

Mikro und Makrokristalle, was bestimmt Ihre Grösse?

1. Allgemeine Projektbeschreibung

Phosphor ist ein essenzieller Rohstoff, der eine zentrale Rolle in biologischen Systemen spielt und insbesondere für die Landwirtschaft als Düngemittel unverzichtbar ist. Aufgrund des Mangels an spezifischen chemischen Informationen zur Reaktionskinetik sind die als Dünger verwendeten phosphorhaltigen Materialien hoch löslich und können daher durch Regen und Überschwemmungen ausgewaschen werden. Infolgedessen gelangt Phosphor in das Grund- und Oberflächenwasser, was zur Eutrophierung von Gewässern führt. Daher ist es wichtig, ein Gleichgewicht zu finden, bei dem die Phosphorverbindung einerseits für die Pflanzen gut verfügbar ist und andererseits länger im Boden verbleibt. Dadurch wird die Pflanzenproduktion aufrechterhalten und gleichzeitig die Eutrophierung minimiert.

2. Projektziel

Ein wichtiger Faktor, der die Freisetzungsgeschwindigkeit von Phosphor beeinflusst, ist die spezifische Oberfläche des Materials. Allerdings wird die spezifische Oberfläche von Mineralien in keiner Datenbank aufgeführt. Das Ziel des Projekts ist es, die spezifische Oberfläche einer bestimmten Mineralphase basierend auf ihrer Löslichkeit vorherzusagen. Dazu werden zwei lineare Anpassungsparameter (Achsenabschnitt und Steigung) für eine Gleichung berechnet, die den Logarithmus des Löslichkeitsprodukts mit dem Logarithmus der gebildeten Kristallanzahl miteinander korreliert. Mithilfe der linearen Gleichung können künftig Vorhersagen darüber getroffen werden, welche spezifische Oberfläche sich bei einem bestimmten Löslichkeitsprodukt und einer gegebenen Kristallanzahl bildet.

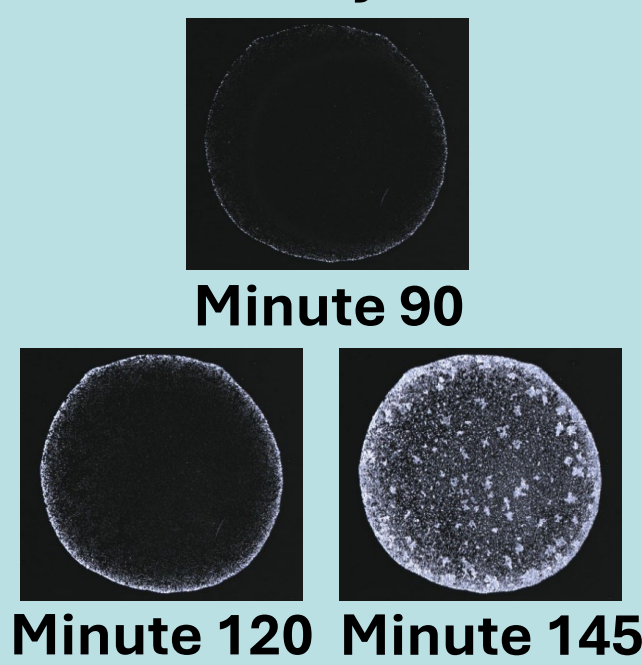
3. Methodik zur Analyse der Kristalle

Mithilfe eines Titrationsverfahrens werden drei chemische Reaktionen durchgeführt. Anschliessend werden die entstandenen Lösungen als Tropfen unter einer Mikroskopkamera analysiert. Die Mikroskopkamera erfasst jede Minute ein Bild, um den Kristallisationsverlauf zu dokumentieren. Die aufgenommenen Bilder werden anschliessend mit einer Kristall-Detektionssoftware ausgewertet, welche die Anzahl der gebildeten Kristalle pro Aufnahme ermittelt. Ausserdem wird der Kristallisationsprozess durch die Änderung der Kristallanzahl erfasst. Die endgültigen Feststoffe werden mittels Röntgendiffraktion (XRD, X-ray Diffraction) untersucht, um das gebildete Mineral zu identifizieren und daraus das Löslichkeitsprodukt zu bestimmen.

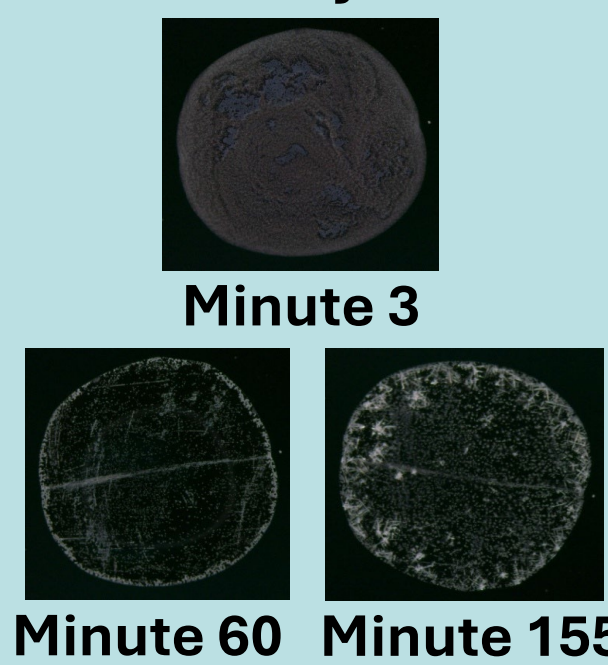
4. Überblick der drei durchgeführten chemischen Reaktionen

Die drei untersuchten chemischen Reaktionen werden unten aufgeführt. Durch die Zugabe von Natriumhydroxid steigt der pH-Wert in der Lösung, wodurch sich auch der Sättigungsindex der auszufällenden Phase erhöht und somit eine Kristallisation der Lösung initiiert wird. Die Analyse mit der Mikroskopkamera zeigt deutlich die verschiedenen Phasen der Kristallisationsreaktion: Zunächst bilden sich nur wenige Kristalle (erstes Bild). Zu einem bestimmten Zeitpunkt steigt die Kristallanzahl sprunghaft an (mittleres Bild). Schliesslich bleibt die Anzahl der Kristalle konstant, was darauf hinweist, dass die Kristallisationsreaktion abgeschlossen ist (drittes Bild).

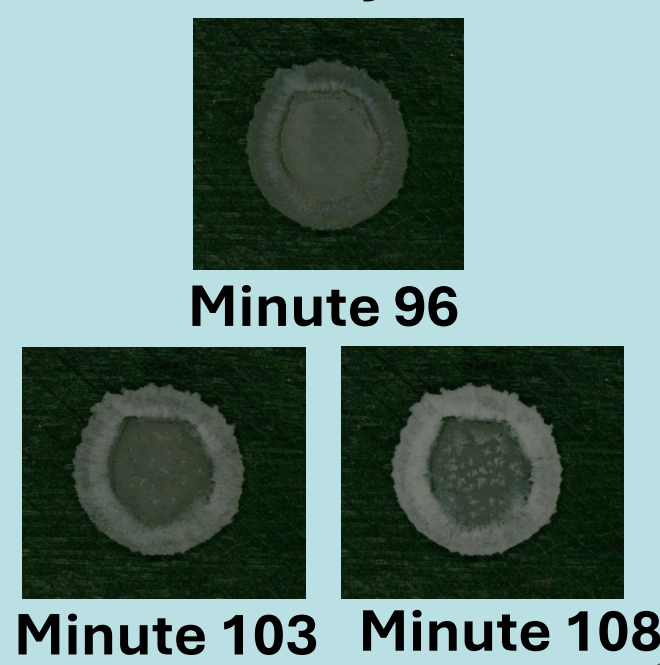
Experiment 1
 $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$
Magnesiumchlorid +
Natriumchlorid +
Natriumhydroxid



Experiment 2
 $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$
Calciumchlorid +
Natriumsulfat +
Natriumhydroxid

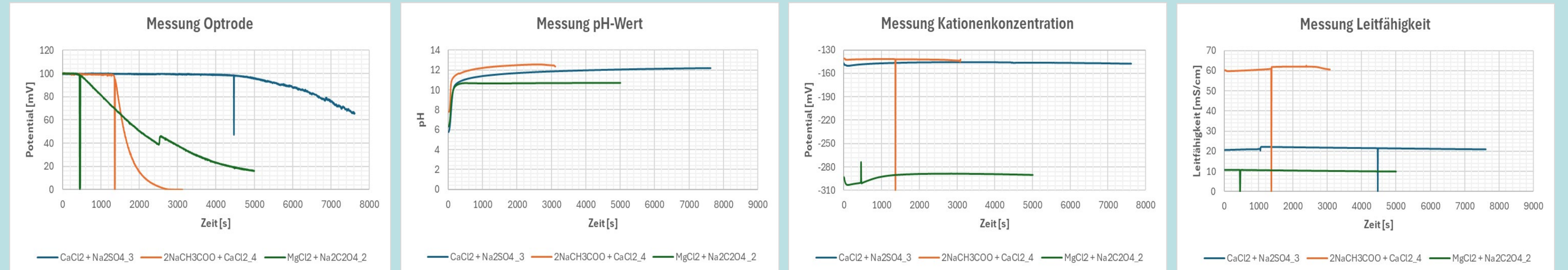


Experiment 3
 $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{NaOH}$
Calciumchlorid +
Natriumacetat +
Natriumhydroxid



5. Resultate der Omnis Titration

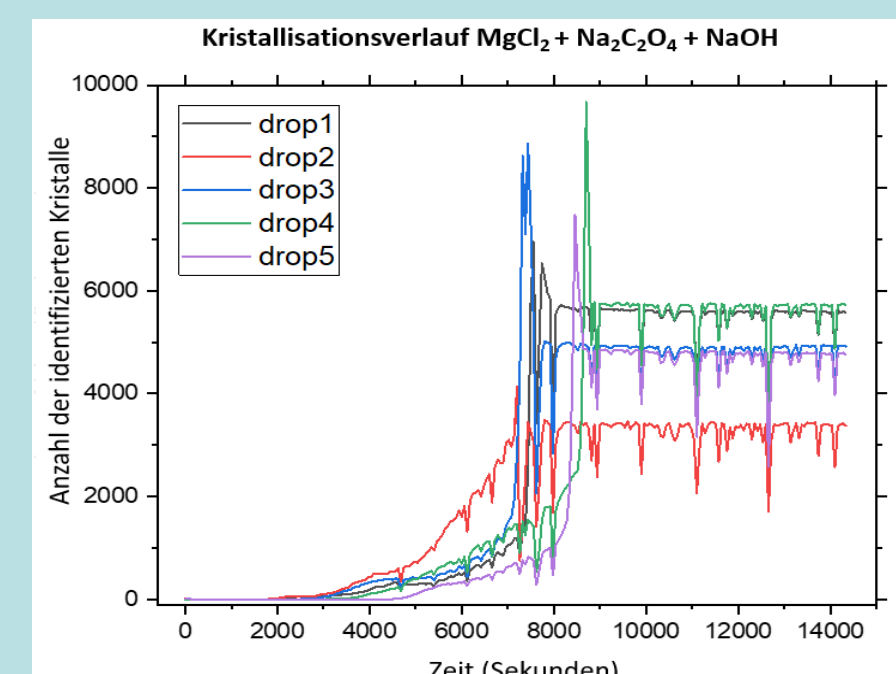
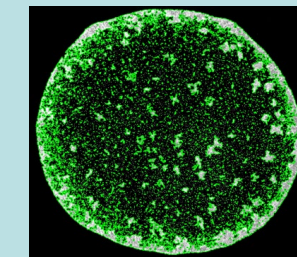
Die Ergebnisse der Omnis-Titrations zeigen, dass der pH-Wert und die Kationenkonzentration durch die Zugabe von Natriumhydroxid ansteigen. Infolgedessen erhöht sich auch der Sättigungsindex der Mineralien, die sich aus der Lösung bilden könnten. Es wird festgelegt, dass die Tropfen zur Untersuchung der Kristallanzahl bei einem Abfall des Optroden-Signals um 10 % entnommen werden. Dies markiert den Beginn der makroskopischen Fällung. Zudem beginnt die Leitfähigkeit nach dem Abfall des Optroden-Signals zu sinken, was bestätigt, dass Ionen aus der Lösung entfernt werden und in die feste Phase übergehen.



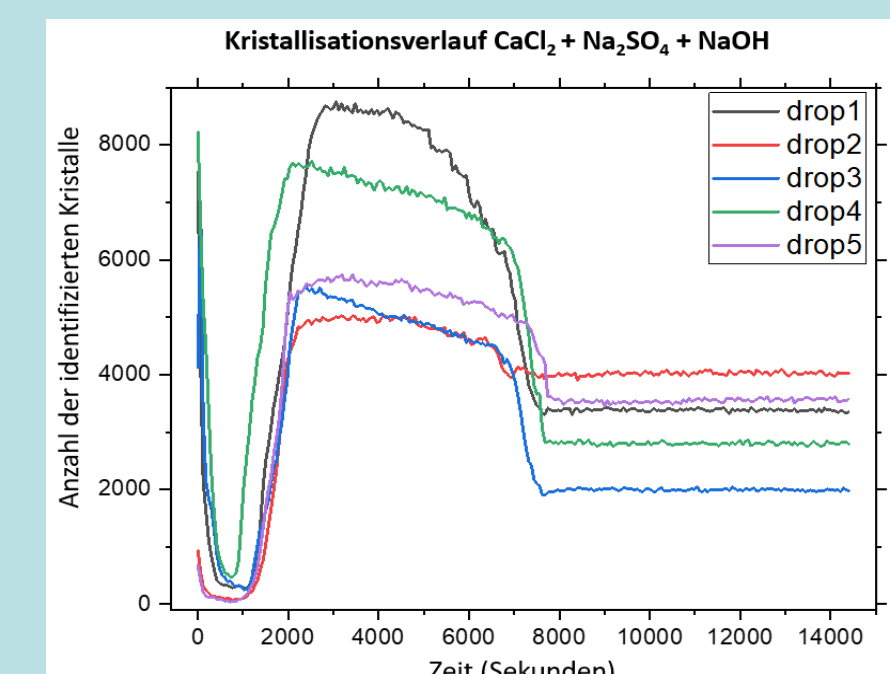
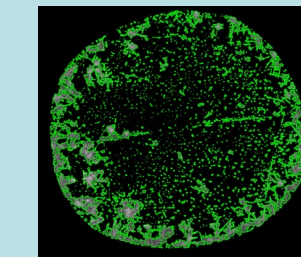
6. Resultate Kristalldetektiersoftware

Mithilfe der Kristalldetektionssoftware wird die Anzahl der gebildeten Kristalle bestimmt. Dies ermöglicht es, die Daten abzuleiten, die für die lineare Gleichung benötigt werden. Anhand der Kristallisationsverläufe lässt sich feststellen, dass alle analysierten Tropfen desselben Experiments konsistente Ergebnisse liefern, sowohl hinsichtlich der Kristallisationszeit (dem Moment, in dem die Kristallanzahl schnell ansteigt) als auch in Bezug auf die Kristallanzahl (die Stabilisierungsphase am Ende des Profils).

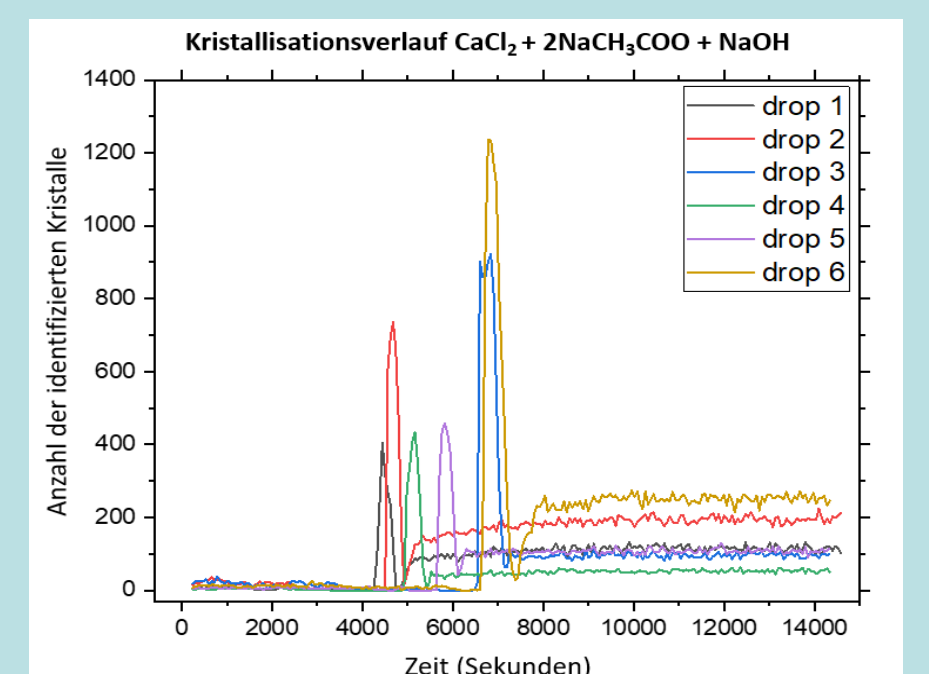
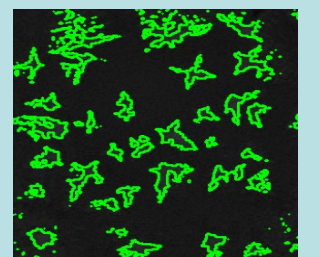
Experiment 1
 $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$
Anzahl Kristalle: 4873



Experiment 2
 $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$
Anzahl Kristalle: 2044



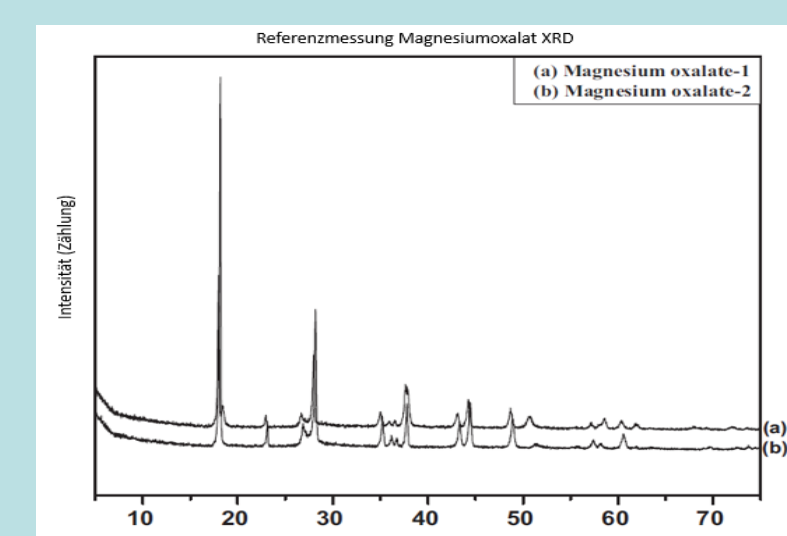
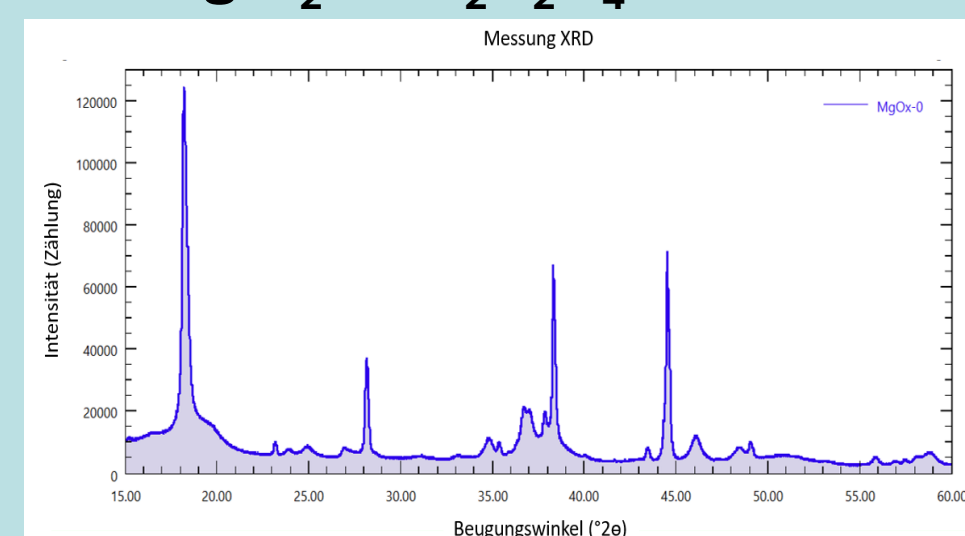
Experiment 3
 $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{NaOH}$
Anzahl Kristalle: 176 (992)



7. Resultate des Röntgendiffraktometers (XRD)

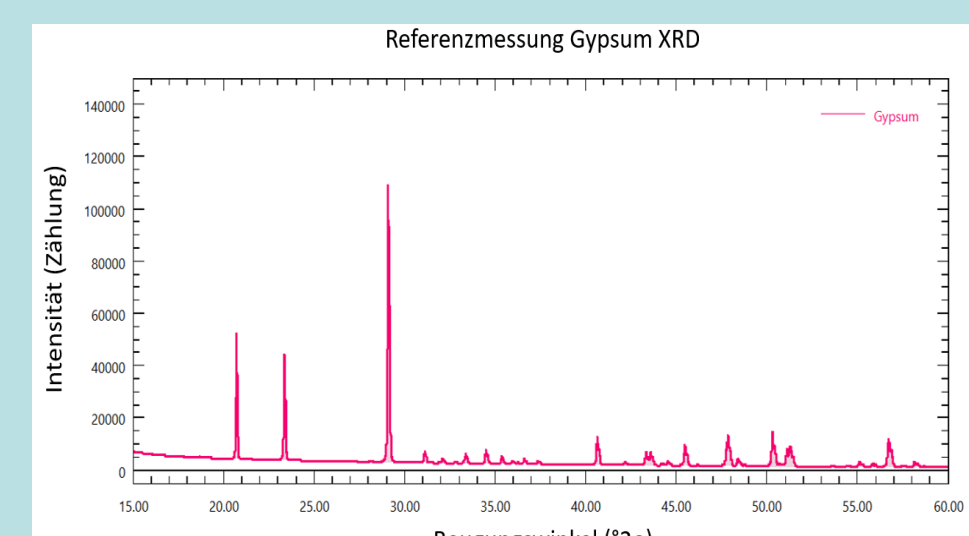
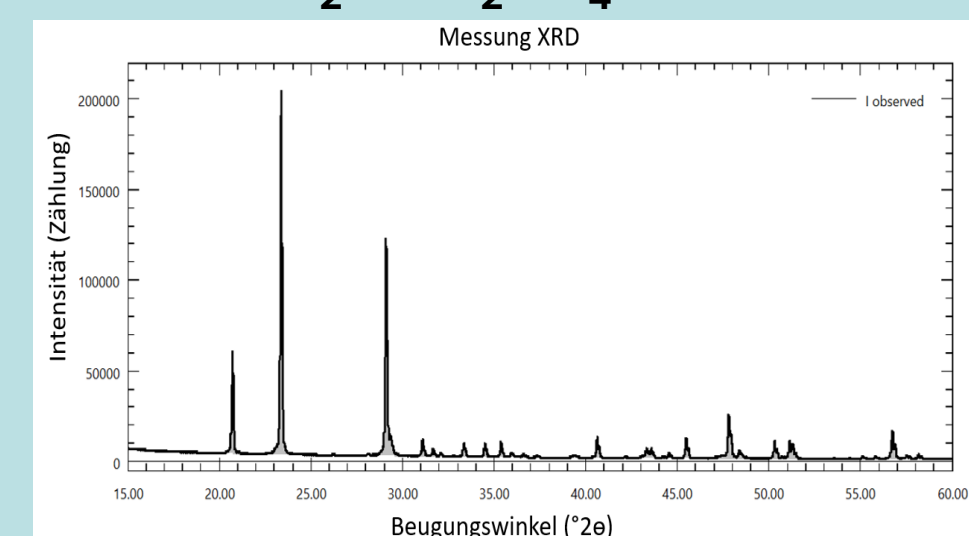
Das Röntgendiffraktometer wird zur Untersuchung der Mineralogie des Endprodukts verwendet. Die experimentellen Diffraktogramme werden mit Referenzmessungen verglichen. Die Beugungswinkel des gemessenen Spektrums stimmen mit denen der ausgewählten Referenzdaten überein, wodurch das Reaktionsprodukt als die entsprechende Referenzphase identifiziert werden kann.

Experiment 1
 $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$



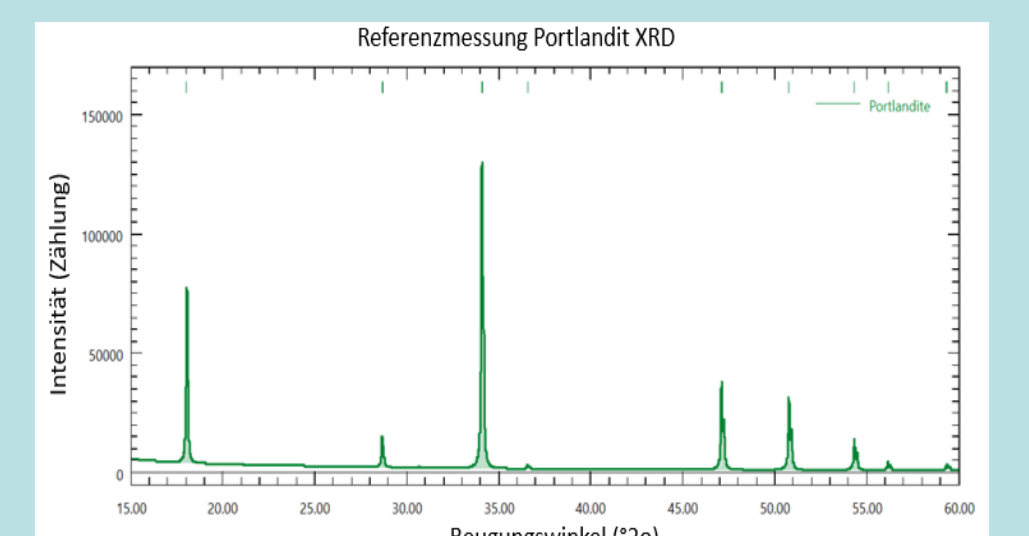
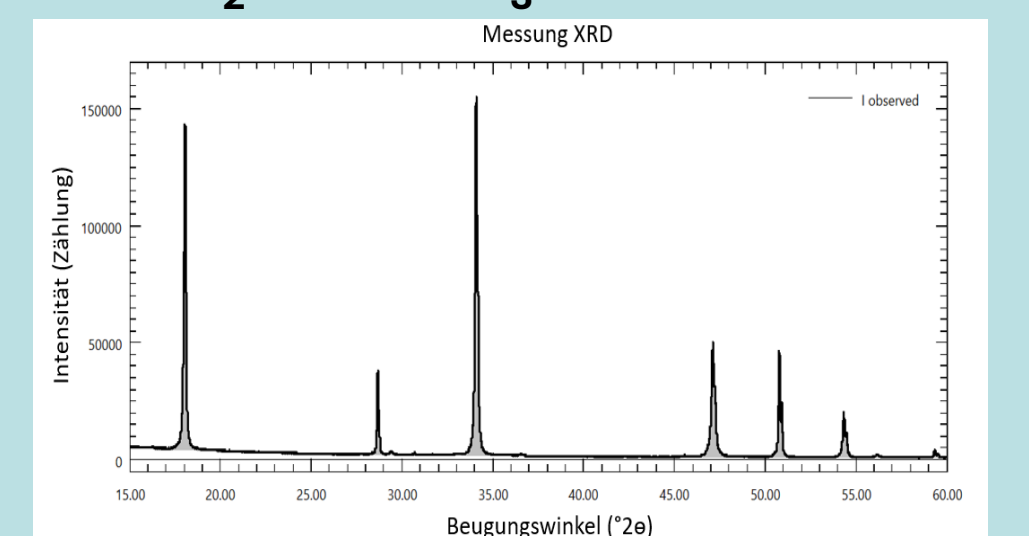
Prognostiziertes Mineral:
Magnesiumoxalat/Magnesiumhydroxid
Identifiziertes Mineral:
Magnesiumoxalat

Experiment 2
 $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$



Prognostiziertes Mineral:
Gypsum/Calcite
Identifiziertes Mineral:
Gypsum

Experiment 3
 $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{NaOH}$

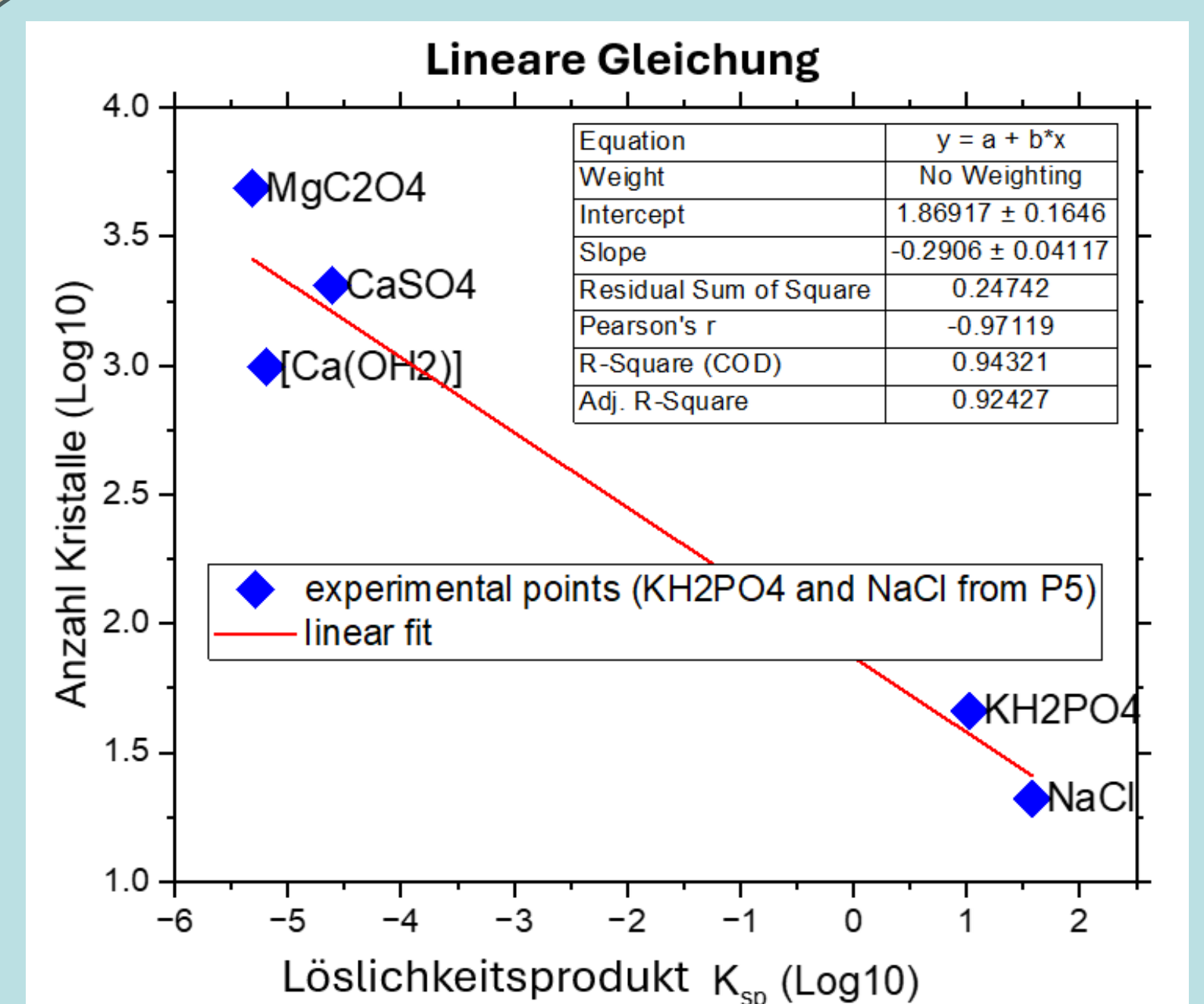


Prognostiziertes Mineral:
Calciumacetat/Portlandit
Identifiziertes Mineral:
Portlandit

8. Schlussfolgerung

Die aus den drei Experimenten ermittelte Kristallanzahl werden mit den Ergebnissen aus dem Projekt 5 kombiniert. Aufgrund der schwachen Korrelation zwischen den Experimenten sind die X- und Y-Achsen logarithmisch skaliert. Trotz unterschiedlicher Löslichkeitsbereiche in Projekt 5 und 6 zeigt sich, dass Phasen mit ähnlicher Löslichkeit eine ähnliche Kristallanzahl bilden. Zudem ist die Kristallanzahl im Vergleich zu Projekt 5 deutlich höher. Eine umgekehrt proportionale Korrelation zwischen Löslichkeit und Kristallanzahl ist ebenfalls erkennbar: Höhere Löslichkeit führt zu weniger Kristallen, während geringere Löslichkeit eine höhere Kristallbildung erwarten lässt.

Die Projektziele wurden erreicht, und das Vorhersageinstrument wurde für den untersuchten Löslichkeitsbereich entwickelt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine präzise Vorhersage der Anzahl und Grösse der Kristalle schwierig ist. Allerdings könnten weitere Studien ein teilweise messbares „semi-quantitatives“ Vorhersageinstrument liefern. Trotz dieser Einschränkungen hat die Gleichung in Zukunft das Potenzial, die geochemische und umweltbezogene Modellierung zu erweitern, indem sie auf weitere Systeme mit noch geringerer Löslichkeit angewendet wird. Eine solche Gleichung könnte eine näherungsweise Vorhersage der Reaktionskinetik in allen geochemisch relevanten Prozessen ermöglichen.



Studiengang/Semester: Energie- und Umwelttechnik 25FS

Projekttitel: Mikro- und Makrokristalle, was bestimmt Ihre Grösse?

Diplomandin: Dominik Roschi

Auftraggeber: Prof. Dr. Petar Mandaliev, Hochschule für Technik

Expertin: Dr. Cristina Ruiz Agudo, Universität Konstanz

Projektcoach: Dr. Fulvio Di Lorenzo, Hochschule für Technik

