

Wasser als Schlüssel zu amorphem Proto-Aragonit- CaCO_3

Masoud Farhadi-Khouzani, Daniel M. Chevrier, Peng Zhang, Niklas Hedin und Denis Gebauer*

Abstract: Temperatur und pH-Wert können die Nahordnung in proto-strukturiertem, amorphem Calciumcarbonat (ACC) in Abwesenheit von Additiven beeinflussen. Während im Proto-Vaterit(pv)-ACC bei pH 9.80 bei $>45^\circ\text{C}$ eine ausgeprägte Veränderung stattfindet, ist dies beim Proto-Calcit(pc)-ACC innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs von 7 bis 65°C nicht der Fall. Mit IR- und NMR-Spektroskopie sowie EXAFS konnte gezeigt werden, dass die temperaturbedingten Veränderungen auf die Bildung von Proto-Aragonit(pa)-ACC zurückzuführen sind. Die experimentellen Befunde sprechen zudem dafür, dass bei pa-ACC durch die Bindung von Wassermolekülen ein Dipolmoment innerhalb der Carbonationen induziert wird, vergleichbar mit dem Effekt der Kristallsymmetrie auf die Carbonationen in der Aragonitstruktur. So kann in Abhängigkeit von Zustandsgrößen wie der Temperatur und Lösungsparametern wie dem pH-Wert die Polyamorphie von CaCO_3 anhand eines (Pseudo-)Phasendiagramms, in dem Wasser eine Schlüsselrolle spielt, dargestellt werden.

Amorphes Calciumcarbonat (ACC) ist ein wichtiges Zwischenprodukt in CaCO_3 -Biomineralisationsprozessen^[1] und findet zudem Verwendung als anorganischer Bestandteil in biokompatiblen Hybridmaterialien.^[2] Die Untersuchung der Struktur von biogenem und synthetischem ACC hat in letzter Zeit viel Aufmerksamkeit erfahren, genau wie Studien zum Zusammenhang zwischen Struktur und thermodynamischer Stabilität sowie zur zielgerichteten Bildung bestimmter Polymorphe in Kristallisations- und Biomineralisationsvorgängen.^[3] Wasser, das struktureller Bestandteil von ACC sein kann, spielt eine entscheidende Rolle für dessen kinetische und thermodynamische Stabilität.^[4] So können assoziierte Wassermoleküle für die Umwandlung von ACC zu kristallinen Phasen maßgeblich sein.^[5] Dennoch bleibt die Rolle des Wassers im Zusammenhang mit der vorgeschlagenen ACC-(Pseudo-)Polyamorphie unklar.^[1b] Auch wenn der Wasseranteil in ACC variabel ist,^[5,6] gibt es Anzeichen für ein überwiegend stöchiometrisches $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis.^[1b,4b,7] Unter hohen Drücken können sich amorphe Strukturen

bilden, die in ihrer Nahordnung Aragonit ähnlich sind,^[8] und in wässrigen Systemen wird die Bildung von Proto-Calcit(pc)- und Proto-Vaterit(pv)-ACC durch die Einstellung des pH-Werts gesteuert.^[3a] Die Bildung von ACC über Pränukleationscluster und nanoskopische Flüssig-flüssig-Entmischung lässt in der Tat auf eine zentrale Rolle des Wassers für die Vorläufer- und Zwischenstufen während der Calciumcarbonatfällung schließen.^[4a,9]

Hier untersuchen wir den Einfluss der Temperatur auf die Struktur und Zusammensetzung von ACC bei zwei pH-Werten, pH 8.75 und 9.80, bei denen pc- bzw. pv-ACC gebildet werden. Unsere Befunde legen den Schluss nahe, dass strukturell gebundenes Wasser bei Temperaturen über 50°C und pH 9.80 bei der Bildung von Proto-Aragonit(pa)-ACC eine Schlüsselrolle spielt.

Aragonit wird bevorzugt bei hohen Temperaturen gebildet;^[10] diese kristalline Phase wird jedoch bei deutlich höheren Temperaturen thermodynamisch stabil, als sie typischerweise in wässrigen Systemen unter Normaldruck erreicht werden.^[11] Die kinetisch kontrollierte Bildung einer reinen Aragonitphase erfolgt hier bei beiden untersuchten pH-Werten oberhalb von ca. 45°C (Kapitel S3-1 und Abbildungen S1–S3 in den Hintergrundinformationen, SI). Um die mögliche Rolle von proto-strukturiertem ACC in diesem Zusammenhang zu beleuchten, wurden pc- und pv-ACC (d. h. bei pH 8.75 bzw. 9.80) bei 7°C und in Inkrementen von 10 K zwischen 25 und 65°C durch Abschrecken in Ethanol hergestellt. Die so erhaltenen ACC-Phasen bestehen aus runden Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 15–20 nm (Abbildung 1a bei pH 9.80 und 65°C). Ihre Größe wird weder durch die Temperatur noch durch den pH-Wert stark beeinflusst (SI Abbildung S4). Das Streumuster der Elektronenbeugung eines ausgewählten Bereichs (SAED) zeigt für alle Proben diffuse Ringe, die ihren amorphen Charakter unterstreichen (Einschub in Abbildung 1a und SI Abbildung S4). Interessanterweise ist eine deutliche Veränderung bei den pv-ACC-Proben zwischen 45 und 55°C zu beobachten (Abbildung 1b), die im IR-spektralen Bereich der Carbonat- ν_1 -Schwingung ausgeprägt ist. Dieser scheinbar plötzlich auftretende Übergang ereignet sich genau genommen zwischen 45 und 50°C (SI Abbildung S5). Anders als bei Calcit und Vaterit ist die Carbonat- ν_1 -Schwingungsbande im wasserfreien Polymorph Aragonit aufgrund der Symmetrie (Raumgruppe $Pmcn$; Punktgruppe $2/m2/m2/m$) erlaubt, da hier ein Dipolmoment in der Ebene der flachen und dreieckigen Carbonationen erzeugt wird. Der Intensitätsanstieg im spektralen Bereich der Carbonat- ν_1 -Bande ist daher mit der Bildung von pa-ACC prinzipiell vereinbar. Die ausgeprägte Breite der Bande legt bereits nahe, dass strukturell gebundenes Wasser für diesen Effekt verantwortlich ist. Da in pc-ACC bei einem pH-Wert von 8.75 keinerlei temperaturabhängige Veränderung zu beobachten ist, scheint die Um-

[*] M. Farhadi-Khouzani, Dr. D. Gebauer
Fachbereich Chemie, Physikalische Chemie
Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, Fach 714
78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: denis.gebauer@uni-konstanz.de

D. M. Chevrier, Prof. Dr. P. Zhang
Department of Chemistry & School of Biomedical Engineering
Dalhousie University, Halifax (Kanada)

Prof. Dr. N. Hedin
Department of Materials and Environmental Chemistry
Stockholm University (Schweden)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603176> zu finden.

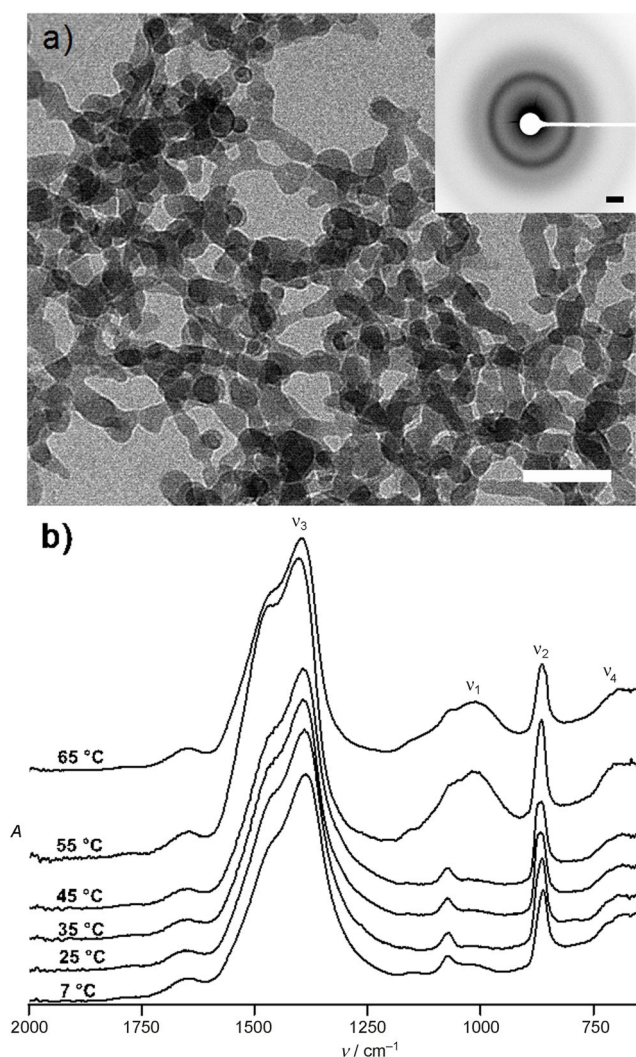


Abbildung 1. a) TEM-Aufnahme und SAED-Streumuster (Einschub) von pa-ACC, hergestellt bei 65 °C und pH 9.80. Das SAED-Muster ist im Negativ dargestellt, um auch schwache Merkmale sichtbar zu machen. Die Länge der Maßstabsleiste beträgt 100 nm in der TEM-Aufnahme bzw. 2 nm^{-1} bei der SAED. b) ATR/FT-IR-Spektren der ACCs bei verschiedenen Temperaturen (pH 9.80). Der γ -Versatz der Spektren dient der besseren Übersicht.

gebung der Carbonationen in pv-ACC für die Bildung von pa-ACC notwendig zu sein (SI Kapitel S3-2, Abbildungen S5 und S6, Tabelle S1). Tatsächlich wird aus pa-ACC bei Erhitzen auf 500 °C durch Festkörperumwandlung oder durch langsame Kristallisation in Wasser/Ethanol-Lösungen bei Raumtemperatur Aragonit erhalten, während dies für pv-ACC nicht der Fall ist (SI Kapitel S3-3, Abbildungen S7–S13). Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei pa-ACC um die für die bevorzugte Aragonitbildung relevante Zwischenstufe handelt, die isoliert und in die feste Phase überführt werden konnte.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (TGA) lassen darauf schließen, dass außer ACC auch Calciumhydroxid gebildet wurde. Hierbei handelt es sich eher um ein Nebenprodukt, das durch das Abschrecken in Ethanol entsteht, als um eine tatsächlich in der Lösung auftretende

Spezies (SI Kapitel S3-4, Abbildungen S15–S17, Tabelle S3). IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigen dies (SI Kapitel S3-4); die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das gefundene Calciumhydroxid eine separate Phase ausmacht. Wegen der erhöhten Temperaturen bei der pa-ACC-Isolierung (d. h. bei pH 9.80 über 50 °C) erreicht der Hydroxidanteil einen Wert von $40 \pm 5 \text{ Gew.-%}$ (SI Tabelle S3). Dennoch ist in den ART/FT-IR-Spektren keine Bande für kristallines $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei $\tilde{\nu} = 3643 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen (SI Abbildung S5).^[12] Eine eingehende Prüfung der IR-Spektren (Abbildung 1b; SI Abbildung S5, Tabelle S2) macht außerdem deutlich, dass die Carbonat- ν_1 -Bande von pv-ACC und die breite Bande von pa-ACC überlagert sind. Insgesamt zeigen diese Befunde, dass die Probe mindestens drei verschiedene Phasen, nämlich 1) pv-ACC, 2) pa-ACC und 3) amorphes Calciumhydroxid, enthält.

Anders als bei pc- und pv-ACC (siehe Lit. [3a] und SI Abbildung S18) weist das Signal im ^{13}C -MAS-NMR-Spektrum (MAS = Rotation um den magischen Winkel) der pa-ACC-haltigen Probe eine deutliche Abweichung von einer einfachen Gaußkurve auf (Abbildung 2a, Signal/Rausch(S/R)-Verhältnis ca. 20). Der S/R-Wert kann im Rahmen eines angemessenen experimentellen Aufwands nicht wesentlich verbessert werden (SI Kapitel S1-1 und S2-4), sodass keine Aufnahme aussagekräftiger $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ -Kreuzpolarisationsspektren (Daten nicht gezeigt) oder gar die Durchführung heteronuklearer Korrelationsexperimente möglich ist. Obwohl der S/R-Wert für quantitative Bestimmungen prinzipiell ausreicht,^[13] beeinträchtigt die Überlappung der verschiedenen Signale bei der gegebenen Signalbreite die Belastbarkeit der Dekonvolution. Zusammen mit den Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie und der TGA ist eine De-

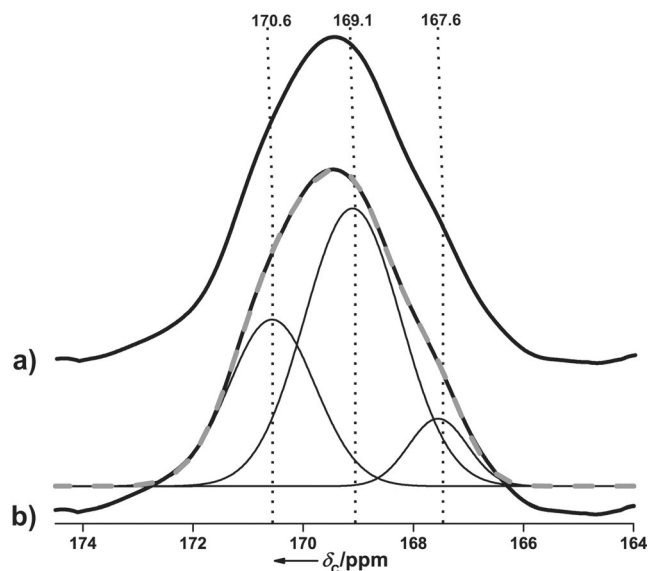


Abbildung 2. ^{13}C -MAS-NMR-Spektren der pa-ACC enthaltenden Probe (pH 9.80, 65 °C). Die vertikalen, gepunkteten Linien sind Hilfsstriche. a) Einzelpulsspektrum (dicke schwarze Linie). b) Dekonvolution des Spektrums in drei Gaußkurven (feine schwarze Linien). Die graue, gestrichelte Linie ergibt sich als Summe der dekonvolvierten Gaußkurven und zeigt die Übereinstimmung der Dekonvolution mit den experimentellen Befunden. Die Belastbarkeit der Dekonvolution wird im Text erörtert.

konvolution durchaus vertretbar, jedoch sind die so erhaltenen quantitativen Aussagen fehlerbelastet. Die Dekonvolution des NMR-Spektrums ergibt drei gaußförmige Beiträge, mit einem Maximum des dominierenden Signals bei $\delta = 169.1$ ppm (Abbildung 2b). Dies entspricht der Umgebung in pv-ACC (SI Tabellen S1 und S4), die auch unabhängig hiervon mit der überlagerten Bande im IR-Spektrum identifiziert werden konnte (siehe oben). Ein zweites Signal ist bei $\delta = 170.6$ ppm zu finden. Dieses kann, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie, einer Aragonit-ähnlichen Protostruktur zugeordnet werden (das zu erwartende Signal von Aragonit liegt bei $\delta = 170.5$ ppm; SI Tabelle S1). Das Verhältnis dieser verschiedenen Umgebungen entspricht in etwa 1:2 (SI Tabelle S4), d. h., bei dieser Aufbereitung liegt außer pa-ACC auch ein größerer Anteil pv-ACC vor. Der dritte gaußförmige Beitrag bei $\delta = 167.6$ ppm kennzeichnet eine weitere chemische Umgebung, die sich einer hydroxidhaltigen ACC-Phase zuordnen lässt^[14] (oder Ikait, jedoch ist kein Auftreten von Ikait-artigen Umgebungen bei hohen Temperaturen zu erwarten; SI Tabelle S1). In Anbetracht des S/R-Werts könnte dieser geringe spektrale Beitrag jedoch auch auf eine Fehlinterpretation des Rauschens zurückzuführen sein. Da Hydroxide durch ihre zusätzliche Ladung benachbarte Carbonationen abschirmen ($\delta = 167.6$ ppm),^[14] kann aber in jedem Fall geschlossen werden, dass in der pa-ACC-Umgebung keine größeren Mengen Hydroxid vorhanden sind, da dieses Signal das am wenigsten abgeschirmte ist ($\delta = 170.6$ ppm; Abbildung 2b).

Die Auswertung der Ca-K-Kanten-EXAFS (EXAFS = extended X-ray absorption fine structure; SI Kapitel S2-5, Abbildung S19, Tabelle S5) ergibt 2.41 \AA für den ersten Schalenabstand (Ca-O), was ein deutlich höherer Wert ist, als der für pc-ACC (2.36 \AA) und pv-ACC (2.39 \AA) erwartete. Eine entsprechende Tendenz findet sich für Calcit (2.34 \AA), Vaterit (2.37 \AA) und Aragonit (2.47 \AA). In Anbetracht der Tatsache, dass sich die Ca-O-Abstände der Probe aus dem gewichteten Mittel der kurzreichweitigen Strukturen von etwa 30 % pa-ACC und 60 % pv-ACC ergeben (ausgehend von den dekonvoluierten NMR-Spektren; SI Tabelle S4), ist der Ca-O-Abstand in pa-ACC im Vergleich mit denen anderer proto-strukturierter ACCs wohl am größten. Auch die aus den EXAFS-Messungen erhaltene durchschnittliche Ca-O-Koordinationszahl ist mit 3.7 ± 1.1 für die Probe, die pa-ACC enthält, etwas größer als für pv- und pc-ACC (ca. 2), aber dennoch geringer als die für Calcit, Vaterit (6) und Aragonit (9) gefundenen Werte (SI Tabelle S5).

Zusammenfassend bildet sich pa-ACC bei einem pH-Wert von 9.80 oberhalb einer Temperatur von 45°C . Ein globales Verständnis unserer Befunde ist auf der Basis strukturell gebundener Wassermoleküle möglich, die an Carbonationen assoziiert sind. Diese können ein Dipolmoment innerhalb der Carbonationen induzieren, das den im IR-Spektrum beobachteten Effekt herbeiführt. Zweitens verschiebt dieses Dipolmoment Elektronen vom zentralen Kohlenstoffatom, was zu einer Entschirmung im ^{13}C -NMR-Spektrum der pa-ACC-Umgebung führt. Drittens kann eine Bindung zwischen Wasser und Carbonat den mit EXAFS ermittelten vergrößerten, durchschnittlichen Ca-O-Abstand erklären, der möglicherweise mit einer dichteren Packung

einhergeht (wie in Aragonit). Eine Bestätigung dieser indirekten Hinweise ist durch eine nähere Betrachtung und den Vergleich der IR-Spektren der temperaturinduzierten Kristallisation von pa-ACC und pv-ACC möglich (SI Kapitel S3-3, Abbildungen S7 und S9): Die Merkmale von Wasser im IR-Spektrum sind für steigende Temperaturen in pa-ACC deutlich ausgeprägter als in pv-ACC und bleiben zudem als struktureller Bestandteil bis 400°C erhalten. Die breite, ausgeprägte Carbonat- ν_1 -Bande verschwindet erst zusammen mit dem verbleibenden Wasser nach vollständiger Kristallisation bei 500°C .

Aragonit bildet sich bei beiden pH-Werten oberhalb von ca. 45°C , während nennenswerte Mengen von pa-ACC nur bei pH 9.80 gefunden werden können. Es kann spekuliert werden, dass geringe Mengen Aragonit-ähnlicher Umgebungen bei beiden pH-Werten vorhanden sind und dass diese dank dirigierender Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in aggregationsbasierten Wachstumsmechanismen schneller wachsen^[6a] und so eine kinetisch kontrollierte Aragonitbevorzugung bedingen. In additivkontrollierten Szenarien könnten organisch-anorganische Wechselwirkungen zu ähnlichen Effekten führen und so eine maßgebliche Rolle bei der Aragonitbevorzugung in Biomineralisationsprozessen spielen.

Experimentelles

Eine detaillierte Beschreibung der Experimente findet sich in den Hintergrundinformationen, Kapitel S1 und S2. Calciumchloridlösung wurde zu Carbonatpuffern bei pH 8.75 und 9.80 bei verschiedenen Temperaturen zugegeben, während der pH-Wert mithilfe einer automatisierten Titration konstant gehalten wurde. Vor der Nukleation wurden die CaCO_3 -Präkursoren mit einem Überschuss Ethanol abgeschreckt, gewaschen und isoliert.

Danksagung

DG ist ein Research Fellow des Zukunftskollegs der Universität Konstanz und wird vom FCI unterstützt. NH dankt der Swedish Energy Agency für Unterstützung und dem Schwedischen Forschungsrat sowie der Knut and Alice Wallenberg Foundation für NMR-Ausstattungszuschüsse. DMC erhält Unterstützung durch das NSERC CGS-Alexander Graham Bell Stipendium. PZ bedankt sich für Unterstützung durch den NSERC Canada. Die CLS@APS (Sector 20-BM)-Einrichtungen an der APS werden von der U.S. DOE Basic Energy Sciences, dem NSERC Canada, der University of Washington, der CLS und der APS unterstützt. Die Nutzung der APS wurde durch das U.S. DOE unter DEAC02-06CH11357 unterstützt. Dr. Robert Gordon und Dr. Zou Finrock leisteten technische Unterstützung. Die deutsche Übersetzung dieses Artikels wurde von Johanna Scheck verfasst.

Stichwörter: Amorphes Calciumcarbonat · Biomineralisation · NMR-Spektroskopie · Polyamorphie · Wasser

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8117–8120
Angew. Chem. **2016**, 128, 8249–8252

- [1] a) L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 959–970; b) J. H. E. Cartwright, A. G. Checa, J. D. Gale, D. Gebauer, C. I. Sainz-Díaz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11960–11970; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12126–12137; c) Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **2004**, *306*, 1161–1164.
- [2] a) T. Y. Cheang, S. M. Wang, Z. J. Hu, Z. H. Xing, G. Q. Chang, C. Yao, Y. Liu, H. Zhang, A. W. Xu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8050–8055; b) J. H. Wei, T. Cheang, B. Tang, H. M. Xia, Z. H. Xing, Z. H. Chen, Y. Fang, W. Chen, A. W. Xu, S. M. Wang, J. H. Luo, *Biomaterials* **2013**, *34*, 1246–1254; c) D. Gebauer, V. Oliynyk, M. Salajkova, J. Sort, Q. Zhou, L. Bergström, G. Salazar-Alvarez, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3563–3566; d) Y. Zhao, Z. Luo, M. H. Li, Q. Y. Qu, X. Ma, S. H. Yu, Y. L. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 919–922; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 933–936; e) E. Tolba, W. E. G. Müller, B. M. Abd El-Hady, M. Neufurth, F. Wurm, S. Wang, H. C. Schröder, X. Wang, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 376–386.
- [3] a) D. Gebauer, P. N. Gunawidjaja, J. Y. P. Ko, Z. Bacsik, B. Aziz, L. J. Liu, Y. F. Hu, L. Bergström, C. W. Tai, T. K. Sham, M. Edén, N. Hedin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8889–8891; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9073–9075; b) R. S. K. Lam, J. M. Charnock, A. Lennie, F. C. Meldrum, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 1226–1236; c) S. Raz, P. C. Hamilton, F. H. Wilt, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 480–486; d) J. Rieger, M. Kellermeier, L. Nicoleau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12380–12396; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12586–12603; e) D. Zahn, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 2069–2075.
- [4] a) P. Raiteri, J. D. Gale, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17623–17634; b) M. F. Khouzani, D. M. Chevrier, P. Güttlein, K. Hauser, P. Zhang, N. Hedin, D. Gebauer, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 4842–4849.
- [5] a) J. Ihli, W. C. Wong, E. H. Noel, Y. Y. Kim, A. N. Kulak, H. K. Christenson, M. J. Duer, F. C. Meldrum, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3169; b) A. V. Radha, A. Navrotsky, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 70–78.
- [6] a) C. Rodriguez-Navarro, K. Kudlacz, O. Cizer, E. Ruiz-Agudo, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 58–72; b) F. M. Michel, J. MacDonald, J. Feng, B. L. Phillips, L. Ehm, C. Tarabrella, J. B. Parise, R. J. Reeder, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4720–4728.
- [7] R. Innocenti Malini, Y. G. Bushuev, S. A. Hall, C. L. Freeman, P. M. Rodger, J. H. Harding, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 92–101.
- [8] A. Fernandez-Martinez, B. Kalkan, S. M. Clark, G. A. Waychunas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8354–8357; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8512–8515.
- [9] a) D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2348–2371; b) A. F. Wallace, L. O. Hedges, A. Fernandez-Martinez, P. Raiteri, J. D. Gale, G. A. Waychunas, S. Whitlam, J. F. Banfield, J. J. De Yoreo, *Science* **2013**, *341*, 885–889.
- [10] J. Kawano, N. Shimobayashi, A. Miyake, M. Kitamura, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 425102.
- [11] J. C. Jamieson, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1385–1390.
- [12] V. C. Farmer, *The Infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, London, **1974**.
- [13] Y. L. Martin, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1994**, *111*, 1–10.
- [14] a) H. Nebel, M. Neumann, C. Mayer, M. Epple, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7874–7879; b) A. L. Goodwin, F. M. Michel, B. L. Phillips, D. A. Keen, M. T. Dove, R. J. Reeder, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3197–3205.

Eingegangen am 31. März 2016
Online veröffentlicht am 2. Juni 2016