische Auswertung ist demnach nur schwer möglich, da die einzelnen Plättchen nicht separiert werden können und die zusammengefügteten Partikel sehr

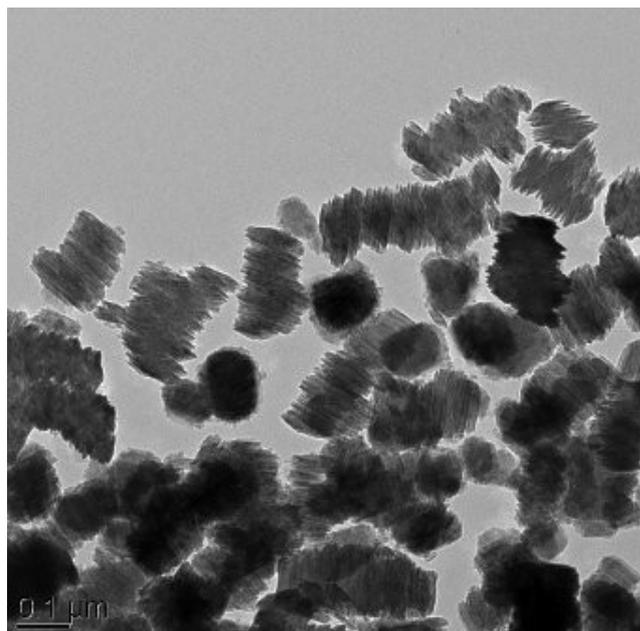


Abbildung 21: TEM Aufnahme einer Goethit Probe. Die Partikel bestehen aus zusammengewachsenen Plättchen.

große Unterschiede in der Anzahl ihrer Plättchen (und damit ihrer Länge) aufweisen. Auch ohne statistischen Beleg kann aufgrund des Bildes gesagt werden, dass die einzelnen Plättchen ähnliche Dimensionen aufweisen.

### 6.1.3. Auflöseverhalten

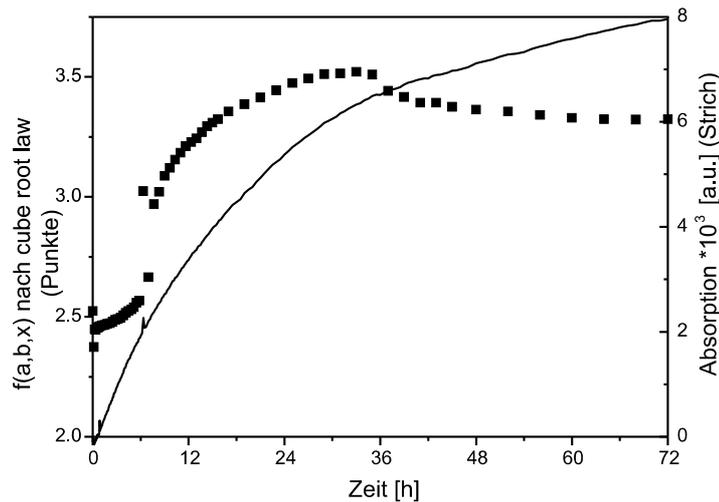


Abbildung 22: Auflösekurve ( $pH = 1$ ; Strich) und Analyse (Punkt) mittels cube root law für eine Probe Goethit. Formel der Anpassungsgerade von 0 bis 6h:  $y = 0.00031(2) \cdot t + 2.442(3)$ ;  $R^2 = 0.8446$

Wie in der Literatur bereits erwähnt löst sich Goethit nur sehr langsam auf. Dies ist aus den Graphen aus Abbildung 22 zu erkennen. Selbst nach mehreren Tagen ist lediglich eine Absorption von 0.008 a.u. zu erkennen, was eine Auflösung von 5.5 % entspricht. Eine vollständige Auflösungskurve kann bei dieser langsamen Kinetik nicht in sinnvollen Zeiträumen aufgenommen werden. Da im weiteren Verlauf jedoch nur der Vergleich mit anderen Spezies notwendig ist, reicht dieser erste Abschnitt aus. Weiterhin versagen die angewendeten Auflösegesetze meist bei fortgeschrittener Auflösung, was eine weitere Aufnahme der hier gezeigten Kurve unnötig macht. In dem gezeigten Graphen wurde die Analysefunktion ebenfalls aufgetragen. Es ist leicht zu erkennen, dass es sich hierbei nicht wie für die Auswertung nötig um eine Gerade handelt. Der erste sichtbare Sprung der Analysefunktion ist zwischen 6 und 12 h, der zweite zwischen 30 und 36 h. Andere zur gleichen Zeit gemessenen Kurven weisen ebenfalls bei diesen Zeiten einen veränderten Verlauf auf. Daraus ist abzuleiten, dass es sich um einen externen Einfluss gehandelt haben muss.

Um einen Wert zum Vergleich mit anderen Kurven zu erhalten wird der Abschnitt von null bis sechs Stunden untersucht. Die erhaltene Anpassungsgerade hat eine Steigung von  $K_1 = 0.00031(2) \text{ mmol}^{2/3} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Die Steigung dieses Abschnittes ist gleich derer des Abschnittes von 12 h bis 30 h. Diese Steigung wird aus allen Messkurven für Goethit erhalten und kann trotz Messproblemen als sinnvoll erachtet werden.

Fazit: Die Theorie der sehr langsamen Auflösung von Goethit wurde für das vorliegende System bestätigt. Die zu späteren Vergleichen herangezogene Absorptionskurve hat einen sinnvollen Verlauf.

## 6.2. Akaganeit

### 6.2.1. XRD

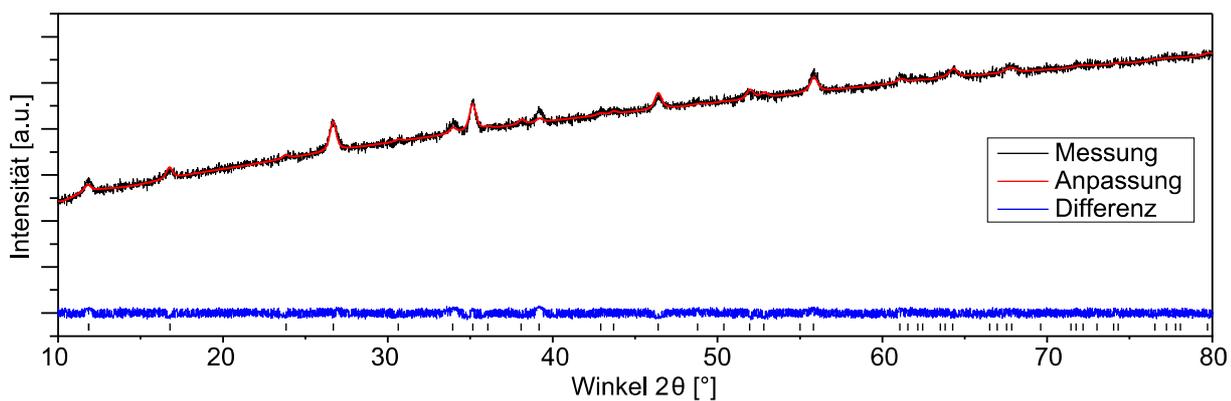


Abbildung 23: Röntgendiffraktogramm stäbchenförmiger, mikroskopischer Akaganeit Partikel

Abbildung 23 zeigt das Röntgendiffraktogramm der in Abbildung 24 gezeigten Probe. Es handelt sich um die größten, hergestellten Akaganeit Partikel. Die Anpassung des Diffraktogramms wurde unter Berücksichtigung einer Vorzugsrichtung durchgeführt. Da es sich hierbei noch nicht um Nanoteilchen handelt, sind die Reflexe noch scharf sichtbar. Dies ändert sich sobald die Partikel kleiner werden. Zu sehen ist dies für die anderen hergestellten Varianten von Akaganeit im Anhang auf Seite 77 Abbildung 79 und 80. Die Reflexe werden wie erwartet breit. Eine Phasenanalyse ist mittels dieser Messungen möglich. Es sind keine anderen Reflexe zu sehen und die Anpassung liefert eine Kristallitgröße im Nanometerbereich.

## 6.2.2. TEM

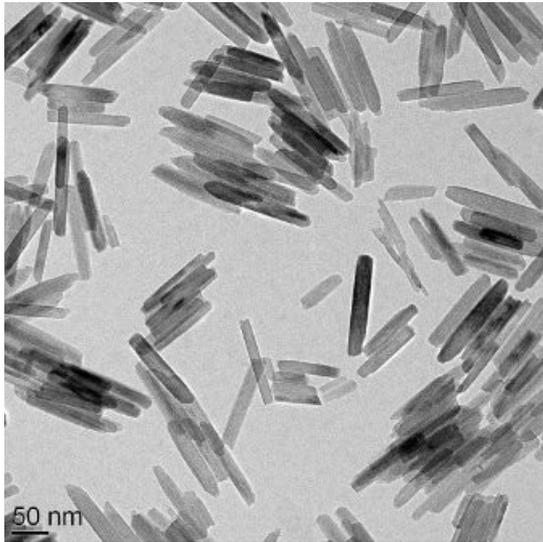


Abbildung 24: Stäbchenförmige Teilchen von Akaganeit. Durchschnittliche Länge: 150 nm. Hergestellt nach Variante 1 (Seite 68)

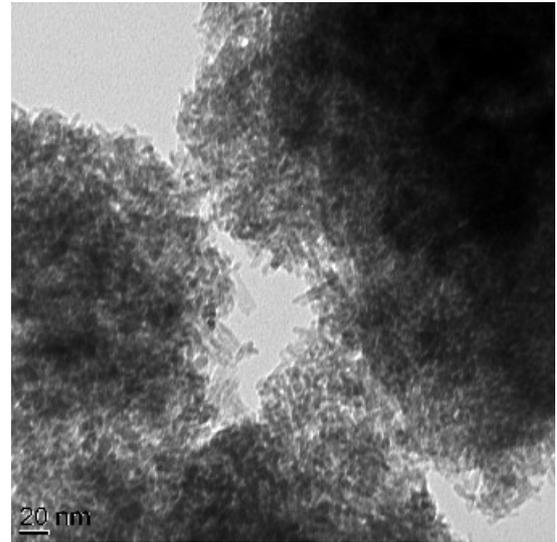


Abbildung 25: Stäbchenförmige Nanopartikel von Akaganeit. Durchschnittliche Länge: 8 nm Hergestellt nach Variante 3 (Seite 68)

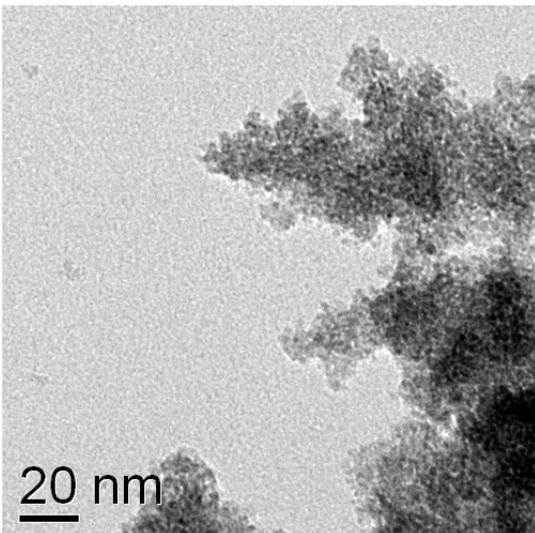


Abbildung 26: Sphärische Nanopartikel von Akaganeit. Durchmesser: ~2 nm Hergestellt nach Variante 2 (Seite 68)

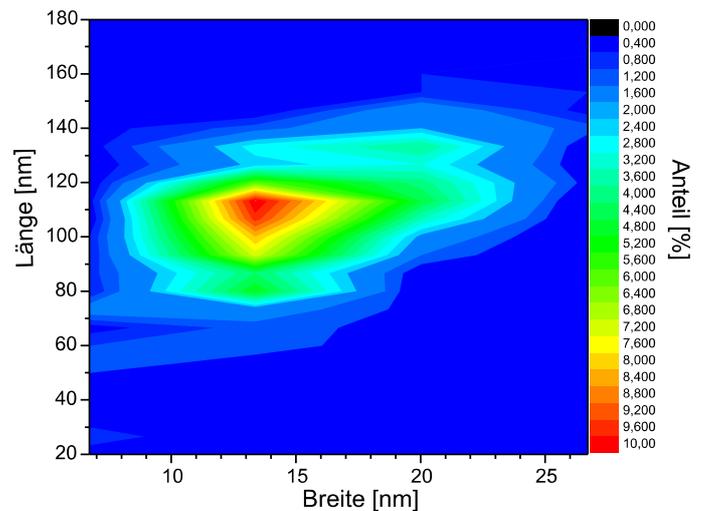


Abbildung 27: Statistische Auswertung der Teilchengrößenverteilung zum Syntheseweg 1 von Akaganeit (siehe Abbildung 24)

Der Vergleich von Abbildung 24, 25 und 26 zeigt stark unterschiedliche Morphologien der Akaganeit Partikel. Für die großen Stäbchen (Abbildung 24) wurde eine statistische Auswertung der Größe durchgeführt. Diese ist in Abbildung 27 zu sehen. Wie zu erwarten korreliert die Länge mit der Breite der Teilchen, wobei sich die Breite nur geringfügig ändert (~10 bis 23 nm), während die Länge stärker variiert (~80 bis 130 nm). Generell ist die Größenverteilung als eng zu erkennen.

Der Einfluss von Form und Größe lässt sich mit diesen Partikeln gut verdeutlichen. So sind sowohl Stäbchen im oberen als auch im unteren Nanometerbereich vorhanden. Weiterhin sind für den unteren Nanometerbereich sowohl Stäbchen als auch Sphären erhalten worden. Für die nachfolgenden Auflöserversuche ist dies entscheidend, da so jeweils ein Aspekt von anderen Faktoren getrennt untersucht werden kann.

Letztlich sind die nanokristallinen, sphärischen Akaganeit-Teilchen in Bezug auf die Morphologie direkt mit der unbekanntenen Probe **P** vergleichbar.

### 6.2.3. Auflöseverhalten

In der Literatur wird davon ausgegangen, dass es keine zufriedenstellende, einheitliche Beschreibung für Auflöseverhalten geben wird, da zu viele Faktoren entscheidende Rollen spielen. Dies ist hier leicht sichtbar. Wie Abbildung 28 zeigt, verhalten sich mikroskopische und nanokristalline, sowie stäbchenförmige und sphärische Teilchen völlig unterschiedlich. Dies ist nicht verwunderlich, macht jedoch die Auswertung entsprechend schwerer.

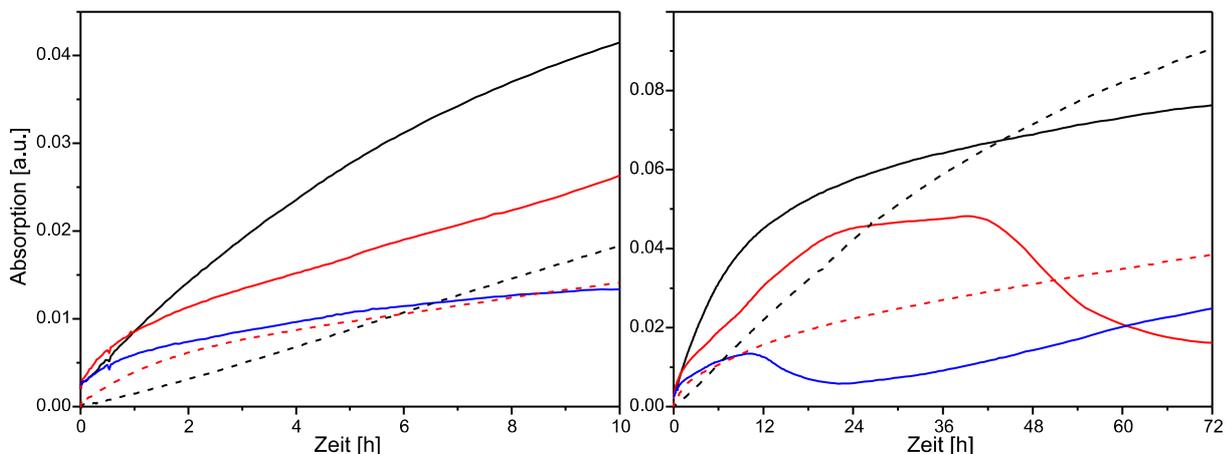


Abbildung 28: Vergleich verschiedener Akaganeit Proben in unterschiedlichen Auflösemedien. schwarz: nanokristalline Sphären; rot: nanokristalline Späbchen; blau: mikrokristalline Stäbchen; durchgezogen: pH 1; gestrichelt: pH 3 (beide Schaubilder zeigen die selben Experimente, links ist die Anfangszeit vergrößert dargestellt)

Da Akaganeit die am schnellsten zersetzende Spezies unter den betrachteten Strukturen (mit eindeutigem kristallinem Gitter) ist, wird Akaganeit als Testsubstanz zum Untersuchen der pH Abhängigkeit herangezogen. Abbildung 28 zeigt die vergleichenden Kurven, sowohl der unterschiedlichen Morphologien, als auch in unterschiedlich sauren Umgebungen. Zu erkennen ist in der Anfangsphase der Auflösung, das in allen Parametern mit der Theorie

übereinstimmende Verhalten. Die Stoffe lösen sich im stark Sauren schneller auf (Vergleich durchgezogene Kurve zu gleichfarbiger, gestrichelten Kurve), kleine Partikel lösen sich schneller auf als große mit gleicher Morphologie (die blaue Kurve liegt unter der Roten) und Stäbchen lösen sich zunächst schneller, später langsamer auf als Sphären (Vergleich schwarz zu rot). Bei der Betrachtung des weiteren Verlaufs der Kurven über 12 h hinaus, zeigen sich die in der Fehlerbetrachtung genannten Probleme. Es bildet sich bevorzugt im sehr sauren Medium grüne Komplexe, womit die Detektionsmethode weniger gelösten Eisen-DSA Komplex erkennen kann.

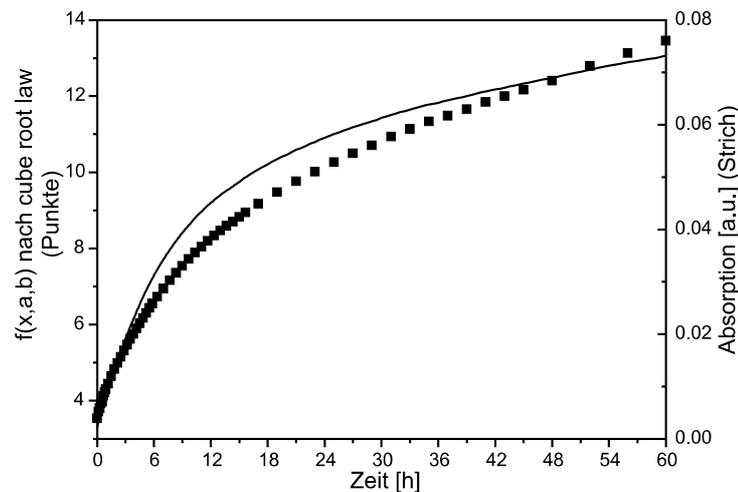


Abbildung 29: Auflösekurve ( $pH = 1$ ; Strich) und Analyse (Punkt) mittels cube root law für eine Probe Akaganeit (nanokristallin, sphärisch). Formel der Anpassungsgerade von 0 bis 6h:  
 $y = 0.0079(1) \cdot t + 3.84(2)$ ;  $R^2 = 0.9874$

Aus den verschiedenen Formen und Auflösemedien wird das nanokristalline, sphärische Produkt im stark sauren Medium genauer betrachtet. Dieses wurde gewählt, weil hierbei die größten Übereinstimmungen mit allen weiteren Analysen besteht. Abbildung 29 zeigt die Kurve sowie die dazu gehörige Analysefunktion des cube root laws. Wie der Wert  $K_1 = 0.0079(1) \text{ mmol}^{2/3} \text{ min}^{-1} \text{ ml}^{-1}$  zeigt, kann das cube root law herangezogen werden um das vorliegende System zu charakterisieren. Der Wert von Akaganeit ist um eine Größenordnung höher als der von Goethit. Diese Tendenz stimmt mit der Theorie überein.

## 6.3. Lepidokrozit

### 6.3.1. XRD

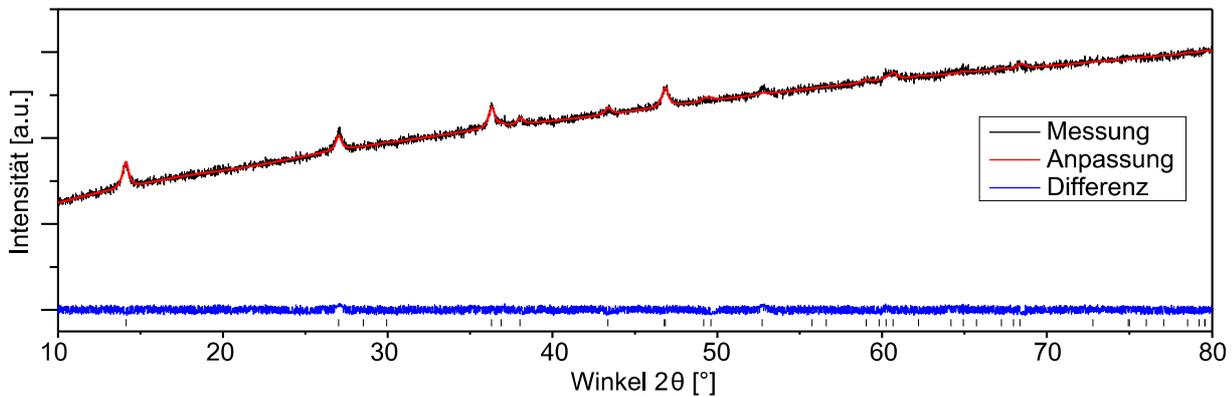
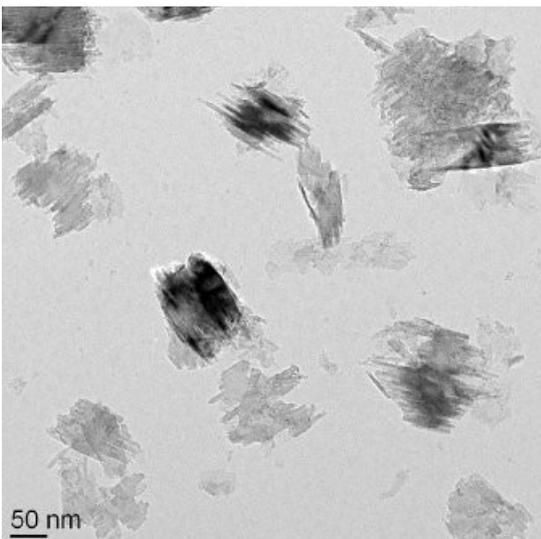


Abbildung 30: Röntgendiffraktogramm von Lepidokrozit Partikeln

Die Phasenanalyse von Lepidokrozit ergibt wie in Abbildung 30 zu sehen eine reine  $\gamma$ -FeOOH Probe. Die Gitterparameter  $a = 3,0705(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,511(4) \text{ \AA}$  und  $c = 3,876(2) \text{ \AA}$  stimmen mit den in der Literatur genannten überein. Die gemessene Kristallitgröße von  $17,1(7) \text{ nm}$  berücksichtigt die Morphologie der Partikel nicht. Die Ausdehnung in eine Dimension kann auch kleiner als die angegebene Kristallitgröße sein, was in dieser Probe der Fall ist.

### 6.3.2. TEM



Zu sehen sind Stäbchen förmige Kristalle die sich wiederum zu Plättchen zusammenlagern. Wie in Abbildung 31 zu sehen ist, macht dies eine statistische Auswertung unmöglich, da zwei benachbarte Stäbchen nicht zweifelsfrei von einander zu unterscheiden sind.

Abbildung 31: Charakteristische Aufnahme von Lepidokrozit Teilchen. Stäbchenförmige Kristallite sind zusammengelagert und bilden Plättchen

Weiterhin muss davon ausgegangen werden, dass sich die Stäbchen nicht nur zusammen lagern, sondern tatsächlich miteinander Verbunden sind. Dies wird in Abbildung 32 deutlich. Zu sehen sind die Netzebenen, die sich homogen durch die Schichten des Teilchens ziehen. Bei einer Zusammenlagerung, wäre eine unterschiedliche Ausrichtung der Netzebenen wahrscheinlicher.

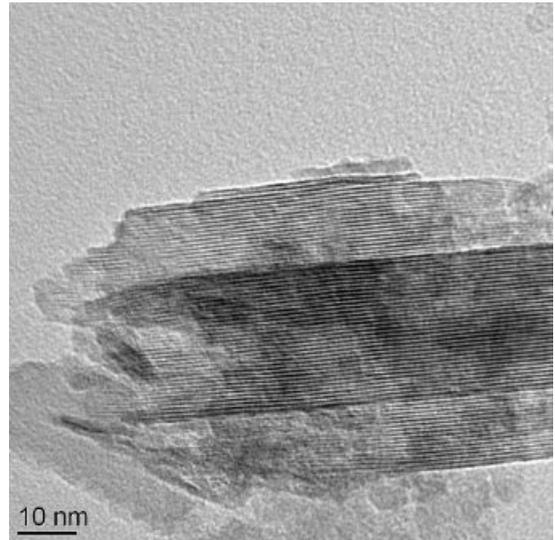


Abbildung 32: Stark vergrößerte Aufnahme eines Lepidokrozyt Partikels. Die gut sichtbaren Netzebenen ziehen sich homogen durch das gesamte Teilchen

### 6.3.3. Auflöseverhalten

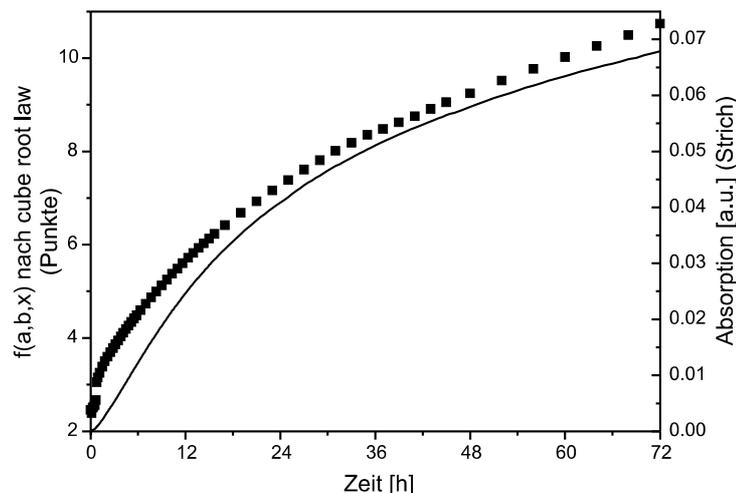


Abbildung 33: Auflösekurve ( $pH = 1$ ; Strich) und Analyse (Punkt) mittels cube root law für eine Probe Lepidokrozyt.

Formel der Anpassungsgerade von 0 bis 6h:  
 $y = 0.0054(2) \cdot t + 2.681(3)$ ;  $R^2 = 0.9383$

Wie aus der Literatur zu erwarten war löst sich Lepidokrozyt eher schnell auf. Dies drückt sich in dem Wert  $K_1 = 0.0054(2) \text{ mmol}^{2/3} \text{ min}^{-1} \text{ ml}^{-1}$  aus. Wie an der Absorptionskurve aus Abbildung 33 zu sehen ist, wird für diese Probe, trotz ungewöhnlicher Morphologie eine herkömmliche Auflösekinetik erhalten.

## 6.4. Hämatit

### 6.4.1. XRD

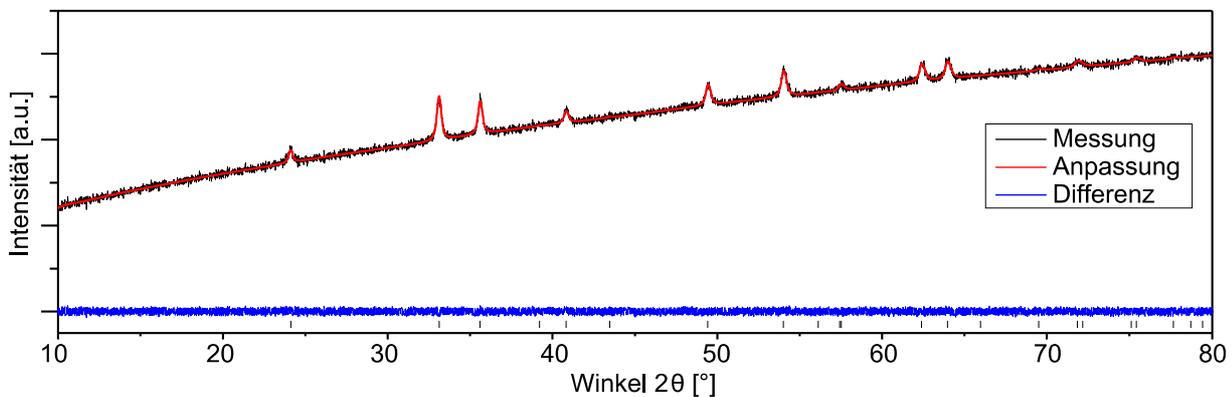


Abbildung 34: Röntgendiffraktogramm von Hämatit Partikeln

Die einfache Struktur von Hämatit sowie die ausreichende Größe der Partikel macht eine Phasenanalyse für diese Probe sehr einfach. In Abbildung 34 ist die Röntgenfluoreszenz von Eisen, sowie die klaren Reflexe von Hämatit zu sehen. Mit den Gitterparametern von  $a = 5.038(3) \text{ \AA}$  und  $c = 13,770(2) \text{ \AA}$  liegt die hier untersuchte Probe im Durchschnitt der Literaturwerte<sup>[41]</sup>. Die ermittelte Kristallitgröße beträgt  $27(2) \text{ nm}$ . Da dies die untere Grenze zur Kristallgröße darstellt, ist dieses Ergebnis mit den TEM Resultaten im Folgenden vereinbar.

### 6.4.2. TEM

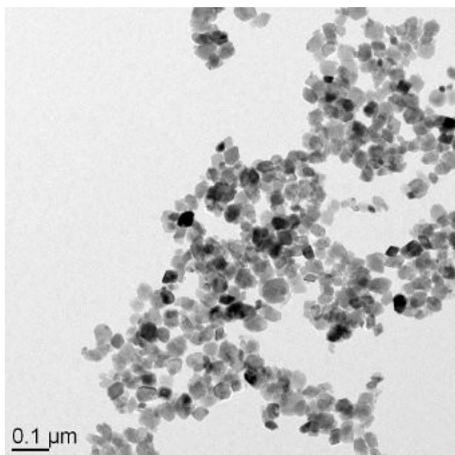


Abbildung 35: TEM Aufnahme einer Hämatit Probe. Die Teilchen sind als annähernd sphärisch zu erkennen.

Wie die Struktur von Hämatit bereits vermuten lässt, werden vorzugsweise rhomboedrische Kristalle gebildet. Wie in Abbildung 35 zu sehen ist, wurde durch die hier angewendete Kristallisationsmethode eine sehr enge Teilchenverteilung erhalten.

Die statistische Auswertung ist in Abbildung 36 zu sehen. Nachdem die Hämatitteilchen in alle Dimensionen sehr ähnliche Ausdehnungen aufweisen, können diese Partikel als "sphärisch" bezeichnet werden. Dies gilt zumindest in Bezug auf die Auswertung der folgenden Auflöserversuche.

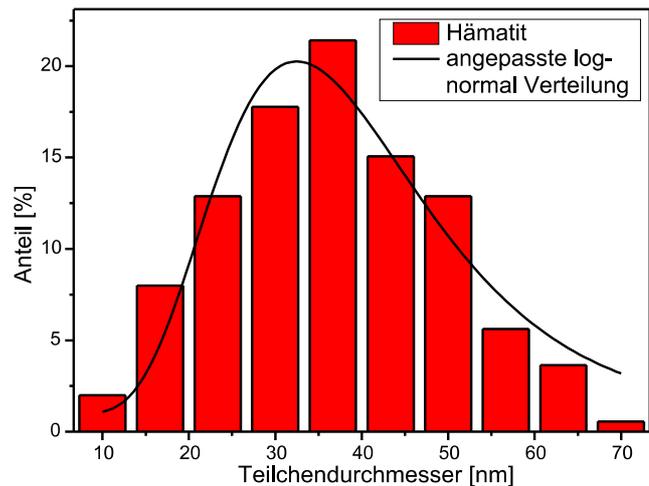


Abbildung 36: Statistische Auswertung der Teilchengrößenverteilung von Hämatit (siehe Abbildung 35)

### 6.4.3. Auflöseverhalten

Die kompakte Struktur von Hämatit lässt eine sehr langsame Auflösekinetik erwarten. Wie in Abbildung 37 zu sehen ist, trifft dies vollständig zu. Diese langsame Kinetik ist auf die kantenverknüpften Oktaeder zurückzuführen, in denen die Eisenatome sitzen. Somit sind alle Atome stark an die Umgebung gebunden und können nur schwer durch äußere Effekte abstrahiert werden. Der aus dem cube root law ermittelte Wert liegt bei  $K_1 = 0.00019(1) \text{ mmol}^{2/3} \text{ min}^{-1} \text{ ml}^{-1}$ .

In Bezug auf die zuvor aufgestellte grobe Skala von Goethit bis Akaganeit ist Hämatit noch unter Goethit zu finden. Dies stimmt mit der Literatur und den Betrachtungen der Kristallstrukturen (Kapitel 3.7.4.) überein.

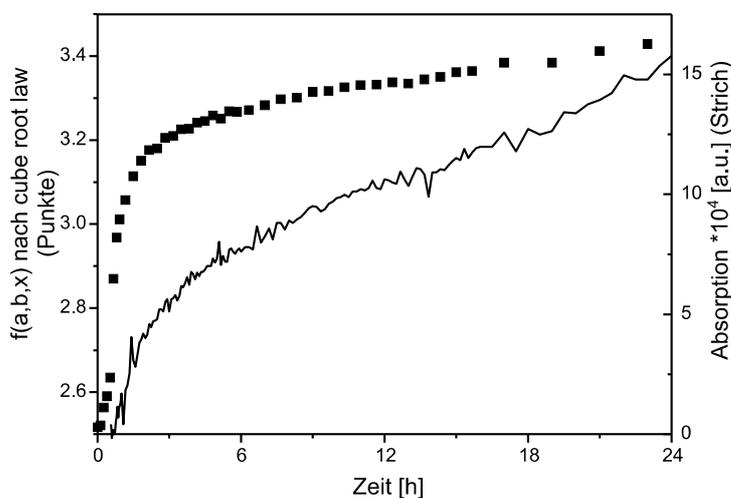


Abbildung 37: Auflösekurve ( $\text{pH} = 1$ ; Strich) und Analyse (Punkt) mittels cube root law für eine Probe Hämatit. Das starke Rauschen ist auf die sehr geringe, aufgelöste Menge zurück zu führen, die nahe der Detektionsgrenze liegt. Formel der Anpassungsgerade von 2 bis 24h:  
 $y = 0.00019(1) \cdot t + 3.190(3)$ ;  
 $R^2 = 0.9336$

## 6.5. Magnetit

### 6.5.1. XRD

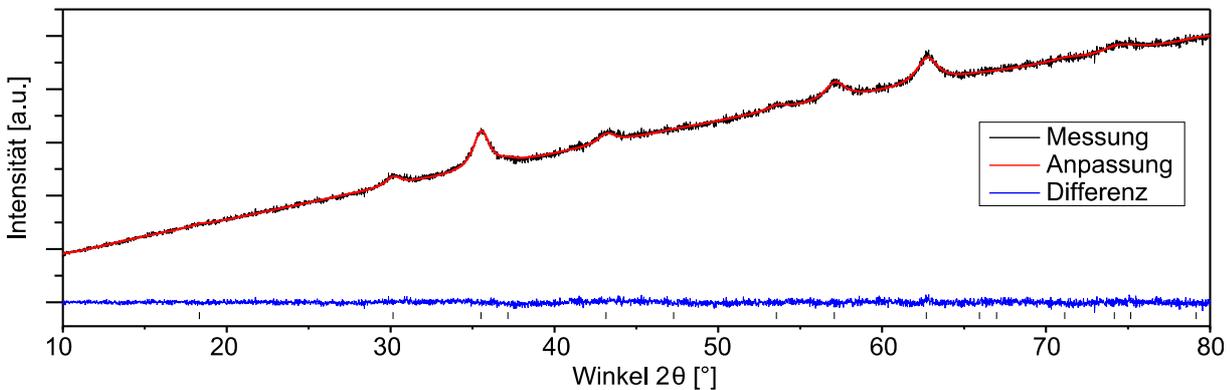


Abbildung 38: Röntgendiffraktogramm von Magnetit Nanopartikeln

Die XRD Messung einer mit PVA beschichteten Probe von Magnetit Nanopartikeln ist in Abbildung 38 dargestellt. Zu sehen ist, dass die Zugabe von PVA dazu geführt hat, dass keine Nebenprodukte entstanden sind. Weiterhin kann die Kristallitgröße durch diese Messung auf  $\sim 7$  nm bestimmt werden.

Um eine Beschichtung zu umgehen wurde auch eine andere Methode zur Synthese verfolgt. Diese führte zwar auch zum Hauptprodukt Magnetit, die Nebenphase Goethit war jedoch mit 44% so stark vertreten, dass eine Analyse der Auflöseseiten bei dieser Probe wenig aussichtsreich ist.

### 6.5.2. TEM

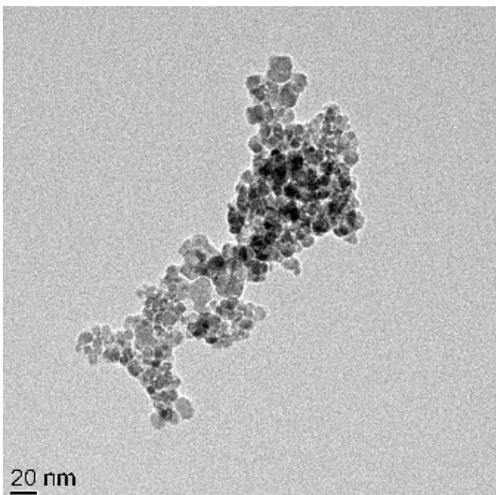


Abbildung 39: TEM Aufnahme einer Probe von Magnetit Nanopartikeln

Wie in Abbildung 39 zu sehen ist, wurde mit der Syntheseroute unter Zugabe von Polyvinylalkohol (Kapitel 8.5.) zu Wasser eine ausreichend enge Teilchenverteilung bei sehr kleinen Partikeln erzielt. Wie es die Spinell Struktur von Magnetit vermuten lässt, sind Partikel mit annähernd kubischer Morphologie entstanden. Dies ist ein Vorteil für die nachfolgenden Auflöseseiten, zum Einen weil das cube root law ohne Einschränkung anzuwenden ist und zum Anderen weil somit die Nähe zu den in **P**

vorhandenen Teilchen groß ist. Die Teilchen sind mit 2-20 nm am unteren Rand der Skala und ähnlich zu den Größen der unbekannt Probe. Da hier die Partikel sehr gut und separiert sichtbar sind, wird eine statistische Auswertung angefertigt. Diese ist in Abbildung 40 aufgetragen.

Zum Vergleich mit weiteren Proben wird noch ein Beugungsbild der nanokristallinen Magnetitprobe aufgenommen. Abbildung 41 zeigt das gut erkennbare Muster der in Abbildung 39 dargestellten Probe.

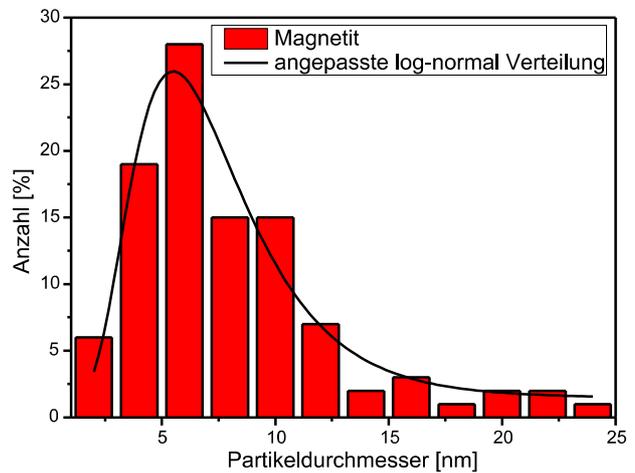


Abbildung 40: Statistische Auswertung der in Abbildung 39 gezeigten Magnetit Probe aus mehreren TEM-Bildern

Weiterhin wurde eine Probe aus wässriger Lösung ohne Zusatzstoffe hergestellt. Diese enthält weit größere Magnetitpartikel und ist mit Goethit verunreinigt. Zu sehen ist die TEM Aufnahme dieser Probe in Abbildung 76 (Anhang Seite 76). Die gefundenen Nadeln sind untypisch für Magnetit, aber die herkömmliche Morphologie von Goethit. Durch die XRD Messungen belegt (Abbildung 81, Seite 77), können die einzelnen Partikel zu Magnetit bzw. Goethit zugeordnet werden. Die Auflösekinetik dieser Probe wird nicht aufgenommen. Zum Einen sind die Partikel in dieser Probe sehr viel größer als die zu untersuchende Spezies, zum Anderen ist die Verunreinigung durch Goethit zu stark.

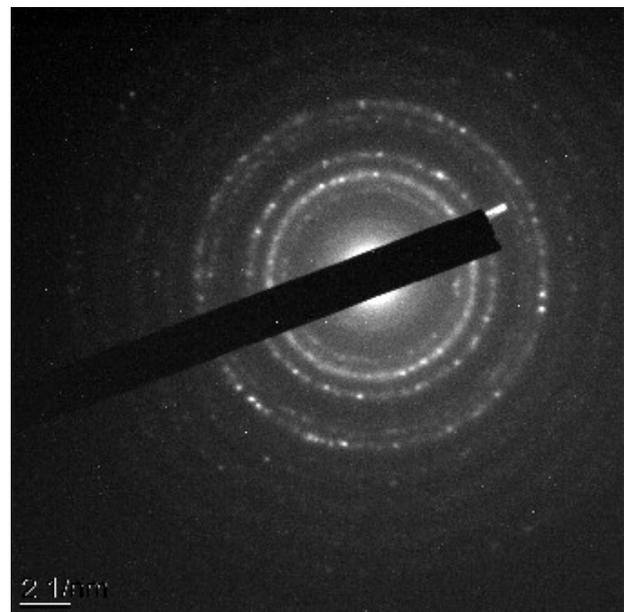


Abbildung 41: Beugungsbild einer Magnetitprobe

### 6.5.3. Auflöseverhalten

Die Vergleichbarkeit dieser Magnetitprobe zu allen anderen gemessenen Proben ist sehr gering. Dies liegt an mehreren Faktoren.

Zum Einen ist Magnetit die einzige Struktur die  $\text{Fe}^{2+}$  enthält. Damit muss zusätzlich zu den Effekten der Säure und des Liganden auch noch die Reduktion als Auflösemechanismus betrachtet werden. Zum Anderen ist die Oberfläche durch den Syntheseprozess modifiziert. Die nanokristallinen Partikel wurden mit PVA in der gegebenen Morphologie gehalten. Damit ist die Oberflächenmodifikation ausschlaggebend für die Kristallisation, was sie auch zwingend ausschlaggebend für den umgekehrten Prozess der Auflösung macht. Verglichen mit unmodifiziertem Magnetit wird somit eine langsamere Auflösekinetik erwartet. Beim Vergleich mit anderen  $\text{Fe}^{3+}$  Spezies kommt wiederum der beschleunigende Effekt des  $\text{Fe}^{2+}$  hinzu. Durch einen positiven und einen negativen Effekt wird darum eine mittlere Auflösegeschwindigkeit erwartet.

Die Auflösung von beschichtetem nano-Magnetit ist in Abbildung 42 dargestellt. Die zugehörige Berechnung mittels cube root law ist ebenfalls aufgetragen. Die lineare Anpassung wird nur für den Bereich von 2 bis 11 h durchgeführt. Dies ergibt einen Wert von  $K_1 = 0.00085(1) \text{ mmol}^{2/3} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$ .

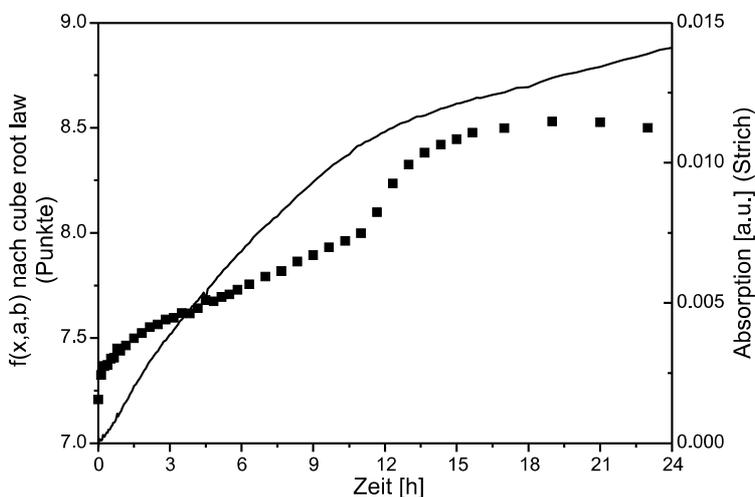


Abbildung 42: Auflösekurve (pH = 1; Strich) und Analyse (Punkt) mittels cube root law für eine Probe Magnetit. Formel der Anpassungsgerade von 2 bis 11h:  
 $y = 0.00085(1) \cdot t + 7.435(2)$ ;  
 $R^2 = 0.9975$

## 6.6. Eisenoxalat

Um zu zeigen, dass unter bestimmten Reaktionsbedingungen auch  $\text{Fe}^{2+}$  in Wasser entstehen kann, wurden Reaktionswege<sup>[46]</sup> verfolgt die Ähnlichkeiten mit dem unbekanntem Stoff haben. Die industrielle Herstellung der Verbindung hat damit nichts zu tun und soll auch nicht nachgestellt werden, da bei Erfolg wiederum Produkte entstünden, die nicht zu analysieren sind. Die Eisenpartikel der unbekanntem Probe sind in Zucker eingebettet, darum wurde der Einfluss von Glucose bei der Kristallisation untersucht.

Wie röntgendiffraktometrische Messungen und Elementanalysen bestätigten, ist in diesem Prozess Eisenoxalat entstanden.

Dies ist dahingehend bedeutsam, dass das Produkt Eisenoxalat  $\text{Fe}^{2+}$  beinhaltet, jedoch weder  $\text{Fe}^{2+}$  noch Oxalat zu der ursprünglichen Reaktionsmischung zugegeben wurden. Die einzige Möglichkeit wie beides entstanden sein kann, ist durch eine Reduktion des  $\text{Fe}^{3+}$  bei gleichzeitiger oxidativer Zersetzung von Glucose zu Oxalat.

In dem hier gewählten Reaktionsweg wurde weder Schutzgas eingesetzt, noch das Gefäß verschlossen. Es wurde damit gezeigt, dass über geeignete Additiva  $\text{Fe}^{2+}$  auch an Luftsauerstoff stabilisiert werden kann, wenn das entstehende Produkt nur stabil genug ist.

### 6.6.1. CHN

Eine CHN Analyse des hergestellten Oxalats ergab 13.58 % Kohlenstoff und 1.86 % Wasserstoff, was mit den Literaturwerten von 13.35 % zu 2.24 % für Eisenoxalat Dihydrat sehr gut Übereinstimmt

### 6.6.2. Einkristall XRD

Da die Kristallisation in diesem Versuch zu sehr großen Kristallen geführt hat (Abb. 82 im Anhang Seite 78), wurde die Struktur mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht. Hierbei ergab sich die bekannte Struktur von Eisenoxalat Dihydrat (Abb. 44).

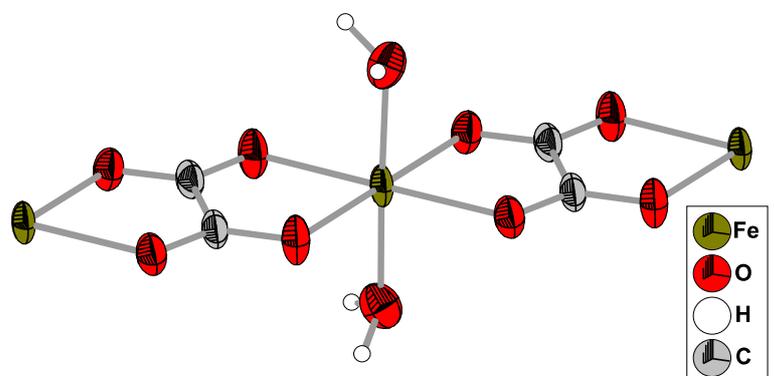


Abbildung 43: Ausschnitt der Kristallstruktur des hergestellten Eisenoxalats. Die Ellipsoide zeigen 90% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## 6.7. Ferrihydrit

### 6.7.1. XRD

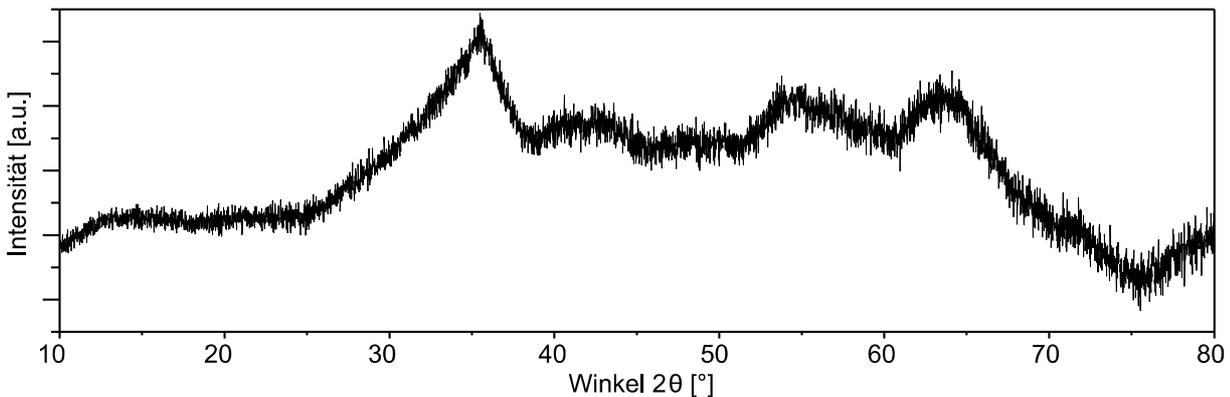


Abbildung 44: Röntgendiffraktogramm einer Ferrihydrit Probe. Zu sehen sind sechs sehr breite Reflexe, womit diese Probe als 6-Linien Ferrihydrit charakterisiert wurde.

Aufgrund seines teilmorphen Charakters ist die Röntgendiffraktometrie für Ferrihydrit nur bedingt nützlich. Die sehr breiten Reflexe des 2- und 6-Linien Ferrihydrits sind zwar charakteristisch, können aber keiner genaueren Untersuchung des spezifischen Stoffes dienen. Die hier benutzte Spezies ist als Übergangszustand von 2- zu 6-Linien Ferrihydrit zu beschreiben. Da es sich hierbei nicht um eine feste, kristalline Struktur handelt, können die erhaltenen Daten nicht mittels Rietveld-Methode analysiert werden. Bei Ähnlichkeit mit dem in Abbildung 44 gezeigten Muster ist von einer Bildung von Ferrihydrit auszugehen. Die in der Literatur<sup>[47]</sup> genannten Werte für die Maxima der Reflexe stimmen mit den hier gezeigten Daten überein. Hierbei kann keine Aussage über die Breite der Reflexe gemacht werden.

### 6.7.2. TEM

Wie es bei einer amorphen Substanz ohne bevorzugte Wachstumsrichtung zu erwarten ist, sind bei dieser Probe sphärische Teilchen zu erkennen. Die in Abbildung 45 gezeigten

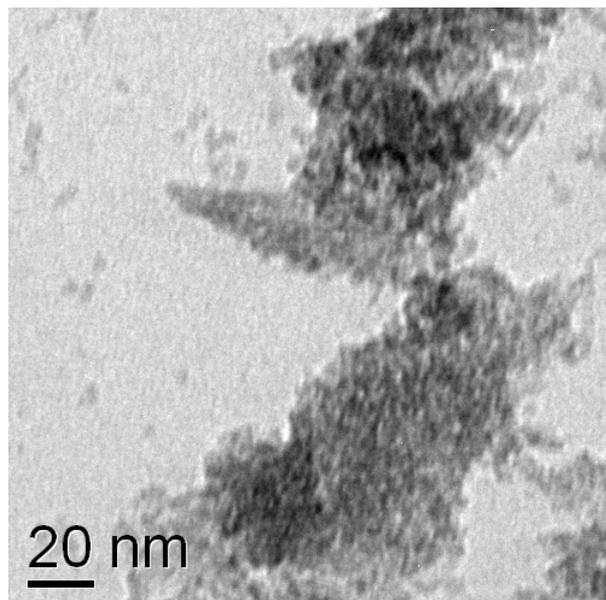


Abbildung 45: TEM Aufnahme einer Ferrihydrit Probe. Die Nanopartikel sind als sphärisch zu erkennen.

Partikel sind aus einer Fällung entstanden welche sofort Abfiltriert wurde und damit keine Zeit hatte größere Partikel zu bilden. Dies erklärt die sehr kleinen Partikel die hier als ~5 nm groß messbar sind. Dies ist ein Vorteil, da es sich somit um sehr ähnliche Partikelgrößen wie in der Testsubstanz **P** handelt.

### 6.7.3. Auflöseverhalten

Entsprechend der Vorhersagen aus Theorie und Literatur wurde Ferrihydrit als sehr schnell auflösend beobachtet.

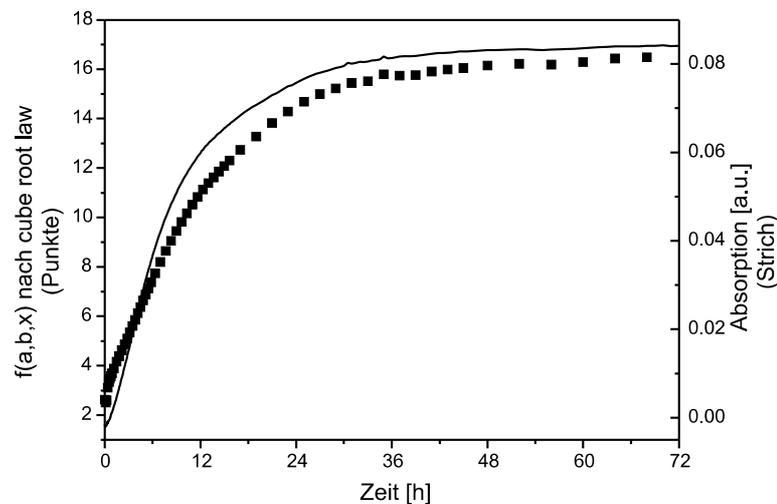


Abbildung 46: Verlauf eines Auflösereperimentes von Ferrihydrit in einer HCl-DSA Lösung ( $pH = 1$ ) sowie der dazu gehörigen Auswertungskurve mittels cube root law.

Formel der Anpassungsgerade von 0 bis 10h:

$$y = 0.0125(1) \cdot t + 2.89(3); R^2 = 0.9928$$

Über die ersten 12 h können die resultierenden Werte der cube root law Berechnung durch eine Gerade ausgedrückt werden. Daraus ergibt sich eine Steigung von  $K_1 = 0.0125(1) \text{ mmol}^{2/3} \text{ min}^{-1} \text{ ml}^{-1}$ . Im Vergleich zu den anderen getesteten Referenzen ist Ferrihydrit die am schnellsten auflösende Spezies. Dies ist verständlich, da Ferrihydrit keine feste Kristallstruktur hat, die aufgebrochen werden müsste. Die schnellere Auflösengeschwindigkeit ist damit sinnvoll und belegt.

## 6.8. Unbekannte Testsubstanz

### 6.8.1. XRD

Um eine brauchbare Probe von **P** per Röntgendiffraktometrie untersuchen zu können, muss zunächst die störende Zucker und Stärkematrix um die Eisenpartikel entfernt werden. Ein einfaches Auswaschen in Wasser bietet sich dabei an, da Zucker sehr gut, die Eisenpartikel hingegen sehr schlecht in Wasser löslich sein sollten. Da das Abtrennen der Matrix lediglich den Effekt hat den Untergrund des Diffraktogramms zu reduzieren, ist bereits eine teilweise Abtrennung ausreichend. Die Aufreinigung der Nanopartikel wird in einer Dialysemembran durchgeführt, welche mit Wasser geflutet und umspült wird. Nach zwei Tagen wird die Membran aus dem Wasserbecken entfernt und zum Trocknen der Luft ausgesetzt. Es wird zu keinem Zeitpunkt eine erhöhte Temperatur angelegt. Die daraus entstandene braune Probe wird auf einem D8-Advance Röntgendiffraktometer gemessen, welches die störende Röntgenfluoreszenz des Eisens unterbindet. Somit ist lediglich die Nanoskaligkeit der Partikel für breite Reflexe verantwortlich, während stark erhöhte Untergrundeffekte ausgeschaltet sind. Das Diffraktogramm (Abbildung 47) kann mittels Rietveld nicht zufriedenstellend ausgewertet werden. In sehr grober Näherung ist eine Anpassung möglich die Magnetit und Goethit im nanoskaligen Bereich liefert. Selbst unter Berücksichtigung der Hürden die diese Probe stellt, ist die gezeigte Auswertung nicht belastbar genug um eine Zuordnung zu rechtfertigen.

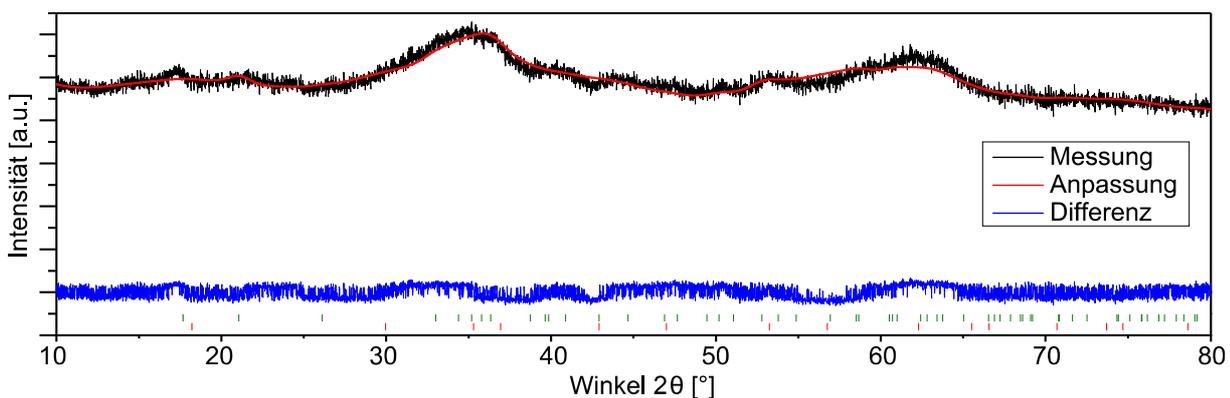


Abbildung 47: Röntgendiffraktogramm einer ausgewaschenen Probe von **P**. Referenzen: rot - zeigt die Reflexlagen von Magnetit (Anteil 88 %); grün - gibt die Lagen von Goethit an (12 %).

Bei einem Vergleich mit Ferrihydrit kann eine bessere Übereinstimmung erkannt werden. Wie bei Ferrihydrit bereits erwähnt, ist dieses nicht mittels Rietveld zu quantifizieren. Abbildung 48 zeigt den direkten Vergleich von Ferrihydrit zu **P**. Die Ähnlichkeit ist direkt ersichtlich. Jedoch sind zusätzliche, kleine Reflexe bei **P** vorhanden. Ohne bessere Auswertemethode kann hierzu nur der Vergleich mit bekannten Phasen herangezogen werden. Es zeigt sich dass Goethit an den fraglichen Stellen Reflexe aufweist.

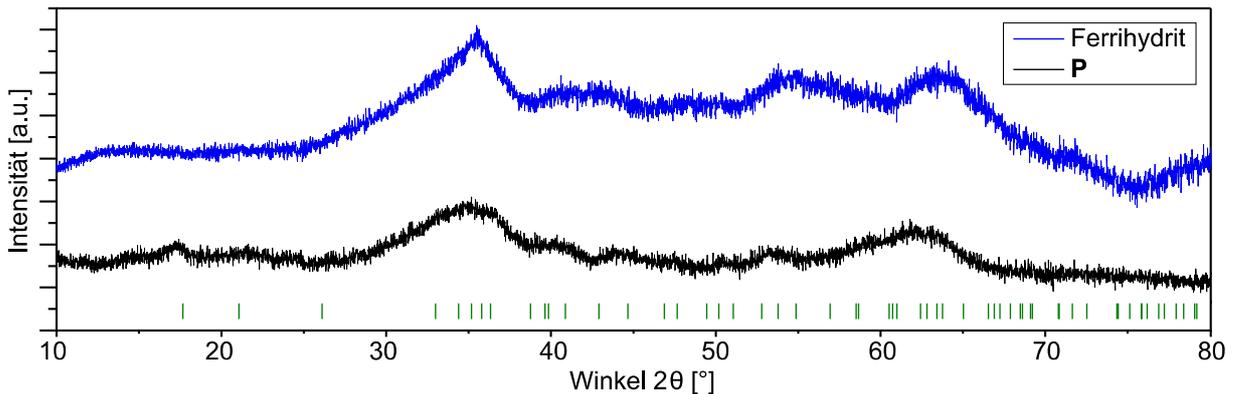


Abbildung 48: Vergleich zur Phasenanalyse von **P** mit teilkristallinem Ferrihydrit. Kleine Reflexe der Nebenphase sind durch Goethit zu erklären. grün: Reflexlagen von Goethit.

Durch die Probenvorbereitung kann das Ergebnis beeinflusst werden. Da die Probe mit Hilfe von Wasser ausgewaschen wurde, ist eine Bildung von Goethit (thermodynamisch stabilste Form unter diesen Bedingungen<sup>[35]</sup>) möglich. Die Detektion von Goethit ist damit noch kein Beweis, dass es sich in der ursprünglichen Probe ebenfalls um Goethit gehandelt hat. Bei der Annahme, dass Goethit ursprünglich vorlag, müsste sich Ferrihydrit durch das Auswaschen gebildet haben. Da das Auswaschen in neutralem Wasser und bei Raumtemperatur stattgefunden hat, ist die Auflösung von Goethit so langsam, dass eine Umwandlung in andere Phasen unmöglich erscheint. Dies gilt zumindest wenn die Umwandlung über die flüssige Phase erfolgt. Eine Umwandlung innerhalb der Goethitkristalle ist ebenfalls unwahrscheinlich. Umwandlungen von Goethit in eine andere Spezies sind hauptsächlich nach Hämatit bekannt. Die Hauptphase Ferrihydrit kann damit über die Probenvorbereitung nicht erklärt werden. Zumindest Ferrihydrit sollte folglich bereits in **P** vorgelegen haben.

### 6.8.2. REM/FIB

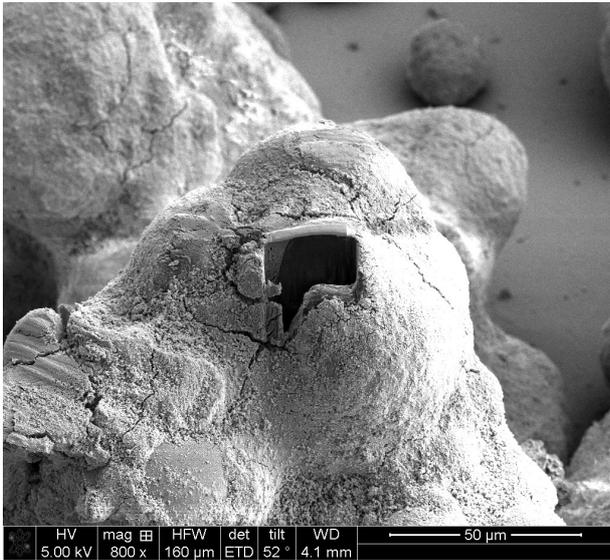


Abbildung 49: REM Aufnahme eines Kornes des unbekanntes Präparates **P** mit Einschnitt durch Gallium-Ionen-Strahl

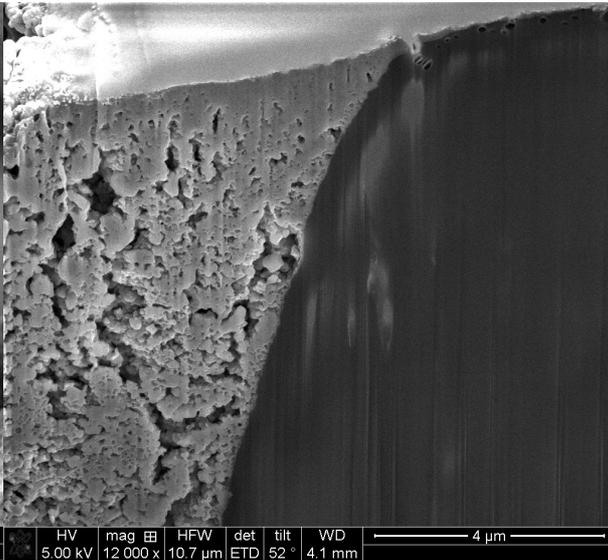
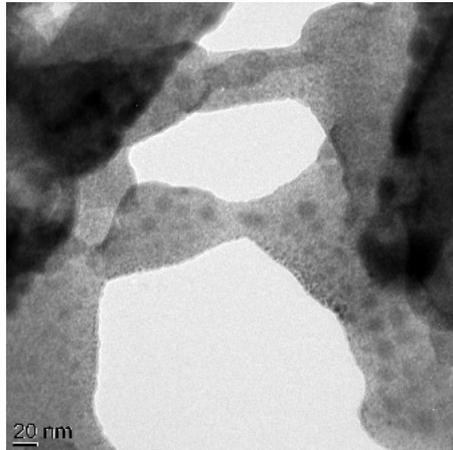


Abbildung 50: Vergrößerter Ausschnitt auf den Schnitt in die Oberfläche eines Kornes. Die poröse Struktur (links) enthält Eisen, in der homogenen Fläche (rechts) ist kein Eisen vorhanden (vergleiche Anhang Abb. 78 und 77)

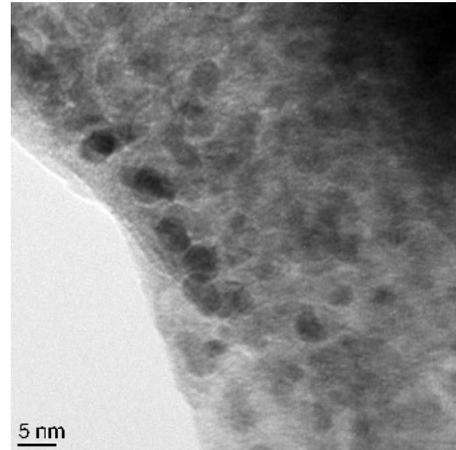
Die Probenvorbereitung, die zur Präparation im FIB<sup>[48]</sup> notwendig ist, hat sich als nicht trivial herausgestellt. Durch die poröse Oberflächenbeschaffenheit der Körner (Abbildung 49) ist es nur schwer möglich eine ausreichend leitende Oberfläche durch das Bedampfen mit Gold herzustellen. Die Risse um das eingeschnittene Loch herum sind durch Aufladung der Probe zu erklären. Durch die nicht abgeführten Elektronen lädt sich die Oberfläche negativ auf und bricht folglich durch die resultierende, interne Abstoßung auseinander. Weitere Schritte der Präparation sind im Anhang Seite 75 Abbildung 72 bis 74 dargestellt.

Da es bei der Präparation mittels FIB darum geht möglichst dünne Schichten aus der Oberfläche zu schneiden, ist dieser Effekt sehr hinderlich. Zur Stabilisierung wird die Oberfläche vor dem Schneiden mit einer dicken Schicht Platin verstärkt. Damit ist es möglich die Probe zu bearbeiten. Dieser Effekt kann jedoch nicht verhindert werden, was im Folgenden zu unscharfen TEM Aufnahmen führt.

## 6.8.3. TEM



*Abbildung 51: TEM Aufnahme einer FIB-Probe von P. Die großen Punkte sind Cluster aus einzelnen Nanopartikeln*

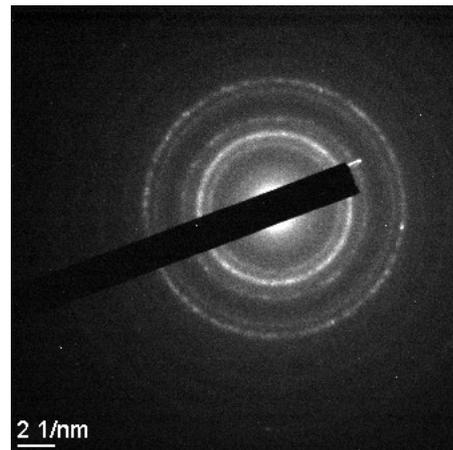


*Abbildung 52: Vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 51. Auch außerhalb der Cluster sind Nanopartikel sichtbar*

Da eine Aufnahme eines unbearbeiteten Korns im TEM nicht möglich bzw. nicht zielführend ist, werden hauptsächlich Schnitte aus der FIB Präparation gemessen. Die zunächst vertretene Annahme war, dass sich alle Eisenpartikel in den Clustern, die in Abbildung 51 sichtbar sind, befinden. Genauere Betrachtungen der Peripherie zeigten, dass diese Vermutung nicht richtig ist. Auch in einer Umgebung ohne Cluster sind einzelne Eisenpartikel sichtbar (Abbildung 52). Die Größe von 2-4 nm, die für ein einzelnes Partikel gemessen wurde, kann durch die vorliegenden Bilder bestätigt werden. Die Form der Partikel ist als nahezu sphärisch zu erkennen. Dies ist ein Vorteil, da die weiteren Auflöserversuche mit einfachen Formeln ausgewertet werden können, die keine Formfaktoren berücksichtigen. Wie bei der Röntgendiffraktometrie kann auch mittels Elektronenbeugung das Kristallgitter bestimmt werden. Das Beugungsbild zu der in Abbildung 52 gezeigten Stelle ist in Abbildung 53 dargestellt. Hierbei gelten die gleichen Einschränkungen wie bei der XRD. Sehr kleine Partikel lassen die Signale diffus auslaufen, viele Partikel die nicht gleich orientiert sind erzeugen einen Ring und keine einzelnen Punkte. Beide genannten Effekte treten hier auf. Die hohe Energie des Elektronenstrahls kann dazu führen, dass bei der Messung die Kristallinität zunimmt<sup>[49]</sup>. Die gezeigten Eisenpartikel, welche als Cluster vorliegen, könnten sich demnach während der Messung verbinden und so schärfere Reflexe liefern. Aus diesem Bild können Netzebenenabstände ermittelt werden. Die in Tabelle 1 aufgeführten Werte ergeben nach dem Vergleich mit der PDF2 Datenbank eine Übereinstimmung mit Magnetit<sup>[50]</sup>.

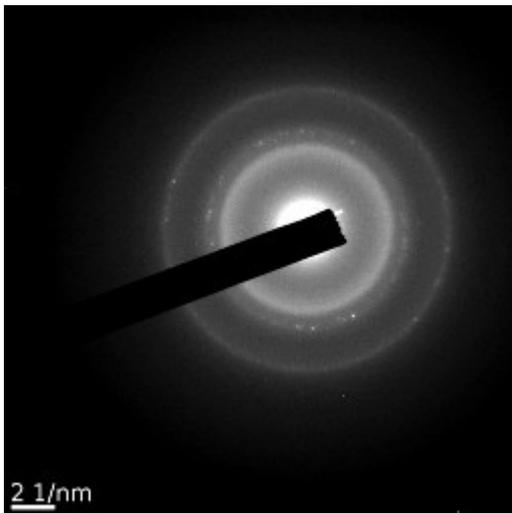
*Tabelle 1: Ermittelte Netzebenenabstände aus einem im TEM aufgenommenen Beugungsbild (siehe Abbildung 53)*

Abstand [pm]	approximierte Intensität [a.u.]
287	40
248	100
204	30
157	5
144	20
107	5
84	5

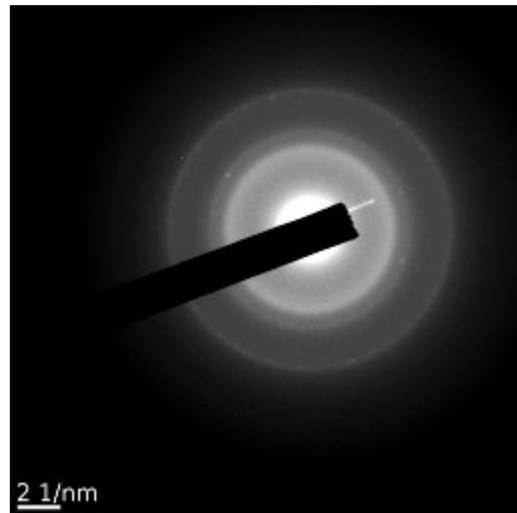


*Abbildung 53: Im TEM aufgenommenes Beugungsbild der in Abbildung 52 gezeigten Stelle (P, Batch 5)*

Neben dem Beugungsbild aus Abbildung 53 wurden noch weitere FIB-Schnitte aus **P** untersucht. Die Beugungsmuster sind in den Abbildungen 54-56 dargestellt.



*Abbildung 54: Beugungsbild einer FIB Probe von **P** (Batch 1)*



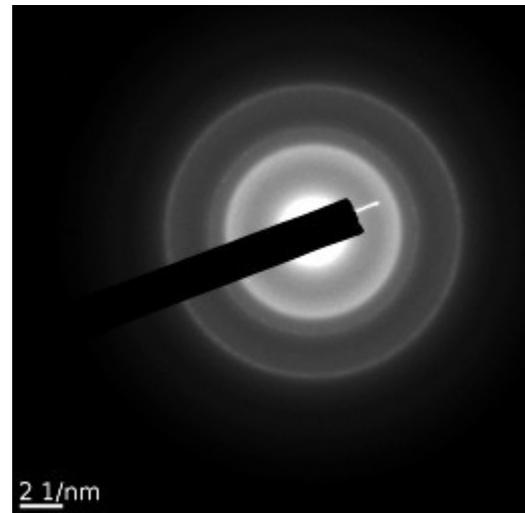
*Abbildung 55: Beugungsbild einer FIB Probe von **P** (Batch 2)*

Wie direkt zu sehen ist, sind die Ringe nicht mehr aus vielen einzelnen Punkten zusammengesetzt (was auf gute Kristallinität zurück zu führen wäre) sondern lediglich diffuse Ringe was durch eher amorphe "Strukturen" hindeutet. Jedoch ähneln diese Aufnahmen keiner völlig amorphen Substanz. Dabei wären keine Ringe sichtbar sondern nur ein diffuser Bereich der vom Initialstrahl nach außen schwächer wird. Die erkennbaren Ringe sind auf

"Netzebenenabstände" zurückzuführen die den Werten aus Tabelle 2 entsprechen. Darunter sind die Werte abgebildet die sich aus den Maxima von Ferrihydrit ergeben.

*Tabelle 2: Aus Beugungsbildern ermittelte Netzebenenabstände in pm*

Probe	Ring 1	Ring 2	Ring3
<b>P</b> Batch 1	253	212	151
<b>P</b> Batch 2	251	212	151
<b>P</b> Batch 4	244	207	145
Ferrihydrit	253	212	147



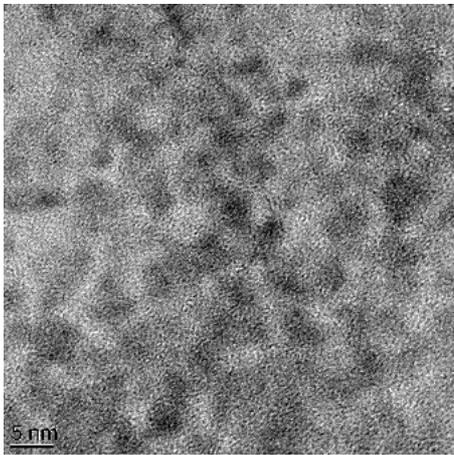
*Abbildung 56: Beugungsbild einer FIB Probe von P (Batch 4)*

Weiterhin sichtbar sind schwache, vereinzelte Punkte die von einzelnen, kristallinen Partikeln herrühren. Es ist zu sehen, dass diese Punkte nicht genau auf den diffusen Ringen liegen.

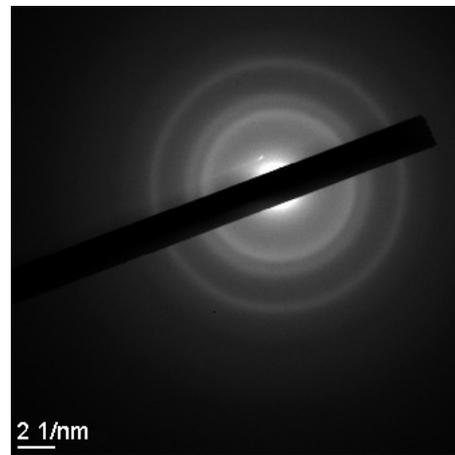
Diese voneinander abweichenden Resultate sind auf die Präparationsmethode<sup>[51][52][53]</sup> zurück zu führen. Der Ga-Strahl, mit dem die Schnitte im FIB durchgeführt werden, hat mehrere Auswirkungen die zu einer Umwandlung führen können. Unter Anderem wird Röntgenstrahlung frei die bis zu 50 nm tief zu einer Beeinflussung führen kann. In der vorliegenden Substanz kann dies mehrere Folgen haben. In der Eisenspezies kommt es zu einem Energieeintrag, der wie eine thermische Behandlung wirken könnte. Damit sind Folgen entsprechend eines Sinterprozesses nicht auszuschließen. Bei Ferrihydrit ist dies eine Erhöhung der Kristallinität bei gleichzeitiger Phasenumwandlung zu einer der kristallinen Spezies. Weiterhin sind die organischen Moleküle anfällig für hoch energetische Strahlung. Diese könnten zerstört werden und dabei Radikale bilden. Als Folgereaktion ist eine Reduktion von Eisen III zu Eisen II denkbar.

Weiterhin wird das zur XRD-Messung präparierte Produkt im TEM untersucht. Da die Matrix um die einzelnen Partikel abgetrennt wurde, ist keine feste Anordnung der Teilchen vorhanden. Die Nanopartikel ordnen sich in einer sehr dünnen Schicht auf dem Probenträger an (Abbildung 57). Wie bereits aus der XRD Messung bekannt ist die Nebenphase nur in geringem Anteil vorhanden und kann damit in dem ungenaueren TEM Beugungs-Bild (Abbildung 58) nicht erkannt werden. Zu sehen sind nur die drei diffusen Ringe, jedoch keine

scharfen Punkte. Diese Probe wurde zu keiner Zeit einer erhöhten Temperatur oder Strahlung ausgesetzt. Dadurch erscheint es plausibel, dass sich überhaupt keine gut kristallinen Spezies erkennen lassen.

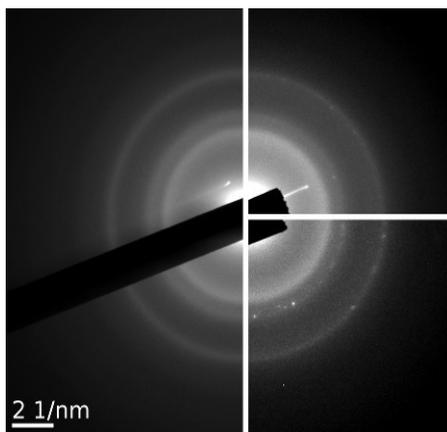


*Abbildung 57: TEM Aufnahme der ausgewaschenen Probe. Die Größe der Partikel ist nah an der Detektionsgrenze*



*Abbildung 58: Im TEM aufgenommenes Beugungsbild der in Abbildung 57 gezeigten ausgewaschenen Probe*

Zum direkten Vergleich sind in Abbildung 59 mehrere Beugungsmuster zusammengefasst. Zu erkennen ist die direkte Übereinstimmung. Eine Strukturbestimmung wäre allein aus diesen Daten nicht möglich. Der Vergleich legt jedoch nahe, dass es sich in allen Proben außer der des Batch 5 um die gleiche Substanz handelt. Das Ergebnis von Batch 5 kann über die Probenvorbereitung erklärt werden und gilt damit als nicht repräsentativ.



*Abbildung 59: Zusammenschnitt der Beugungsbilder aus Abbildung 54, 55 und 58.  
links: ausgewaschenes **P**  
rechts oben: FIB **P** Batch 2  
rechts unten: FIB **P** Batch 1  
Die Skala ist für alle Teile gültig.*

#### 6.8.4. Auflöseverhalten

Mehrere Chargen von **P** liegen vor. Da sich die Farben der Proben unterscheiden, soll zunächst eine Untersuchung auf deren Vergleichbarkeit angestellt werden. Gleiche Mengen der einzelnen Proben werden dem Auflösemedium ausgesetzt. Dies geschieht sowohl mit, als auch ohne Zusatz von HCl zur Ligand/Indikator Lösung.

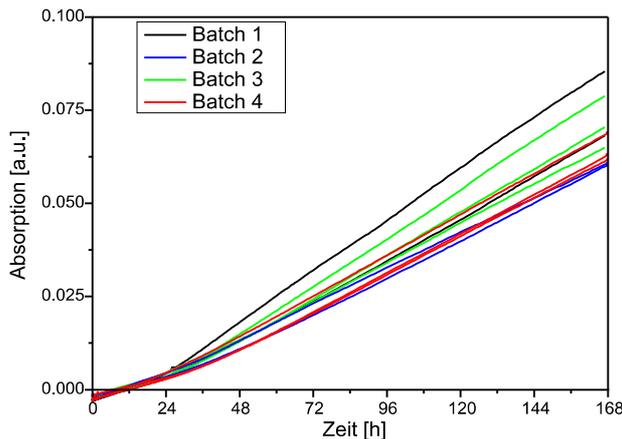


Abbildung 60: Untersuchung auf Vergleichbarkeit unterschiedlicher Chargen von **P**. Die hier gezeigten Kurven entstanden bei  $\text{pH} = 3$ . Eine Korrelation ist eindeutig zu erkennen.

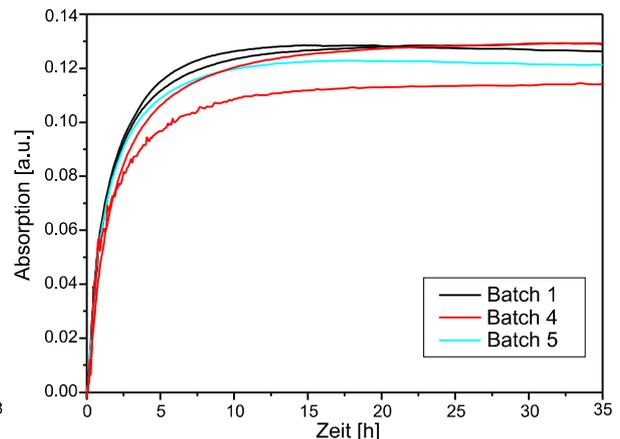


Abbildung 61: Untersuchung auf Vergleichbarkeit unterschiedlicher Chargen von **P**. Die hier gezeigten Kurven entstanden bei  $\text{pH} = 1$ . Eine Korrelation ist eindeutig zu erkennen.

Die sehr gute Übereinstimmung aller getesteten Proben ist aus Abbildung 60 und 61 leicht zu erkennen. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist das Verhalten aller Proben als gleich zu betrachten. Im Weiteren wird daher keine Unterscheidung der einzelnen Chargen mehr vorgenommen.

Weiterhin ist aus den Abbildungen 60 und 61 zu entnehmen, dass bei den gewählten Versuchsbedingungen die Absenkung des pH einen starken Einfluss auf die Auflösegeschwindigkeit hat. Selbst nach sieben Tagen ist bei der schwach sauren Probe die Absorption geringer, als bei der stark sauren nach sieben Stunden. Wie aus der Theorie (Kapitel 3.5.) zu entnehmen ist, kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ligand und Säure nicht immer eine Beschleunigung der Auflösung durch pH-Erniedrigung erhalten werden. Diese beiden Abbildungen bestätigen die Annahme, dass der Ligand DSA auch in stark sauren Medien noch ausreichend viele Komplexe bildet und damit die Korrelation von pH zu Auflösegeschwindigkeit für diesen Fall zutrifft.

Bei einem pH von 1 ist die Auflösung von **P** sehr rasch beendet. Bereits nach wenigen Stunden ist die maximale Absorption erreicht.

Aus vorangegangenen Messungen<sup>[44]</sup> ist der Eisengehalt in **P** mit 20.5 % bestimmt worden. Ein Experiment soll dies bestätigen indem gleichzeitig die Anwendbarkeit des Lambert Beer'schen Gesetzes in dem gewählten Konzentrationsbereich überprüft werden soll. Abbildung 62 zeigt das Resultat dieses Versuchs. Die auf 1 festgesetzte Einwaage der roten Kurve entspricht dabei der herkömmlich gewählten Einwaage aller anderen Messungen. Zu sehen ist eine Korrelation wie sie in der Theorie vorhergesagt wird. Die genaue lineare Anpassung, welche die Anwendbarkeit des Lambert Beer'schen Gesetzes bestätigt ist in Abbildung 63 aufgetragen. Aus diesen Werten kann der Gehalt an Eisen berechnet werden. Nach dieser Methode beträgt der Massenanteil von Eisen in der unbekannt Probe 18.1 %. Die Abweichung ist dadurch zu erklären, dass bei einem pH von 1 lediglich ~92 % des gelösten Eisens im Komplex gebunden sind. Dies ist aus den Komplexbildungskonstanten und pKs Werten des Systems Fe-DSA<sup>[37]</sup> zu entnehmen. Nach Einberechnen dieses Faktors ergibt sich ein Gehalt von 19.7 % Eisen in **P**. Obwohl dieser Wert bereits sehr gut mit dem Richtwert übereinstimmt, ist dieser immer noch zu klein. Dies kann auf weitere Komplexbildungen zurückzuführen sein, die nicht genau Quantifiziert werden können.

Da das Medium mit Salzsäure versetzt wurde ist eine hohe Konzentration an Chlorid vorhanden. Trotz der geringen Komplexbildungskonstante von Eisen mit Chlorid kann es bei sehr hohem Überschuss zu einem geringen Austausch kommen womit die direkte Korrelation von Absorption zu Konzentration nicht mehr zutrifft; es wird bei gleicher Umrechnung eine zu geringe Konzentration erhalten. 19.7 % ist damit als untere Grenze des wahren Gehalts zu verstehen.

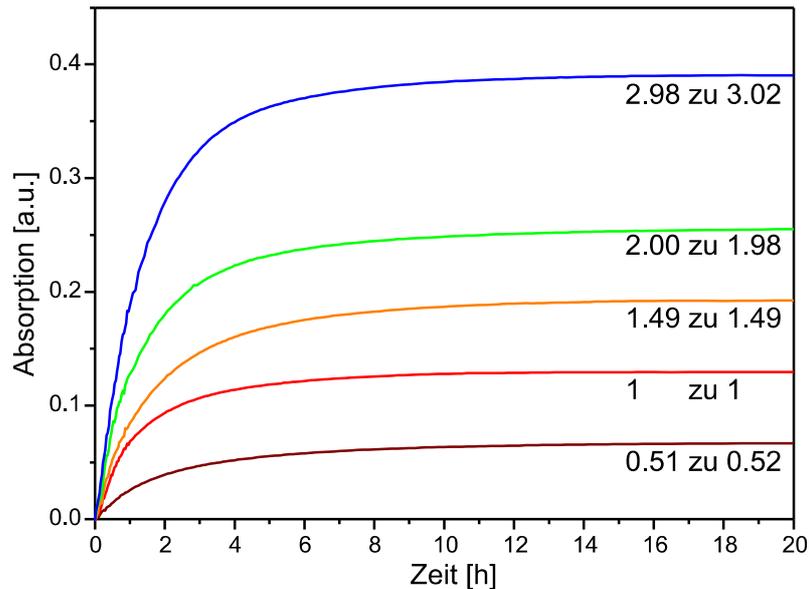


Abbildung 62: Auflösekurven von **P** bei unterschiedlichen Einwaagen. Die Angaben an den Kurven gibt das Verhältniss Einwaage zu Endabsorption an. Die Werte der roten Kurve wurden willkürlich auf 1 gesetzt.

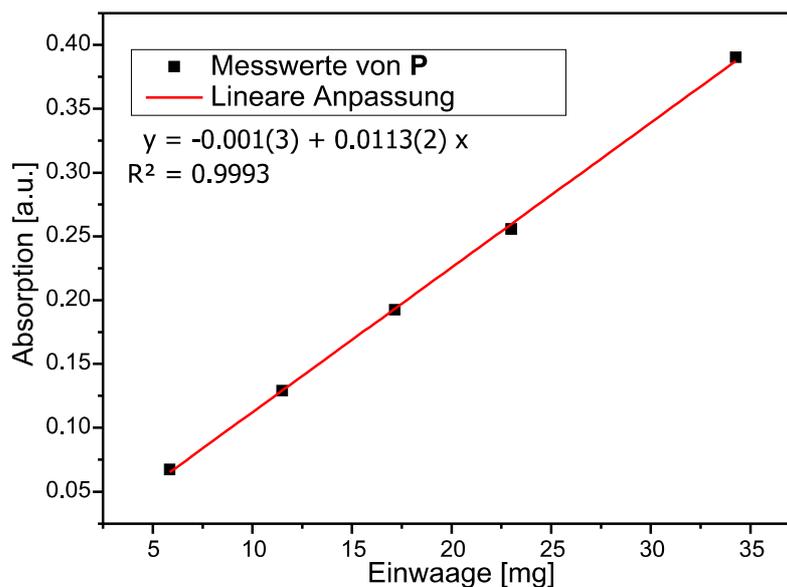


Abbildung 63: Auswertung der in Abbildung 62 gezeigten Auflösekurven. Die aufgetragenen Einwaagen sind mit **KCl** zu verstehen. Der Anteil von **P** an der Mischung beträgt 9.76 %. Nach Umrechnung ergibt sich ein Massengehalt von 18.1 % Eisen in **P** (ohne Betrachtung der Komplexbildung, siehe Text)

Auch das zuvor ausgewaschene **P**, welches für die Charakterisierung mittels XRD hergestellt wurde, wird auf seine Auflösekinetik hin untersucht. Hierzu ist eine zusätzliche Analyse notwendig: die Bestimmung des Eisenanteils. Mittels AAS wurde dieser auf 38 % festgestellt.

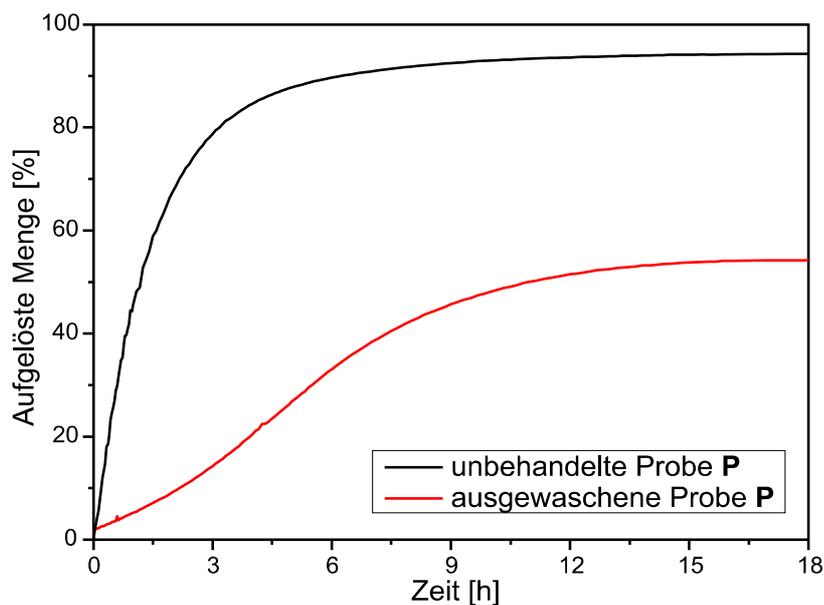


Abbildung 64: Vergleich einer ursprünglichen Probe von **P** mit einer ausgewaschenen Probe. Die Messungen des ausgewaschenen Präparates zeigt eine verstärkte Bildung des unbekanntes, grünen Komplexes.

Wie in Abbildung 64 zu sehen, ist der Verlauf der Kurve unterschiedlich zu der des unbehandelten **P**. Besonders in den ersten drei Stunden ist durch eine völlig andere Form der Auflösekurve der Unterschied deutlich. Während unbehandeltes **P** sofort mit einer schnellen Auflösung beginnt, braucht die ausgewaschene Probe eine gewisse Anlaufzeit.

Der Verlauf der beiden Kurven steht nur im ersten Moment im Widerspruch. Durch vorangegangene XRD Messungen ist bekannt, dass sich beim Auswaschen ein kleiner Teil Goethit gebildet haben kann. Dieses löst sich extrem langsam auf. Unter der Annahme, dass sich die kleinsten Teilchen auf Grund erhöhter Reaktivität als erstes zu Goethit umgewandelt haben, sind im ausgewaschenen Produkt nur noch mittelgroße und große Partikel des ursprünglichen Materials vorhanden. Diese lösen sich zu Beginn etwas langsamer auf, während die Goethit Partikel unabhängig von ihrer Größe immer sehr langsam zersetzt werden.

Weiterhin kann sich Goethit an der Oberfläche der Partikel gebildet haben. Dadurch würde eine dünne, passivierende Schicht entstehen. Zu Beginn der Auflösung wird diese dünne Schicht langsam abgetragen. Sobald die darunter liegende Spezies erreicht ist, beschleunigt

sich die Auflösengeschwindigkeit. Bei kristallinen Nanopartikeln wäre dies eine unwahrscheinliche Theorie, da die Phasengrenze innerhalb der Nanopartikel eine sehr hohe Energie hätte. Unter der Annahme Ferrihydrit als Hauptphase vorliegen zu haben, könnte dies jedoch plausibel sein. Da sich bei der Auswaschung zunächst die äußerste Schicht umwandeln würde und die amorphe Anordnung des Ferrihydrit keinen Widerstand zur Umordnung bietet, sind Schichten von wenigen Atomlagen Goethit über Ferrihydrit denkbar.

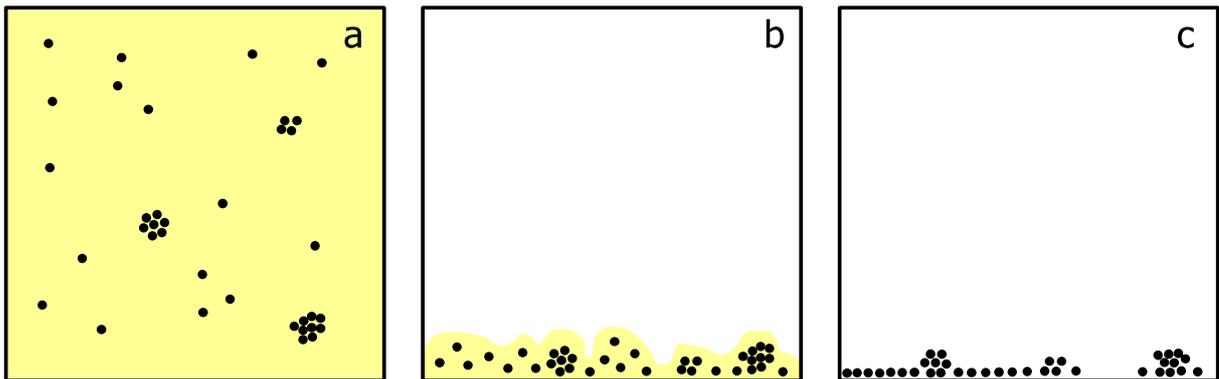


Abbildung 65: Schematische Darstellung des fortschreitenden Auswaschungsprozesses. a) ursprüngliches **P**; b) ausgewaschenes **P**; c) eisenhaltige Nanopartikel ohne Matrix

Ein dritter Faktor der den Verlauf erklärt ist in Abbildung 65 dargestellt. a) Durch die Zuckermatrix der Probe sind die einzelnen Partikel bereits im Feststoff in niedriger Konzentration vorhanden. Sie befinden sich weit auseinander und von einem leicht löslichen Stoff umgeben. b) Durch das Auswaschen des Zuckers wird die Konzentration im Feststoff erhöht und die Partikel haben nur noch geringe Abstände zueinander. Weiterhin ist die Oberflächenbeschichtung der einzelnen Partikel durch Glucose zumindest so fest an das Teilchen gebunden, dass es vorher nicht abgelöst werden konnte. Damit besteht auch jetzt kein Grund für eine schnelle Abtrennung der Glucose. Erst durch den Auflöseprozess und das Vorhandensein von Säure und Ligand wird auch die Zuckerschicht entfernt. Makroskopisch ist damit ein Pulver entstanden, welches sich bei optimaler Durchmischung im Medium ebenfalls wie **P** verhalten würde, jedoch am Anfang wie ein kompakter Feststoff agiert und damit erst während des Prozesses in den optimalen Zustand überführt wird. c) Wäre ein vollständiges Abtrennen der Zuckermatrix möglich, ohne die Struktur noch stärker zu verändern, könnten die resultierenden Partikel mit herkömmlichen Referenzen verglichen werden. Dies scheint jedoch zur Zeit nicht möglich zu sein, da einfaches Lösen bereits versucht wurde, eine Substitution lediglich zu einer anderen Beschichtung führen würde und

eine thermische Behandlung zum Zersetzen der Glucose sehr wahrscheinlich auch die reaktiven Nanopartikel umwandeln würde (Veränderung der Kristallinität bei Ferrihydrit immer mit Umwandlung in andere Spezies verbunden).

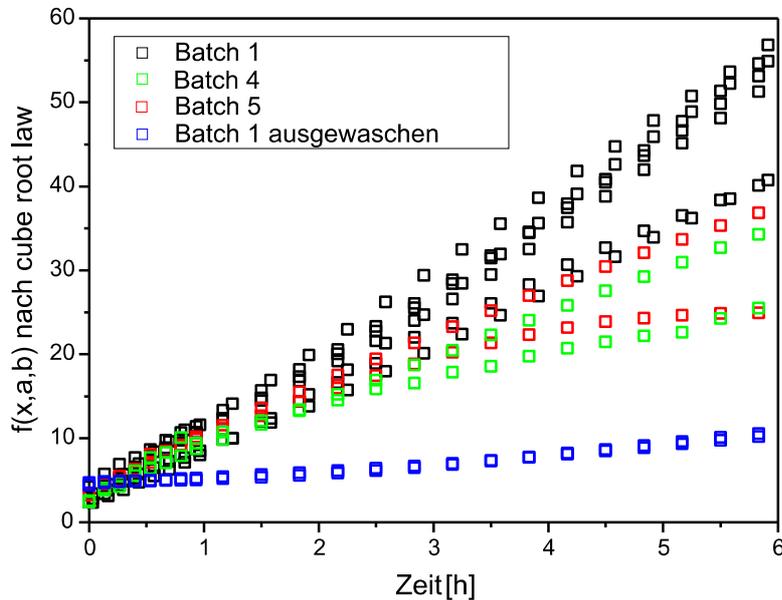


Abbildung 66: Umrechnung mehrerer Auflösekurven von ursprünglichem und ausgewaschenem **P** mittels cube root law. Die Auflösekurven sind in den Abbildungen 61, 62 und 64 dargestellt. Formel der Anpassungsgerade von 0 bis 6h:  
 unbehandelt  $y = 0.118(2) \cdot t + 2.9(3)$ ;  $R^2 = 0.8642$  (gemeinsame Auswertung)  
 ausgewaschen  $y = 0.0179(3) \cdot t + 3.95(6)$ ;  $R^2 = 0.9603$  (gem. Ausw.)

Die Auswertung der Proben von **P** mittels cube root law fasst die unterschiedlichen Verläufe in wenigen Zahlen zusammen. Das unbehandelte **P** hat einen Wert von  $K_1 = 0.118(2) \text{ mmol}^{2/3} \text{ min}^{-1} \text{ ml}^{-1}$ , für das ausgewaschene Präparat ergibt sich ein Wert von  $K_1 = 0.0179(3) \text{ mmol}^{2/3} \text{ min}^{-1} \text{ ml}^{-1}$ . Die erhaltenen Funktionsgraphen sind in Abbildung 66 aufgetragen. Direkt ersichtlich ist die sehr gute Annäherung der Kurven an Geraden. Das vom cube root law vorhergesagte Verhalten wird von diesen Partikeln verfolgt. Wie zu erwarten war, ist die Steigung bei ausgewaschenem **P** viel geringer als beim unbehandelten Produkt. Die angegebenen Geradengleichungen der angepassten Funktion wurde durch eine gemeinsame Auswertung aller Messpunkte erhalten. Es handelt sich damit um einen Mittelwert und der dazu gehörige  $R^2$ -Wert ist entsprechend niedriger. Die Anpassung jeder einzelnen Kurve ergibt hingegen  $R^2$ -Werte von  $\sim 0.99$ .

## 7. Diskussion

### 7.1. Vergleich der Ergebnisse

Da es sich bei der Auflösekinetik um ein vergleichendes Verfahren handelt, müssen die erhaltenen Ergebnisse noch in den Kontext der reinen Substanzen gesetzt werden.

Zunächst sollen die Auflösekurven aller Spezies verglichen werden. Im Medium bei  $\text{pH} = 1$  wurden diese für alle Substanzen aufgenommen und sind in Abbildung 67 zusammengestellt. Innerhalb der  $\text{Fe}^{3+}$ -haltigen Strukturen ist genau die aus der Theorie bekannte Reihenfolge der Geschwindigkeiten zu erkennen. Jedoch sind selbst die beiden schnellsten Spezies, welche in sehr ähnlicher Morphologie zur unbekanntenen Probe vorliegen, nicht schnell genug um an **P** heran zu reichen. Magnetit kann in diesem Vergleich nur mit langsamer Geschwindigkeit ermittelt werden. Zwar ist die Größe der Partikel vergleichbar klein, jedoch ist die Oberfläche der Magnetitpartikel modifiziert. Somit kann die Auflösung der hier benutzten Magnetitpartikel nur schwer als Referenz zu **P** genutzt werden. Weiterhin sind die Partikelgrößen von Goethit und Hämatit um zwei Größenordnungen zu groß um einen direkten Vergleich mit **P** zuzulassen. Da sich genau diese Teilchen jedoch bereits aus der Literatur bekannt sehr langsam auflösen, ist dies ein geringeres Problem.

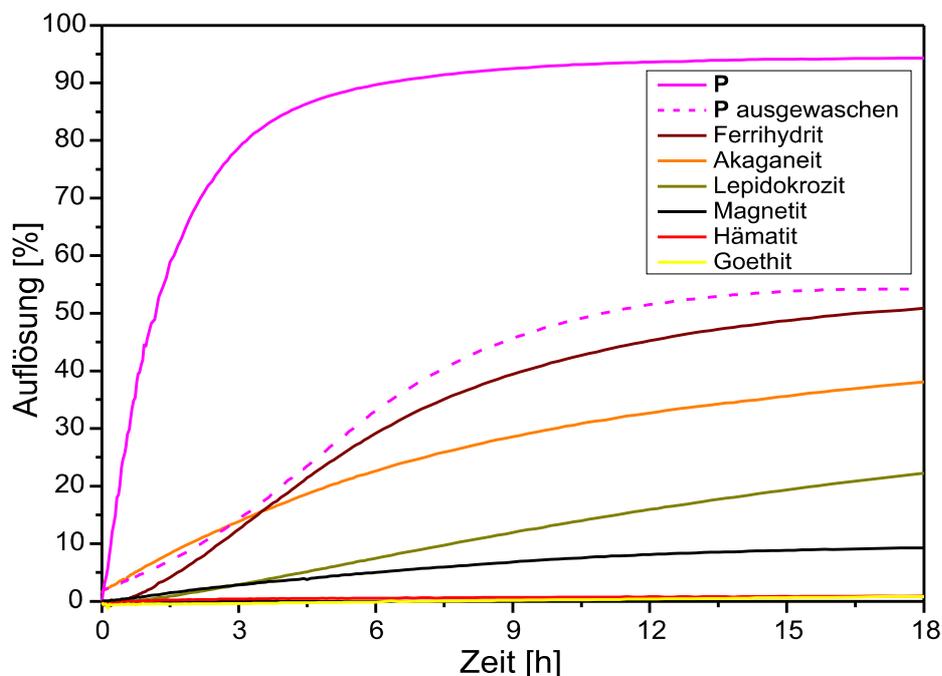


Abbildung 67: Übersicht der aufgenommenen Auflösekurven verschiedener Eisenspezies. Diese Kurven wurden bei  $\text{pH} = 1$  aufgenommen, der Eisengehalt ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

Beim Vergleich mit ausgewaschenem **P** ist zu erkennen, dass die Form ähnlich zu Ferrihydrit ist. Diese beiden Kurven sind die einzigen die zunächst langsam starten und danach an Geschwindigkeit zunehmen. Die Kurven deuten an, dass auch ausgewaschenes **P** keine vollständige Auflösung erfährt. Dies ist jedoch falsch und darauf zurückzuführen, dass die Messungen von ausgewaschenem **P** stets durch das unbekannte, grüne Produkt beeinflusst wurde. Ohne dieses Nebenprodukt würde die Kurve höhere Konzentrationen liefern.

Durch das cube root law können die aufgenommenen Kurven auf lediglich einen Parameter reduziert werden. Als Übersicht über alle diese Parameter dient Tabelle 3. Es ist leicht zu erkennen, dass keiner der Parameter ähnlich zu dem der unbekanntes Substanz ist. Der hier angegebene Wert ist ein Mittelwert, der aus Zahlen zwischen 0.15 und 0.08 ermittelt wurde. Dies ergibt eine Abweichung vom Mittelwert von etwa 25 %. Die Präzision dieser Methode ist damit als eher schwach zu bezeichnen.

Das ausgewaschene **P** hat einen Wert in der Größenordnung von Ferrihydrit. Bei der gerade genannten Unsicherheit erscheinen diese beiden Werte bereits als sehr ähnlich. Ein Mittelwert für Ferrihydrit und ausgewaschenes **P** läge bei 0.0152. Von diesem weichen die beiden Stoffe nur um 17 % ab. Eine tatsächliche Übereinstimmung kann auf diese Weise jedoch nicht bewiesen werden.

Die restlichen Substanzen zeigen in ihren Werten den aus der Theorie vorhergesagten Verlauf. Auch mit der genannten Unsicherheit liefern die restlichen Substanzen stark abweichende Werte, sowohl zu **P** als auch ausgewaschenem **P**. Es wird damit als unwahrscheinlich erachtet, dass es sich bei **P** um eine der kristallinen Spezies handeln könnte.

*Tabelle 3: Zusammenstellung aller durch das cube root law ermittelten Werte. Einheit von  $K_1$  ist  $\text{mmol}^{2/3} \text{min}^{-1} \text{m}^{-1}$*

Substanz	$K_1$	Substanz	$K_1$
<b>P</b>	0.118(2)	Lepidokrozit	0.0054(2)
<b>P</b> (ausgewaschen)	0.0179(3)	Magnetit	0.00085(1)
Ferrihydrit	0.0125(1)	Goethit	0.00031(2)
Akaganeit	0.0079(1)	Hämatit	0.00019(1)

Weiterhin ist der große Unterschied der beiden unbekanntes Proben zu bewerten. Allein das Entfernen eines Teils der Matrix führt zu einer drastischen Absenkung der Auflösengeschwindigkeit. Damit ist ein massiver Eingriff der Matrix auf die Auflösung belegt. Da auch nach dem Auswaschen noch ein größerer Teil der Matrix vorhanden ist, kann nicht

vorhergesagt werden, wie sich die reinen Nanopartikel von **P** verhalten würden. Da bereits der Teil der Matrix, der sich leicht löst, entfernt wurde, ist es ebenfalls denkbar, dass sich die Auflösung bei weiterem Abtrennen der Matrix wieder beschleunigt. Die Matrix hätte in diesem Fall bei ausgewaschenem **P** als passivierende Oberflächenbeschichtung gewirkt.

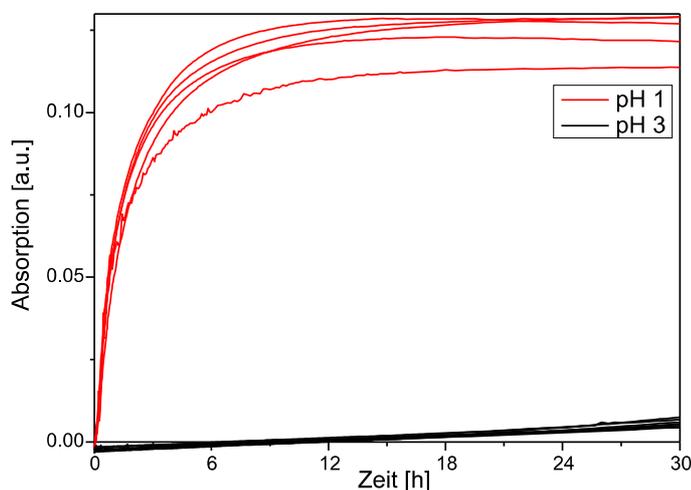


Abbildung 68: Auflösungskurven der unbekannt Probe bei unterschiedlichen pH-Werten. Die Einwaage ist für alle Kurven annähernd gleich

Wie in Abbildung 68 zu sehen, ist das zuvor festgestellte Verhalten von **P** im schwach sauren Medium stark verändert. Die sehr schnelle Auflösekinetik bei pH=1 (rot) ist bereits bei pH=3 (schwarz) nicht mehr vorhanden.

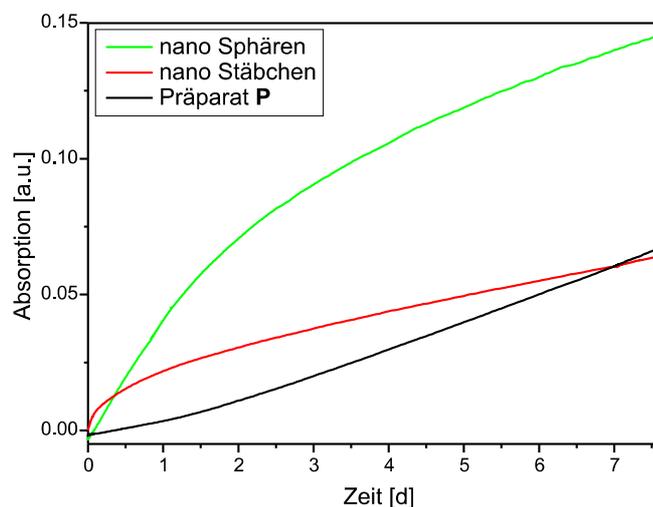


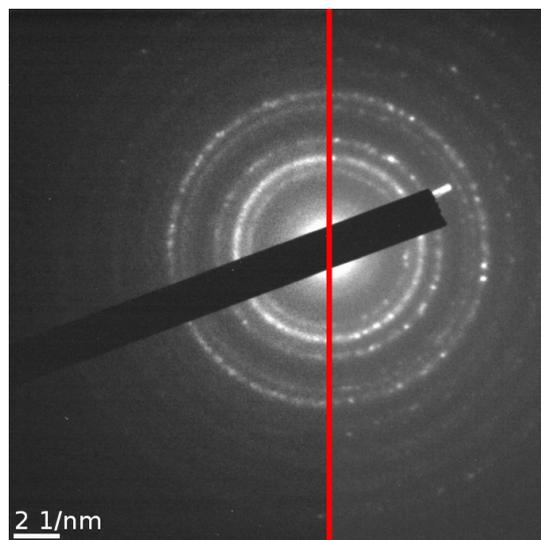
Abbildung 69: Vergleich zweier Akaganeitproben mit **P** (pH = 3). Keiner der Stoffe konnte bei diesen Bedingungen zu vollständiger Auflösung gebracht werden.

Nachdem Akaganeit im stark Sauren eine der Substanzen ist, die sich nach **P** am schnellsten

auföst, kann in Abbildung 69 beobachtet werden, dass im schwach Sauren das Verhältnis umgedreht vorliegt. Hier wird die unbekannte Probe sehr viel langsamer aufgelöst.

Fazit: Aufgrund dieser Messwerte ist es nicht möglich die Eisenspezies, die in **P** vorliegen, genau zu charakterisieren. Es gibt lediglich Hinweise auf Ferrihydrit, jedoch keine direkte Übereinstimmung. Andererseits ist auch kein Ausschluss möglich. Wie das Auswaschen zeigt ist die Matrix sehr wichtig für den Auflöseprozess. Da keine der Substanzen die genaue Matrix simulieren kann, steht eine positive Bestimmung immer noch aus.

Durch Beugungsversuche kann eine Zuordnung der eisenhaltigen Spezies zu Ferrihydrit



*Abbildung 70: Zusammenschnitt der Beugungsbilder aus TEM Aufnahmen. links: **P** (nur Batch 5); rechts: nanokristalliner Magnetit (Skala für beide gleich)*

nahegelegt werden. Sowohl das Röntgendiffraktogramm als auch Elektronenbeugungsmuster von ausgewaschenem wie auch FIB-präpariertem **P** liefern Signale an den gleichen Stellen wie Ferrihydrit. Eine einzige im FIB bearbeitete Probe liefert Magnetit als vorliegende Spezies. Dies ist durch die Bearbeitung selbst zu erklären. Der in Abbildung 70 gezeigte Zusammenschnitt belegt das Ergebnis für diese Probe. Diese Aufnahme ist jedoch nicht repräsentativ, da es sich hierbei um die erste im FIB bearbeitete Probe handelt, bei der noch ohne Erfahrungswerte mit dieser Probenart eine längere Bearbeitungszeit auch zu erhöhter

Strahlenbelastung geführt hat.

Das Beugungsmuster aus der XRD Messung kann durch Literaturvergleiche und den direkten Vergleich zu einer vorliegenden Substanz Ferrihydrit zugeordnet werden. Die Natur des Ferrihydrits macht eine quantitative Zuordnung mittels Rietveld unmöglich.

*Tabelle 4: Zusammenstellung der Übereinstimmungen der bei **P** (Batch 5; nicht repräsentative Probe) gemessenen Netzebenenabstände zu bekannten Strukturen. + : Übereinstimmung, - : keine Übereinstimmung, ~ : breiter Reflex könnte diesen beinhalten; (Vergleiche sind mittels Pearson und PDF2 Datenbank durchgeführt worden)*

Abstand [pm]	$\alpha$ -FeOOH	$\beta$ -FeOOH	$\gamma$ -FeOOH	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> H	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
287	-	+	+	+	-	+
248	+	+	-	+	~	+
204	+	+	+	+	~	+
157	+	-	-	-	-	+
144	+	-	-	-	~	+
107	-	-	-	-	-	+
84	-	-	-	-	-	+

Die in Tabelle 4 zusammengefassten Werte zeigen, dass die in der Literatur als Magnetit aufgeführte Struktur in allen Reflexen mit Batch 5 von **P** übereinstimmt. Da auch das hier synthetisierte Magnetit im TEM die gleichen Werte ergibt (Abbildung 70) ist es erwiesen, dass es sich in diesem einen Fall um Magnetit handelt. In allen anderen FIB Proben sowie der ausgewaschenen Probe ist Tabelle 5 heranzusiehen.

*Tabelle 5: Übersicht aller Beugungsdaten. Die Daten zu Ferrihydrit wurden per XRD, die restlichen per TEM ermittelt. Aufgeführt sind die zu den Ringen gehörenden Netzebenenabstände in pm.*

Ring #	<b>P</b> Batch 1	<b>P</b> Batch 2	<b>P</b> Batch 4	<b>P</b> ausgewaschen	Ferrihydrit
1	253	251	244	249	253
2	212	212	207	209	212
3	151	151	145	149	147

## 7.2. Resultat

Ein Überblick der Resultate ist in Abbildung 71 gezeigt. Der Vergleich der Ergebnisse ergibt Ferrihydrit als wahrscheinlichste Struktur. Die guten Übereinstimmungen von XRD und TEM mit den Daten von Ferrihydrit geben ein starkes Signal in Richtung der teilamorphen Spezies. Magnetit konnte nur in einer einzigen Probe nachgewiesen werden. Da es genug Hinweise darauf gibt hierbei ein Artefakt der Bearbeitung zu sehen, wird dieser Befund als nicht charakteristisch eingestuft.

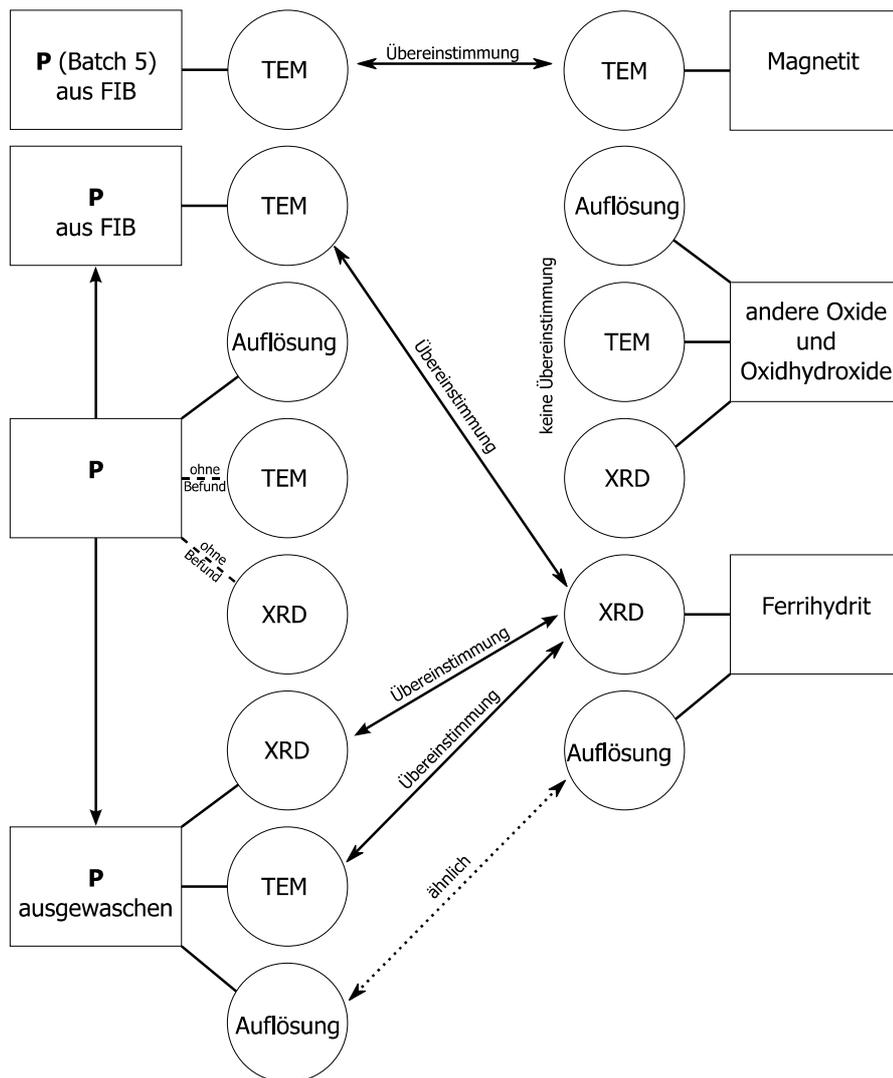


Abbildung 71: Übersicht der vorliegenden, positiven Befunde zur Charakterisierung von **P**.

Die Auflöserversuche von **P** zeigen ein völlig anderes Verhalten als bei allen anderen getesteten Substanzen. Selbst eine Probe von **P** die zuvor durch Auswaschen von einem Teil der Zuckermatrix getrennt wurde, ergibt ein abweichendes Bild. Ferrihydrit kann unter

Berücksichtigung der starken Streuung der Ergebnisse mit dem ausgewaschenen **P** in Verbindung gebracht werden. Weiterhin zeigen verschiedene Proben aus verschiedenen Chargen reproduzierbares, ähnliches Verhalten. Diese Reproduzierbarkeit bezieht sich auf die generelle Form der Auflösekurve. Die daraus resultierenden Analysewerte des cube root laws schwanken stark.

Kann die Matrix nicht vollständig nachgebildet werden, scheint es nicht möglich eine gleichartige Auflösung zu erhalten. Auch die Größe der Partikel ist in dem vorliegenden Fall eine große Hürde. Gerade bei Nanopartikeln, bei denen die Oberfläche ausschlaggebend ist, geht auch eine Oberflächenbeschichtung stark in die Messung ein.

Zusammenfassend kann für die Auflösekinetik als Messmethode festgestellt werden, dass eine sehr ähnliche Kinetik nur durch eine sehr ähnliche Substanz inklusive Matrix erzeugt werden kann. Es wurde damit gezeigt, dass die Auflösekinetik in diesem Fall nicht zum Ziel führen kann, da nicht nur die Eisenpartikel selbst, sondern auch die umgebende Matrix nicht vollständig bekannt ist, bzw. nachgebildet werden kann. Jedoch ist durch die gezeigte Empfindlichkeit bei jeder Übereinstimmung festzuhalten, dass nahezu gleiche Substanzen vorliegen. Damit zeigt die Auflösekinetik, dass alle Chargen von **P** trotz unterschiedlicher Farbe nahezu gleich sein müssen.

Weiterhin wurde gezeigt, dass es möglich ist alle Strukturen mit der gleichen Analysefunktion auszuwerten. In der Literatur<sup>[35]</sup> wurde zumeist für jede Struktur eine eigene Analysefunktion benutzt. Dadurch ist die Vergleichbarkeit eingeschränkt. Nach den hier gezeigten Ergebnissen besteht der Verdacht, dass das ursprüngliche cube root law auf mehr Spezies anzuwenden ist als bisher vermutet.

Aus den vorliegenden Daten aus XRD und TEM geht hervor, dass es sich bei der Eisenspezies aller Proben von **P** wahrscheinlich um Ferrihydrit handelt. Dies steht im Gegensatz zu früheren Interpretationen und soll darum abschließend mit diesen verglichen werden.

Zunächst sei wiederholt, dass es sich bei Ferrihydrit um eine teilmorphe Spezies handelt. Da es keine Ordnung in den amorphen Teilen gibt, wird auch ein anders angeordneter, amorpher Bereich die gleichen Ergebnisse liefern wie ein herkömmlicher amorpher Bereich. Es wurde angenommen, dass **P** zwar ähnlich aber nicht gleich zu Ferrihydrit ist. Die Ähnlichkeit amorpher Stoffe ist aus kristallographischer Sicht jedoch immer gegeben. Genau dies zeigen auch die hier durchgeführten Beugungsexperimente. **P** wird ungeachtet einer

Oberflächenmodifikation, die Einfluss auf die amorphen Teile haben kann, als Ferrihydrit erkannt. Bei genannter Oberflächenmodifikation können sich manche Eigenschaften stark verändern. Die durch Beugungsexperimente erhaltenen Informationen sind hier jedoch unabhängig von der Oberfläche.

Eigenschaften die sich ändern können sind zunächst das Auflöseverhalten. Wie gezeigt wurde, ist das Auflöseverhalten nicht vollständig mit anderen, reinen Spezies vereinbar. Dies ist sehr stark auf die Matrix und im Speziellen der Oberflächenmodifikation zurückzuführen. Die Bindung von Zuckermolekülen an der Oberfläche kann durchaus zu einer Umordnung im Ferrihydrit führen (was immer noch keine Kristallinität erzeugt) und damit Eigenschaften wie die Auflösung beeinflussen, ohne eine Veränderung der Beugungseigenschaften zu erzeugen.

Außerdem liegen Mößbauerspektren von **P** vor. Mößbauerspektren werden sowohl von der Partikelgröße<sup>[54]</sup>, der Form<sup>[55]</sup> als auch der Oberflächenmodifikation<sup>[56]</sup> beeinflusst. In diesen Studien wird beschrieben wie sich die Aufspaltung der Spektren von einem Dublett zu einem Sextett durch Abkühlen wandelt. Für Ferrihydrit ist diese Umwandlung an Teilchen der Größe 5-7 nm untersucht worden<sup>[57]</sup>. Eine Umwandlung soll danach zwischen 26 K und 65 K liegen. Es wird ein Superferromagnetismus angenommen, der als Unterart des Superparamagnetismus zu verstehen ist. Der Unterschied liegt in der Wechselwirkung der Elementarmagnete. Bei einem superparamagnetischen Stoff besteht keine Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Reines Ferrihydrit zeigt jedoch Wechselwirkungen innerhalb seiner Kompartimente und wird damit als superferromagnetisch eingestuft. Die bei **P** vorliegenden Partikel sind noch kleiner, was eine Verschiebung dieser Temperatur zu noch niedrigeren Werten nahelegt. Auch eine Beschichtung kann diesen Effekt haben. Weiterhin sind die Partikel durch die Matrix voneinander getrennt. Unter Berücksichtigung dieser Informationen sind die für **P** aufgenommenen Mößbauerspektren sehr wohl mit Ferrihydrit zu vereinbaren. Daten liegen für **P** unter anderem bei 65 K und 4 K vor. Dazwischen ist die Umwandlung von Dublett zum Sextett passiert. Dies passt genau zu den genannten Literaturdaten. Die räumliche Trennung der Partikel reduziert deren Wechselwirkung, wodurch das herkömmliche superferromagnetische Verhalten in ein superparamagnetisches Verhalten wechselt. Dass die Spektren nicht zu 100% auf makroskopisches, reines Ferrihydrit<sup>[58][59]</sup> passen, ist nach den oben genannten Studien plausibel und sogar zu erwarten.

Jedoch machen all diese Zuordnung noch keine Aussage über die Eigenschaften im Körper.

Aus pharmazeutischer Sicht kann hierbei ein völlig anderer Wirkstoff vorliegen als es Ferrihydrit wäre. Allein die Auflösengeschwindigkeit und damit das Verhalten im Magen deuten dies an.

Darum kann abschließend gesagt werden, dass aus chemischer Sicht Ferrihydrit vorliegt. Dieses ist höchst wahrscheinlich stark oberflächenmodifiziert, bleibt jedoch durch den amorphen Charakter eine Variante des Ferrihydrits.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1. *Synthese von Goethit ( $\alpha$ -FeOOH)*

80.52 g ( $\triangleq$  199 mmol)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  werden in 2 l dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und bei  $70^\circ\text{C}$  für zwei Tage an Atmosphärenluft gelagert.

Die Mischung wird über weitere drei Tage bei Raumtemperatur nicht bewegt um den entstandenen Feststoff absetzen zu lassen. Danach wird die überstehende Lösung abdekantiert und die restliche Suspension zentrifugiert. Es wird einmal mit dest. Wasser gewaschen und noch einmal abzentrifugiert. Der Feststoff wird für 3 h bei  $50^\circ\text{C}$  gelagert um restliches Wasser zu entfernen.

Die Ausbeute beträgt 1.80 g ( $\triangleq$  20.2 mmol) was 10.1 % entspricht.

### 8.2. *Synthese von Akaganeit ( $\beta$ -FeOOH)*

Reaktion 1 (nadelförmig, mikrokristallin)

54.62 g ( $\triangleq$  202 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in 2 l dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Gefäß wird anschließend verschlossen und zwei Tage bei  $70^\circ\text{C}$  gelagert.

Die Mischung wird über weitere drei Tage bei Raumtemperatur nicht bewegt um den entstandenen Feststoff absetzen zu lassen. Danach wird die überstehende Lösung abdekantiert und die restliche Suspension zentrifugiert. Es wird einmal mit dest. Wasser gewaschen und noch einmal abzentrifugiert. Der Feststoff wird für 3 h bei  $50^\circ\text{C}$  gelagert um restliches Wasser zu entfernen.

Die Ausbeute beträgt 2.44 g ( $\triangleq$  27.5 mmol) was 13.6 % entspricht.

Reaktion 2 (sphärisch, nanokristallin)

36.0 g ( $\triangleq$  199.9 mmol) Glucose und 22.0 g ( $\triangleq$  110.7 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  werden in 400 ml dest. Wasser gelöst und während der Reaktionszeit mit Atmosphärenluft durchspült. Die Lösung wird für 24 h unter Rückfluss gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen.

Die Ausbeute beträgt 0.15 g ( $\triangleq$  1,69 mmol) was 1.5 % entspricht.

Reaktion 3 (nadelförmig, nanokristallin)

17.83 g ( $\triangleq$  98.99 mmol) Glucose und 23.97 g ( $\triangleq$  88.68 mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in 400 ml

dest. Wasser gelöst und mit 1 M KOH auf pH 3 eingestellt. Die Lösung wird für 24 h bei 98°C gelagert. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und Ethanol gewaschen.

Die Ausbeute beträgt 1.33 g ( $\triangleq$  14.97 mmol) was 16.9 % entspricht.

### **8.3. Synthese von Lepidokrozit ( $\gamma$ -FeOOH)**

11.93 g ( $\triangleq$  60.0 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  werden in 1 l dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Während die Lösung mit Kalilauge auf pH 7 gebracht wird, wird kontinuierlich Luft durch die Lösung geleitet. Anschließend wird weitere drei Stunden unter Lufteinleitung gerührt.

Der entstehende Feststoff wird abzentrifugiert, einmal mit dest. Wasser gewaschen und noch einmal abzentrifugiert. Der Feststoff wird für 3 h bei 50°C gelagert um restliches Wasser zu entfernen.

Die Ausbeute beträgt 1.08 g ( $\triangleq$  12.2 mmol) was 20.3 % entspricht.

### **8.4. Synthese von Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

16.76 g ( $\triangleq$  41.49 mmol)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  werden in 2 l 0.002 M HCl gelöst und auf 98°C erwärmt. Das Gefäß wird anschließend verschlossen und für sieben Tage bei 98°C gelagert.

Der entstehende Feststoff wird abzentrifugiert, einmal mit dest. Wasser gewaschen und noch einmal abzentrifugiert. Der Feststoff wird für 3 h bei 50°C gelagert um restliches Wasser zu entfernen.

Die Ausbeute beträgt 3.18 g ( $\triangleq$  19.91 mmol) was 96 % entspricht.

### **8.5. Synthese von Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)**

46.72 g ( $\triangleq$  168.0 mmol)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  werden unter  $\text{N}_2$  in 550 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und auf 60-80°C erwärmt. 240 ml einer 3.33 M KOH und 0.27 M  $\text{KNO}_3$  Lösung werden tropfenweise hinzugegeben. Es wird eine Stunde bei 60-80°C gerührt. Das schwarze Produkt wird abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Bei Luftkontakt bildet sich ein braunes Nebenprodukt.

Die Ausbeute beträgt 11.47 g ( $\triangleq$  49.5 mmol) was 88 % entspricht.

Synthese nach Lee<sup>[60]</sup>

1.994 g PVA (Polyvinylalkohol) werden über Nacht in 200 ml dest. Wasser bei erhöhter Temperatur ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) gerührt. Die Lösung über dem nicht gelösten Feststoff wird ab dekantiert. 100 ml der so entstandenen Lösung werden mit 5.632 g ( $\triangleq 100.4$  mmol) KOH versetzt. 0.899 g ( $\triangleq 4.5$  mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 2.437 g ( $\triangleq 9.0$  mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in weiteren 30 ml der PVA Lösung gelöst. Beide Lösungen werden an Luft und Raumtemperatur zusammen gegossen. Es entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag, der nach 10 min abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird.

CHN Analysen zeigen 3.98 % Kohlenstoff und 0.89 % Wasserstoff.

Das Produkt wiegt 1.172 g, was unter Berücksichtigung der CHN Analyse 4.6 mmol Magnetit entsprechen würde und damit 104 % der eingesetzten Menge. Die Abweichung ist auf PVA Partikel zurückzuführen welche sich nur schwer lösen und damit beim nachträglichen Waschen mit Wasser nicht entfernen ließen.

### 8.6. Auflöseversuche

Um die Formeln zur Berechnung der Auflösekinetik anwenden zu können, müssen quasi stationäre Zustände herrschen. Weiterhin schreiben die Abmessungen des Gerätes Volumen und Flussgeschwindigkeit vor. Letztlich soll die Konzentration des Auflösemediums nicht zu hoch gewählt werden, da sich sonst Geräteteile langsam auflösen. Die Vorgehensweise, die sich als die Beste herausgestellt hat wird hier beschrieben.

Zum Reduzieren des Wägefehlers bei sehr kleinen Massen werden 10 mg Eisenspezies mit 300 mg KCl gemischt und mittels eines Mörsers zu einer homogenen Mischung vermengt.

Durch die Temperierung des Mediums auf  $37^\circ\text{C}$  tritt eine Volumenerhöhung im Vergleich zum Messbeginn ein. Die 100 ml Vorratsgefäße werden darum nur mit 80 ml befüllt.

Die Schläuche der Apparatur werden vor jeder Messung mit frischem Auflösemedium gespült. Dieses Volumen ist bei der Konzentrationsberechnung mit einzubeziehen. Die Volumina betragen:

Tank	1	2	3	4	5	6	$\sigma$
Schlauchvolumen [ml]	17.8	15.1	15.2	15.1	15.0	15.2	0.3

Die Volumina wurden gemessen indem die Zeit, die eine Luftblase benötigt um durch das System geleitet zu werden, aufgenommen wurde und danach mit Hilfe der Förderrate der Pumpe in ein Volumen umgerechnet wurde.

Das durch die Dialysemembran aufgespannte Volumen beträgt ~1 ml. Sollte dieses Volumen nicht mit Flüssigkeit gefüllt sein sobald das Experiment startet, tritt eine gravierende Verzerrung der Messwerte ein, da zunächst das Volumen zu einem nicht konstanten Grad mit Medium voll läuft. Damit wird die direkte Umgebung des Feststoffes über einen langen Zeitraum stark verändert und es kommt zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Aus diesem Grund wird das Membranvolumen vor dem Einsetzen in die Probenkammer mit 1 ml dest. Wasser geflutet. Damit wird ein konstanter Austausch auf der gesamten Membranfläche gewährleistet.

## 9. Geräte, Chemikalien und Software

### XRD

#### Einkristall Messungen

Typ: X8 Apex von Bruker

Operator: Volker Huch

#### Pulver Messungen

Typ: X'Pert Pro-Röntgendiffraktometer von PANalytical

Anordnung: Bragg-Brentano

Strahlung: Kupfer-Strahlung (Cu-K  $\beta$  durch Nickelfilter eliminiert)

Detektor: PIXCell-Detektor

Sollerblenden: primär- und sekundärseitig

Typ: D8 Advance von Bruker AXS

Anordnung: Bragg-Brentano

Strahlung: Kupfer-Strahlung (Cu-K  $\beta$  durch Nickelfilter eliminiert)

Detektor: Lynxeye-Detektor

Sollerblenden: primär- und sekundärseitig

Operator: Patrick Wenderoth, Robert Haberkorn

### REM/FIB

Typ: Helios NanoLab 600 von FEI Company

UHR immersion lens FE-SEM column

NG Elektronen Kanone mit Schottky Hitzefeld Emitter

Maximale Auflösung: 9 Å

max. Beschleunigungsspannung: 30 kV

Ga Flüssigmetall Ionenquelle

Operator: Christoph Pauli

### TEM

#### Transmissionselektronenmikroskop

Typ: JEM 2011 von JEOL

max. Elektronenenergie 200 keV

Strahlerzeugung: LaB<sub>6</sub>

Punktauflösung 3,1 Å

min. Sondendurchmesser: 1,5 nm

Bild-Akquisition: Gatan MultiScan Camera Model 794

Operator: Jörg Schmauch

Zusatzgerät: Energiedispersives Röntgenspektrometer

Typ: INCA von Oxford Instruments

Selbst hergestellte Auflösungszelle

Die ersten Analysezellen aus Glas wurden von Günther Berlin hergestellt.

Bauteile aus anderen Materialien wurden von Hermann Recktenwald und Sylvia Beetz hergestellt

Auflösungsgerät

Typ: SOTAX CE7 smart

Apparate Nr.: 02.3.006

Anzahl Zellenplätze: 7

Temperaturbereich: 20 - 45°C ± 0.2°C (nur Heizung)

Benutzte Membran: Spectra/Por Dialysis Membrane MWCO: 3500,

Hubkolbenpumpe

Typ: SOTAX CY 7-50

Apparate Nr.: 03.1.073

Fördereinheiten: 7

Förderleistung: 8 - 50 ml/min, Genauigkeit ± 2 %, stufenlos einstellbar

Antrieb: Einphasen Getriebemotor

Hubzahl: 120 min<sup>-1</sup>

Die Geräte von SOTAX wurden mit finanzieller Unterstützung der Firma NOVARTIS erworben.

UV-Vis Spektroskopie

Durchflussspektrometer

Typ: SPECORD 200 PLUS von Analyticjena

Optisches Prinzip: Zweistrahlspektralphotometer

Wellenlängenbereich: 190 – 1100 nm

Wellenlängengenauigkeit:  $\pm 0.1$  nm

Gemessene Schichtdicke: 1 cm

### Tauchsondenspektrometer

Typ: TIDAS 100 von J&M Analytik AG

Sonden Typ: Ganz-Quarz-Tauchsonde 661.622-UVS von HELLMA

Schichtdicke: 10 mm  $\pm 0.01$  mm

### CHN

Typ: CHN 900 von Leco

Operator: Susanne Harling

### AAS

Typ: 1100 Absorptionsspektrometer von Perkin-Elmer

Hohlkathodenlampe: Fe, 248,5 nm

### Steuersoftware

Programm: WinSOTAX plus

Version: 10 (1.3.2)

Die zur Synthese eingesetzten Chemikalien wurden von Fluka, Merk, VWR und Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Das fertige Ferrihydrit wurde von Dr. Sabine Wilbrandt<sup>[61]</sup> während ihrer Arbeitszeit im Arbeitskreis Hegetschweiler hergestellt.

Der Ligand DSA wurde hauptsächlich von Dr. Nadine Koch<sup>[37]</sup> hergestellt, nur eine Messung wurde mit DSA durchgeführt, welches von Roland Beckedal<sup>[62]</sup> hergestellt wurde (nach Vorschrift von Dr. Nadine Koch).

Die Synthese beider, nanokristalliner Akaganait Proben sowie der Oxalat Probe wurde von Phillip Euschen<sup>[63]</sup> im Rahmen seiner Staatsexamen Arbeit unter meiner Aufsicht durchgeführt.

## 10. Anhang

### 10.1. REM/FIB

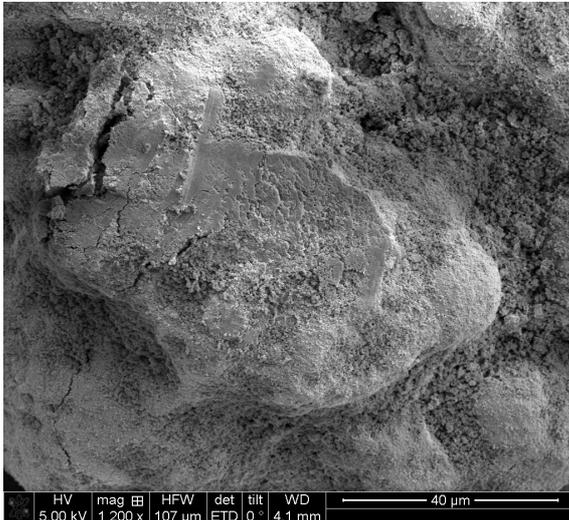


Abbildung 72: REM Aufnahme einer unbehandelten Oberfläche eines Kornes von **P**

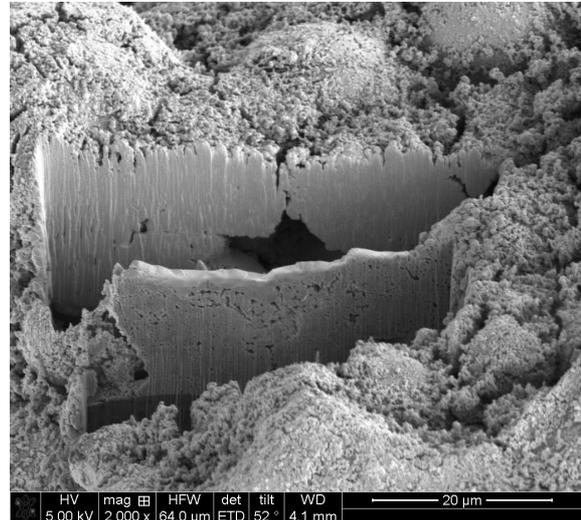


Abbildung 73: REM Aufnahme nach dem Schnitt mit Gallium-Ionen-Strahl

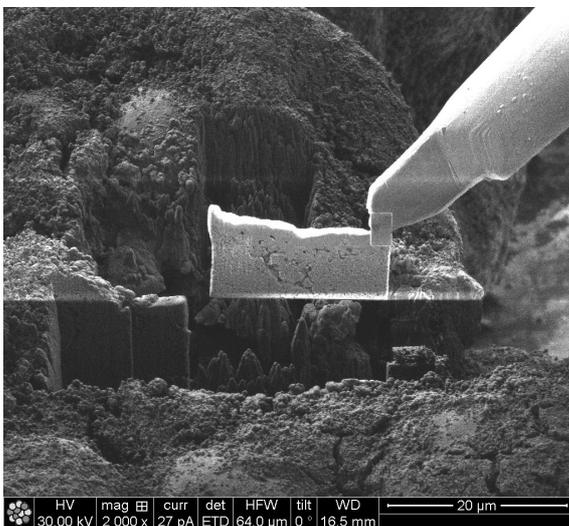


Abbildung 75: REM Aufnahme des Heraushebens des Ausschnittes

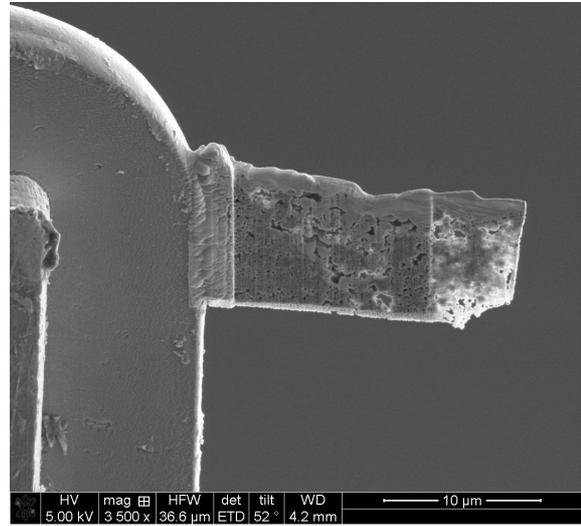


Abbildung 74: REM Aufnahme der fertigen Probe. Am Rand wurde die Platte keilförmig zugeschnitten um eine Dicke von 20-50 nm zu erreichen

### 10.2. TEM

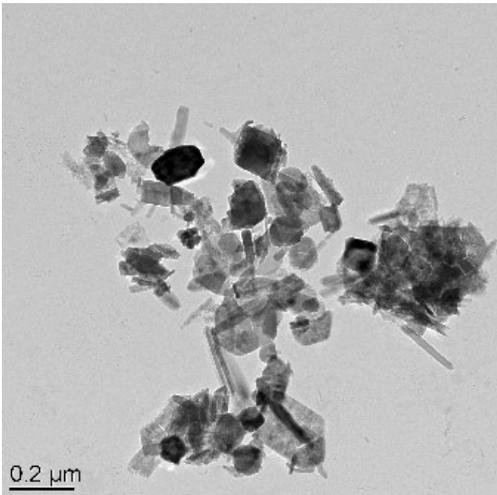


Abbildung 76: Magnetit (kubisch) und Goethit (Nadeln)

### 10.3. EDX

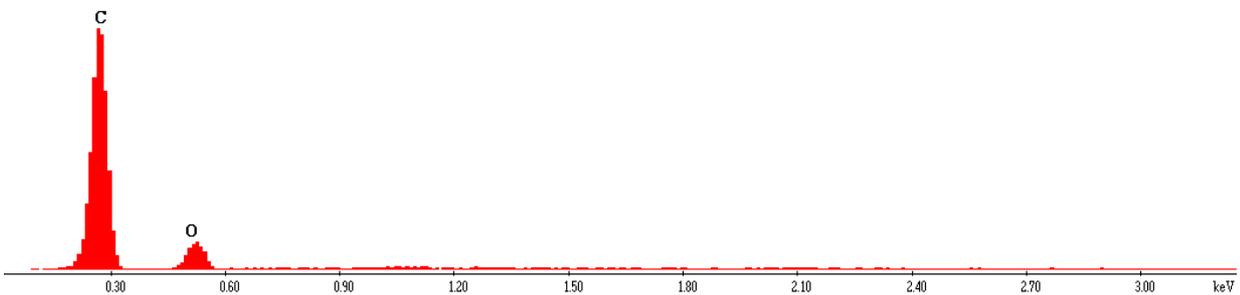


Abbildung 77: Qualitative EDX Aufnahme des homogenen Materials im Innern eines Kornes von P. Es ist kein Signal bei 0,7 keV zu sehen, womit Eisen an dieser Stelle ausgeschlossen werden kann (vergleiche Abbildung 50)

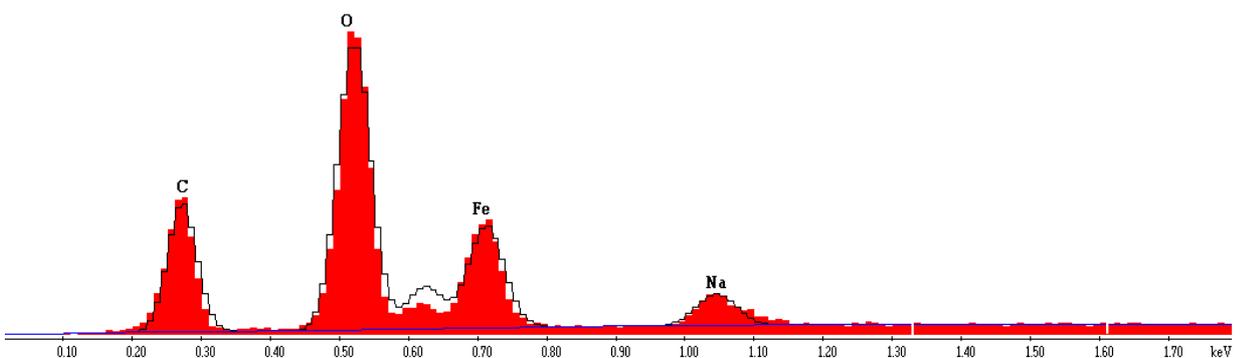


Abbildung 78: Qualitative EDX Aufnahme des porösen Bereiches eines Schnittes in die Oberfläche von P (vergleiche Abbildung 50)

## 10.4. XRD

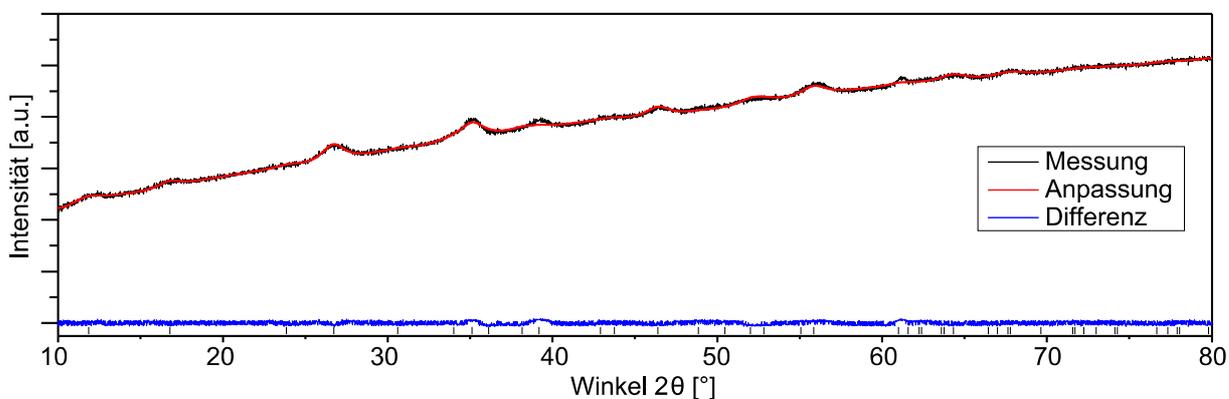


Abbildung 79: Röntgendiffraktogramm stäbchenförmiger, nanokristalliner Akaganeit Partikel

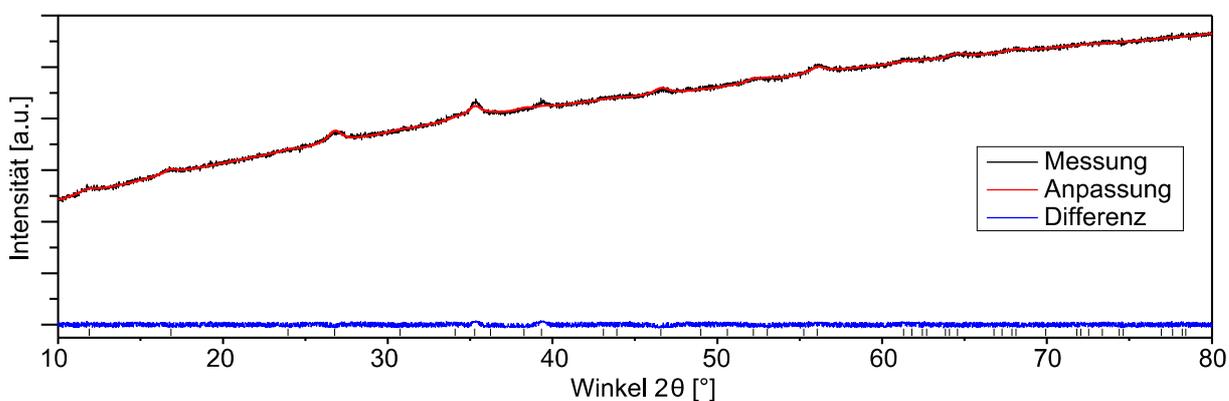


Abbildung 80: Röntgendiffraktogramm sphärischer, nanokristalliner Akaganeit Partikel

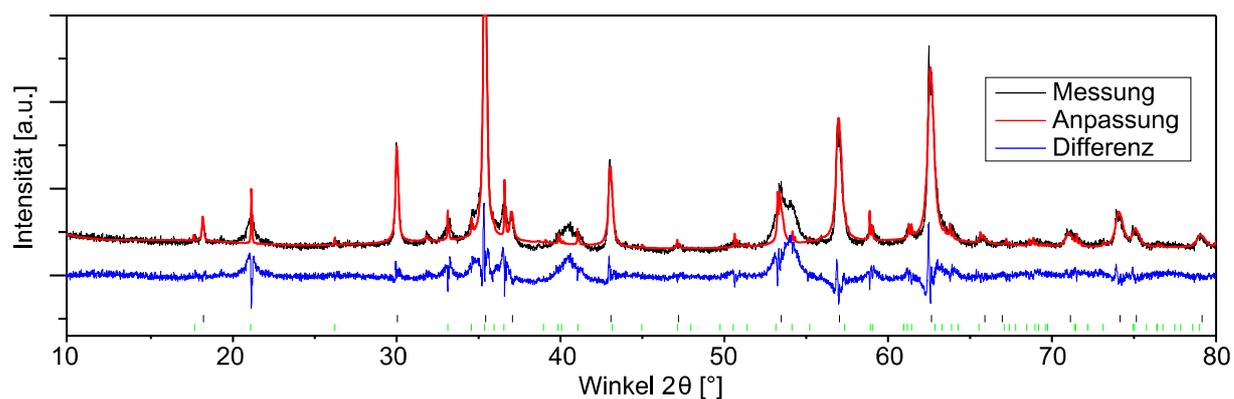


Abbildung 81: Röntgendiffraktogramm einer Magnetitprobe die mit Goethit verunreinigt ist. Die Goethit Partikel liegen als sehr lange Nadeln vor, was nicht durch Einberechnung einer Vorzugsrichtung simuliert werden konnte. Darum sind die Reflexe von Goethit zu scharf berechnet. Das Verhältnis von Magnetit zu Goethit ist 56:44. hkl von Magnetit: schwarz; Goethit: grün.

**10.5. Photos**



*Abbildung 82: Photo einer Eisenoxalat Probe im Lichtmikroskop. Die gelben Kristalle sind nahezu kubisch bei einer Kantenlänge von ~1 mm. Die braunen Partikel sind eine nicht näher spezifiziertes organisches Nebenprodukt*

## 11. Literaturverzeichnis

- [1] I.Erni,N.Oswald,H.Rich,W.Schneider; *Drug Res.*, **34** (1984) 1555
- [2] W.Forth, W.Schneider; *Med. Klin.*, **80** (1985) 697
- [3] A.Wolf, D.Remp, J.Kiley, G.Currie; *J. Clin. Invest.*, **30** (1951) 1062
- [4] R.Schmidt, F.Lang; *Physiologie des Menschen* (2007)
- [5] F.Malberti; *Drugs*, **73** (2013) 673
- [6] H.Lüllmann, K.Mohr, M.Webling; *Pharmakologie und Toxikologie* (2003)
- [7] F.Albaaj, A.Hutchison; *Int. J. Clin. Pract.*, **59** (2005) 1091
- [8] F.Albaaj, A.Hutchison; *Expert Opin. Pharmacother.*, **6** (2005) 319
- [9] S.Damment, R.Secker, V.Shen, V.Lorenzo, M.Rodriguez; *Nephrol Dial Transplant*, **26** (2011) 1803
- [10] D.Goldsmith, L.Scott, R.Cvetkovic, G.Plosker; *Drugs*, **68** (2008) 85
- [11] J.Henderson, P.Altmann; *Nephron Clin Pract*, **94** (2003) c53
- [12] M.Cozzolino, M.Rizzo, A.Stucchi, D.Cusi, M.Gallieni; *Ther. Adv. Chronic. Dis.*, **3** (2012) 59
- [13] M.Cozzolino, S.Mazzaferro, V.Brandenburg; *Nephrol Dial Transplant*, **26** (2011) 402
- [14] J.Baxter, F.Shimizu, Y.Takiguchi, M.Wada, T.Yamaguchi; *J. Pharm. Pharmacol.*, **52** (2000) 863
- [15] T.Yamaguchi, J.Baxter, N.Maebashi, T.Asano; *Renal Failure*, **21** (1999) 453
- [16] F.Schüth, A.Lu, E.Salabas; *Angew. Chem.*, **119** (2007) 1242
- [17] A.Kolb; *Dissertation*, Universität des Saarlandes (2011)
- [18] G.Moody, J.Thomas; *Sel. Annu. Rev. Anal.*, **3** (1973) 59
- [19] M.Vlasak, Z.Luxemburkove, V.Sychra, M.Suchanek; *Accred. Qual. Assur*, **18** (2013) 491
- [20] W.Massa; *Kristallstruckturbestimmung* (2009)
- [21] W.Hoppe; *Angew. Chem.*, **95** (1983) 465
- [22] W.Campbell, J.Brown; *Analytical Chemistry*, **40** (1968) 346
- [23] C.Bean, J.Livingston; *Journal of Applied Physics*, **30** (1959) 120
- [24] P.Soares, A.Alves, L.Pereira, J.Coutinho, I.Ferreira, C.Novo, J.Borges; *J. of Colloid and Interface Sci.*, **419** (2014) 46
- [25] J.Mullin; *Crystallization* (2001)

- [26] A.Noyes, W.Whitney; *J. Am. Chem. Soc.*, **19** (1897) 930
- [27] A.Hixson, J.Crowell; *Industrial and Engineering Chemistry*, **23** (1931) 923
- [28] A.Hixson, J.Crowell; *Industrial and Engineering Chemistry*, **23** (1931) 1002
- [29] P.Niebergall, J.Goyan; *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **52** (1963) 29
- [30] P.Niebergall, G.Milosovich, J.Goyan; *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **52** (1963) 236
- [31] J.Carstensen, M.Musa; *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **61** (1972) 223
- [32] D.Brooke; *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **63** (1974) 344
- [33] E.K.Anderberg, C.Nyström; *International Journal of Pharmaceutics*, **62** (1990) 143
- [34] M.Dali, J.Carstensen; *Pharmaceutical Research*, **13** (1996) 155
- [35] R.Cornell, U.Schwertmann; *The Iron Oxides* (2003)
- [36] P.Gröbli; *Dissertation*, ETH Zürich (1985)
- [37] N.Koch; *Dissertation*, Universität des Saarlandes (2011)
- [38] J.Hazemann, J.Berar, A.Manceau; *Mat. Sci. Forum*, **79** (1991) 821
- [39] G.Losava, N.Murashko; *Inorg. Mater.*, **8** (1972) 423
- [40] H.Christensen, A.Christensen; *Acta Chem.Scand.Ser.A*, **32** (1978) 87
- [41] H.Sawada; *Mat. Res. Bull.*, **31** (1996) 141
- [42] V.Coker, A.Bell, R.Patrick, G.van der Laan, J.Lloyd; *American Mineralogist*, **93** (2008) 540
- [43] E.Fasiska; *Corrosion Sci.*, **7** (1967) 833
- [44] NOVARTIS Pharma AG; *Interner Bericht, unveröffentlicht* (2010)
- [45] U.Bhardwaj, D.Burgess; *International Journal of Pharmaceutics*, **388** (2010) 287
- [46] G.Tong, J.Guan, Q.Zhang; *Materials Chemistry and Physics*, **127** (2011) 371
- [47] U.Schwertmann, J.Friedl, H.Stanjek; *Journal of Colloid and Interface Science*, **209** (1999) 215
- [48] M.Jublot, M.Textier; *Micron*, **56** (2014) 63
- [49] W.Reiche, S.Hopfe; *Ultramicroscopy*, **33** (1990) 41
- [50] H.Mao, T.Takahashi, W.Bassett, G.Kinsland, L.Merrill; *J. of Geophys. Research*, **79** (1974) 1165
- [51] D.Drobne, M.Milani, V.Leser, F.Tatti; *Microscopy Research and Technique*, **70** (2007) 895
- [52] S.Kim, M.Park, N.Balsara, G.Liu, A.Minor; *Ultramicroscopy*, **111** (2011) 191

- [53] N.Bassim, B.de Gregorio, A.Kilcoyne, K.Scott, T.Chou, S.Wirick, G.Cody, R.Stroud; *Journal of Microscopy*, **245** (2012) 288
- [54] E.Lima, E.DeBiasi, M.Vasquez Mansilla, M.Saleta, F.Effenberg, L.Rossi, R.Cohen, H.Rechenberg, R.Zysler; *J.of Applied Phys.*, **108** (2010) 103919
- [55] R.Chalasani, S.Vasudevan; *J.Phys. Chem.*, **115** (2011) 18088
- [56] M.Polikarpov, V.Cherepanov, M.Chuev, S.Shishkov, S.Yakimov; *J. of Phys.: Conf. Series*, **217** (2010) 012114
- [57] L.Cianchi, M.Mancini, G.Spina, H.Tang; *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** (1992) 2073
- [58] E.Murad, U.Schwertmann; *American Mineralogist*, **65** (1980) 1044
- [59] C.Cardile; *Clays and Clay Minerals*, **36** (1988) 537
- [60] J.Lee, T.Isobe, M.Senna; *J. of Colloid a.Interface Sci.*, **177** (1996) 490
- [61] S.Wilbrand; *Dissertation*, Universität des Saarlandes (2012)
- [62] R.Beckedahl; *Master Arbeit*, Univarsität des Saarlandes (2014)
- [63] P.Euschen; *Examensarbeit*, Universität des Saarlandes (2012)