

Ausgeprägte Nahordnung in kleinen amorphen Calciumcarbonat-Clustern (< 2 nm)

Shengtong Sun, Daniel M. Chevrier, Peng Zhang, Denis Gebauer* und Helmut Cölfen*

Abstract: Amorphe Zwischenphasen sind wichtige Vorstufen bei der Kristallisation vieler biogener Minerale. Obwohl bereits gezeigt werden konnte, dass amorphe Calciumcarbonate (ACC) eine inhärente Nahordnung aufweisen, die unterschiedlichen kristallinen Formen zugeordnet werden kann, wurde bisher noch nie experimentell bestätigt, ob solche Nahordnungen bereits in sehr kleinen Clustern (< 2 nm) vorkommen. Hier wurde die Stabilität und Struktur von 10,12-Pentacosadiinsäure (PCDA)-geschützten ACC-Clustern untersucht, die eine Kerngröße von ca. 1.4 nm aufweisen und aus nur 7 CaCO₃-Einheiten bestehen. Die Ligandenkonzentration und -struktur spielt eine Schlüsselrolle bei der Stabilisierung dieser ACC-Cluster. Schon solche kleinen CaCO₃-Einheiten weisen eine Proto-Calcit-Nahordnung auf, wenn auch mit relativ hoher Unordnung. Dies legt nahe, dass ein struktureller Zusammenhang zwischen Pränukleationsclustern, amorphen Zwischenstufen und dem fertigen kristallinen Polymorph besteht.

Amorphe Zwischenphasen, die recht häufig in den frühen Stadien der Mineralbildung gefunden werden, sind wichtige Vorstufen bei der Kristallisation vieler biogener Minerale, beispielsweise in Seeigelstachel^[1] und Pflanzenzystolithen.^[2] In den vergangenen Jahren wurden sehr viele Beweise für einen „nichtklassischen“ Nukleationsweg für Minerale gefunden, der über Pränukleationscluster als Zwischenstufen verläuft.^[3-5] Stabile Pränukleationscluster wurden zuerst bei der CaCO₃-Präzipitation entdeckt^[3] und wurden seither für viele weitere Systeme, beispielsweise Calciumphosphat,^[6] Magnetit^[7] oder Siliciumdioxid,^[8] nachgewiesen. Gemäß des hypothetischen Wegs über Pränukleationscluster erfolgt die Kristallisation im CaCO₃-System über die Bildung amorphen Calciumcarbonats (ACC), das durch die Aggregation von Nanotröpfchen entsteht, die direkt bei der Phasentrennung

aus Pränukleationscluster hervorgehen, und sich schließlich in Kristalle umwandeln.

Mittels Computersimulation konnte gezeigt werden, dass es sich bei den zwischen 0.6–1.1 nm^[9] und 2 nm^[3] großen CaCO₃-Pränukleationscluster um ungeordnete, flexible und stark hydratisierte flüssigkeitsähnliche ionische Polymere mit einer dynamischen Ketten-, Ast- und Ringtopologie handelt.^[10] Titrationsergebnisse von CaCO₃-Fällungen zeigen eine Verbindung zwischen der Bindungskraft innerhalb der Pränukleationscluster und dem Typus der amorphen Postnukleationsphase, was darauf hindeutet, dass die Nahordnung im ACC^[11-18] bereits in den Pränukleationscluster existieren könnte.^[3] Es ist jedoch sehr schwierig, die Struktur von CaCO₃-Clustern experimentell zu bestimmen oder zu bestätigen. Zum einen ist es notwendig, den Fällungsprozess während der frühesten Stufen anzuhalten und die Pränukleationscluster zu isolieren. Sofern dann die Cluster stabilisiert werden können, muss des Weiteren deren Hybridstruktur gut strukturiert sein, um eine einfache Untersuchung zu ermöglichen. Es gab bereits Bemühungen, CaCO₃-Cluster zu stabilisieren und deren Struktur aufzuklären. So wurde gezeigt, dass die Zugabe von Siliciumdioxid die Nukleation von CaCO₃-Clustern sogar bei hohen Übersättigungen wirkungsvoll unterdrücken kann.^[19] Jedoch erschwerte das wahrscheinliche Vorhandensein von Siliciumdioxidpartikel, der damit verbundenen Cluster und anderer Salze die Isolierung und strukturelle Charakterisierung der CaCO₃-Cluster. Polyacrylsäure war scheinbar ebenfalls in der Lage, 2–3 nm große ACC-Körner zu stabilisieren, jedoch scheint eine Isolierung und detaillierte Analyse dieser CaCO₃-Cluster durch die gebildeten Nanokompositstrukturen eher unwahrscheinlich.^[20]

In einer vorangegangenen Studie wurde der amphiphatische Ligand 10,12-Pentacosadiinsäure (PCDA) gefunden, der effektiv ACC mit einer sehr geringen Kerngröße von ca. 1,4 nm stabilisieren kann und eine nachfolgende Untersuchung des Kristallisationsverhaltens ermöglichte.^[21] Eine vorhergehende Charakterisierung zeigte, dass die Partikel (die ACC-Cluster genannt wurden) eine Mizellare Struktur mit einem von PCDA-Ketten bedeckten Kern und der Zusammensetzung (CaCO₃)₇(H₂O)₄(PCDA)₃ haben könnten. Hierbei ist anzumerken, dass die Größe der CaCO₃-Kerne der ACC-Cluster vergleichbar mit der Größe von Pränukleationscluster in wässriger Lösung ist und die Anzahl der CaCO₃-Einheiten der Cluster mit der primitiv-rhomboedrischen Elementarzelle von Calcit vergleichbar ist (die aus sechs Ionenpaaren besteht).^[15,22] Es wäre daher sehr interessant herauszufinden, ob bereits in solch kleinen CaCO₃-Einheiten eine ausgeprägte Nahordnung existiert.

[*] Dr. S. T. Sun, Dr. D. Gebauer, Prof. Dr. H. Cölfen

Physikalische Chemie, Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, 78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: denis.gebauer@uni-konstanz.de
helmut.coelfen@uni-konstanz.de

D. M. Chevrier, Prof. Dr. P. Zhang
Department of Chemistry and Institute for Research in Materials
Dalhousie University
Halifax, Nova Scotia B3H 4R2 (Kanada)

Dr. S. T. Sun
Derzeitige Adresse: School of Chemical Engineering
State Key Laboratory of Chemical Engineering, Shanghai
Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering
East China University of Science and Technology
130 Meilong Road, Shanghai 200237 (Volksrepublik China)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201604179> zu finden.

Da CaCO_3 -Pränukleationscluster in wässriger Lösung einen ausgeprägten dynamischen Charakter aufweisen,^[10] wurde die Stabilität der PCDA-geschützten ACC-Cluster gegenüber Kristallisation untersucht. Wider Erwarten können die ACC-Cluster bei Raumtemperatur in Toluol oder in getrocknetem Zustand für mindestens sechs Monate ohne Veränderung aufbewahrt werden. Weiter sind die ACC-Cluster sehr stabil gegen Hitzeeinwirkung (100°C für 4 Tage, Abbildung S1), Wasserdampf, andere Additive oder den Elektronenstrahl im Transmissionselektronenmikroskop (TEM).

Um die ACC-stabilisierende Rolle des PCDA zu bestätigen, wurde der Effekt der PCDA-Konzentration auf die Bildung von ACC-Clustern untersucht. Wie in Abbildung 1

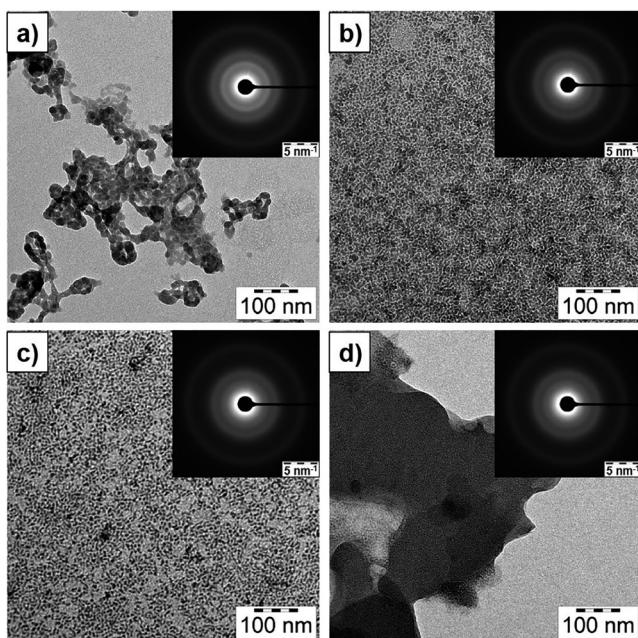


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen und dazugehörige SAED-Muster von CaCO_3 , hergestellt mit verschiedenen PCDA-Konzentrationen:
a) 3 mM; b) 3 mM; c) 4 mM; d) 10 mM.

zu sehen ist, können perfekte Cluster nur gebildet werden, wenn die PCDA-Konzentration 4 mM beträgt. Weniger PCDA (2 mM) kann die kleinen Cluster nicht stabilisieren, was zu großen amorphen Partikeln (10–15 nm) führt, wohingegen mehr PCDA (10 mM) oft in einer schichtartigen Hybridstruktur aus PCDA und Clustern resultiert. Eine transiente Übergangsphase konnte bei einer PCDA-Konzentration von 3 mM beobachtet werden. Offensichtlich nimmt die PCDA-Konzentration eine Schlüsselrolle in der Bildung und der Stabilisierung von ACC-Clustern ein. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass die optimale PCDA-Konzentration (4 mM) einem $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PCDA}]$ -Verhältnis von 2.3–2.5 entspricht, was in guter Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Summenformel des ACC-Clusters, $(\text{CaCO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{PCDA})_3$, für eine 100%ige Ca^{2+} -Umsetzung, ist. Obwohl noch nicht geklärt werden konnte, warum PCDA solch kleine ACC-Cluster stabilisieren kann, wurde die Anzahl von 7 CaCO_3 Einheiten in kürzlich veröffentlichten Ab-initio-Si-

mulationen, bei denen die Stabilisierungsenergie pro Monomer scheinbar ein Plateau bei dieser Größe erreicht, bestätigt.^[23]

Weiter zeigen Kontrollexperimente mit zusätzlichen Liganden (Abbildung S2,S3), dass neben PCDA auch Ölsäure und das Natriumsalz des Sulfobernsteinsäurebis(2-ethylhexylester) (NaAOT) einen kleinen Teil an Clustern stabilisieren kann. Es wird vermutet, dass nur Fettsäuren mit langen Alkylketten und geringer Kettenordnung CaCO_3 -Cluster effektiv stabilisieren können, besonders wenn man die chemische Struktur von Ölsäure und Stearinsäure vergleicht, welche dieselbe Kettenlänge aber unterschiedliche Sättigungsgrade haben. Lange Alkylketten sind günstig für die Bildung stabiler selbstorganisierter Monoschichten mit einer hohen Ligandenbedeckung, und sie können starke Barrieren gegen das Eindringen von Wasser und Ionen bilden.^[24] Die Diacetylengruppe oder die Doppelbindung in der langen Alkylkette kann die Ordnung der Kette während des Anbindungsprozesses an das CaCO_3 behindern, was folglich die Bildung geordneter CaCO_3 -Kristalle verhindert.

Da die Diacetylengruppe von PCDA leicht photopolymerisiert werden kann^[25] ist es wichtig zu wissen, ob die PCDA-Monoschicht während der Reaktion und Nachbehandlung polymerisiert wurde. Die Ähnlichkeit der UV/Vis-Spektren von ACC-Clustern und PCDA in Hexan (Abbildung 2a) zeigt, dass die PCDA-Ketten an den ACC-Clustern nach Anbindung an den CaCO_3 -Kern noch immer in ihrer monomeren Form vorliegen. Es konnte keine Absorption im sichtbaren Bereich festgestellt werden, was auf die gute Transparenz der Dispersionen der ACC-Cluster aufgrund ihrer geringen Größe zurückzuführen ist. Über Raman-

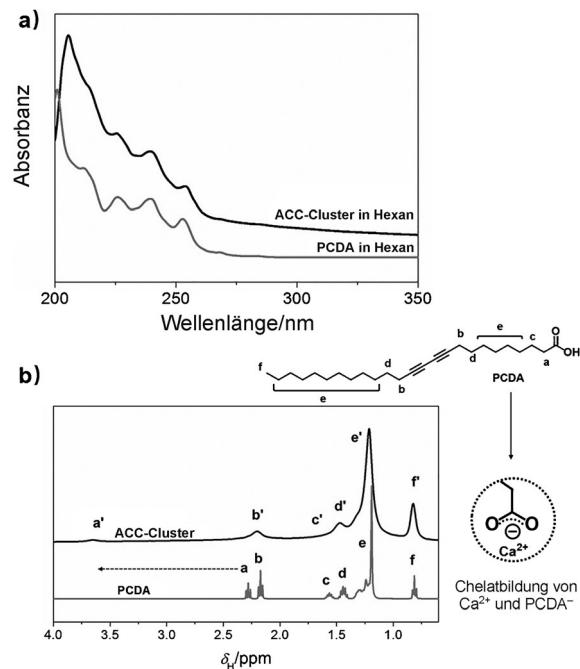


Abbildung 2. a) UV/Vis-Spektren der ACC-Cluster und PCDA in Hexan.
b) ^1H -NMR-Spektren und zugehörige Resonanzzuordnungen der ACC-Cluster und PCDA in $[\text{D}]$ Chloroform. a, b, c, ... repräsentiert Wasserstoff in PCDA, wohingegen a'', b'', c'', ... Wasserstoff in den ACC-Clustern repräsentiert.

Spektroskopie konnte die monomere Form der PCDA-Ketten bestätigt werden (Abbildung S4). Vergleicht man die ^1H -NMR-Spektren von PCDA und ACC-Cluster in [D]Chloroform, so erkennt man bei den Clustern einen Verbreiterungseffekt der Resonanzsignale und eine große Verschiebung der H_a -(zu- H_a)-Signale, für die Methylengruppe neben der COOH-Gruppe. Dies könnte ein Hinweis auf die Chelatisierung des Ca^{2+} und PCDA sein.

Dass die PCDA-Ketten an die Calciumionen innerhalb der Cluster gebunden sind, kann auch anhand der Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Bande von COOH (1690 cm^{-1}) zu COO^- (1547 cm^{-1}) in den IR-Spektren gezeigt werden (Abbildung 3). Die breite Bande zwischen 3600 und 3200 cm^{-1} lässt

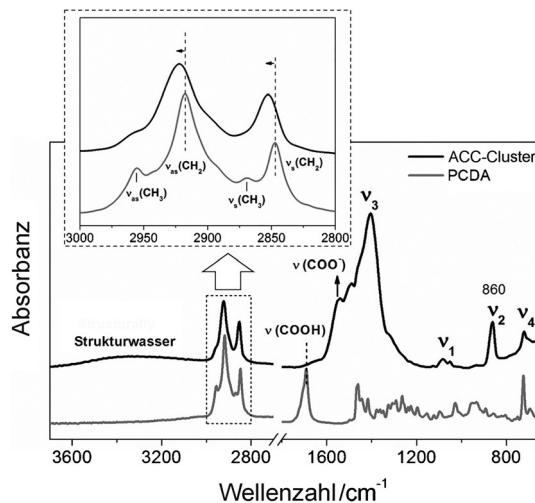


Abbildung 3. ATR-FTIR-Spektren der ACC-Cluster und PCDA. Einschub: Vergrößerung des Bereiches der C-H-Streckschwingung.

sich auf Strukturwasser in den Clustern zurückführen, was darauf hindeutet, dass der CaCO_3 -Kern hydratisiert ist. Interessanterweise entspricht die Zusammensetzung des ACC-Cluster-Kerns im Vergleich mit synthetischen ACC bekannter Zusammensetzung $\text{CaCO}_3 \cdot 0.57\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung S5), was auch im Einklang mit der vorgeschlagenen Summenformel $(\text{CaCO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PCDA})_3$ ^[21] des ACC-Clusters ist. Die Alkylketten des PCDA werden bei Bindung an den CaCO_3 -Kern teilweise in eine Gauche-Konformation umgewandelt, was durch die Verschiebung der Bande der C-H-Streckschwingung des ACC-Clusters zu höheren Wellenzahlen ersichtlich wird (Einschub in Abbildung 3).^[26] Die Banden ν_1 – ν_4 können für die Zuordnung der Struktur der ACC-Cluster zu bestimmten amorphen Formen herangezogen werden.^[16,17] Die ν_1 - und ν_4 -Banden werden teilweise von den Schwingungsmoden des PCDA überlagert, aber die ν_2 - und ν_3 -Moden des ACC-Clusters bei 860 cm^{-1} und $1399/1462\text{ cm}^{-1}$ (Doppelbande) ähneln der Proto-Calcit-ACC-Banden bei 862 cm^{-1} und $1392/1462\text{ cm}^{-1}$.^[16] Dies ist ein Indiz darauf, dass die kleinen ACC-Cluster eine Proto-Calcit-Nahordnung im CaCO_3 -Kern aufweisen.

Um die Existenz der Proto-Calcit-Struktur im ACC-Cluster weiter zu bestätigen, wurden Festkörper- ^{13}C -NMR-Untersuchungen durchgeführt. Dabei ist anzumerken, dass

die Proben für die NMR-Untersuchungen mit ^{13}C angereichert wurden, um jeglichen Einfluss der PCDA-Ketten zu verhindern. Die Proben wurden durch eine Anpassung der Synthese hergestellt, bei welcher CO_2 nicht durch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Zersetzung, sondern durch schnelle, säureunterstützte $^{13}\text{CO}_2$ -Freisetzung aus $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ bereitgestellt wurde. Die Ergebnisse von TEM-, IR- und ^1H -NMR-Untersuchungen deuten alle darauf hin, dass die ACC-Cluster unabhängig von der Herstellungsmethode ähnlich sind (Abbildung S6,S7). Wie in Abbildung 4a dargestellt ist, konnte im

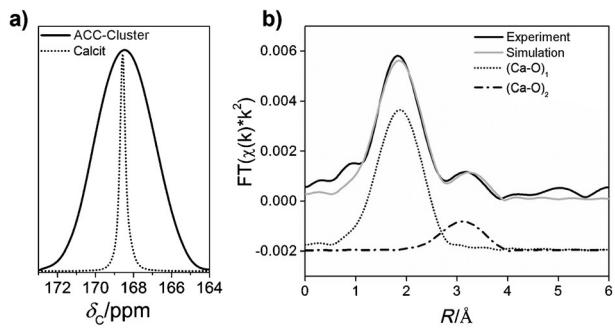


Abbildung 4. Festphasen- ^{13}C -NMR-Spektren von ACC-Clustern und Calcit. Das Resonanzsignal bei 168.5 ppm deutet an, dass der CaCO_3 -Kern der ACC-Cluster eine Proto-Calcit-Struktur aufweist. Die FWHM ist ca. 3.8 ppm . b) Auftragung einer Fourier-Transformation von Ca-Kanten-EXAFS gegen R . Die simulierten Kurven der ersten beiden Ca-O-Koordinationshüllen sind um 0.002 Einheiten nach unten versetzt dargestellt.

Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum ein breites Resonanzsignal bei 168.5 ppm beobachtet werden, was innerhalb der experimentellen Genauigkeit sowohl mit Calcit als auch mit Proto-Calcit-ACC übereinstimmt (168.7 ppm).^[16] Die Halbwertsbreite (FWHM) bei ca. 3.8 ppm für die ACC-Cluster ist sogar größer als die von Proto-Calcit-ACC (3.5 ppm).^[16] Dies zeigt, dass der CaCO_3 -Kern der ACC-Cluster tatsächlich eine Proto-Calcit-Struktur aufweist, die allerdings einen hohen Grad an Unordnung hat, was wahrscheinlich von der sehr geringen Größe des ACC-Cluster-Kerns herrührt. Trotz der Entdeckung mehrerer protokristalliner Formen der Nahordnung in ACC (oder Polyamorphie)^[16–18,27,28] ist über die hier beobachtete Entdeckung einer Nahordnung in ACC-Clustern, die kleiner als 2 nm sind, bisher noch nicht berichtet worden, was die Relevanz solcher prästrukturierten Nahordnungen in Pränukleationsclustern unterstreicht.^[3]

Weiter wurde Ca-K-Kanten-Röntgen-Absorptionsspektroskopie genutzt, um die innere Struktur der ACC-Cluster zu untersuchen. Das EXAFS-Spektrum der ACC-Cluster (Abbildung 4b) ergab einen großen Debye-Waller-Faktor (σ^2) von $0.015 \pm 0.004\text{ Å}^2$ für die erste Hülle und eine kleine Koordinationszahl von 2 für die zweite Hülle (Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen sind in Tabelle S1 aufgeführt), was ebenfalls auf eine geringe CaCO_3 -Clustergröße und eine Mischung der Ca-O-Koordinationsgeometrien und -Bindungslängen hindeutet.^[16,29,30] Vergleiche der Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektren (XANES) von ACC-Clustern, Proto-Calcit-ACC und Calcit bestätigen, dass die ACC-

Cluster relativ ungeordnet sind (Abbildung S8). In einer Simulation eines Röntgen-Nahkanten-Absorptionspektrums für ein optimiertes Clustermodell^[21] konnte des Weiteren im Vergleich mit Calcit die Entstehung einer markanten Nahkanten-Struktur bei 2–3 eV beobachtet werden, die wiederum auf die geringe Größe und den hohen Grad an Unordnung der ACC-Cluster hindeutet.

An diesem Punkt ist anzumerken, dass es trotz der Bestätigung einer Nahordnung in solch kleinen ACC-Clustern noch immer unklar ist, woher diese Nahordnung kommt. Die ACC-Cluster könnten die Struktur einer hydratisierten Kette haben, wie in einer Simulation der Pränukleationscluster gezeigt wurde.^[10] Kürzlich wurde von Rez et al. eine nanokristallines Modell für ACC vorgeschlagen, in dem zufällig ausgerichtete Nanokristalle mit einer Größe von ca. 1 nm koherante Beugungsmuster ergeben können; dabei haben die Nanokristalle amorphen Charakter, und die Räume zwischen den verzerrten Nanokristalliten sind mit Wassermolekülen gefüllt.^[22] Jedoch kann dieses Modell nicht auf das hier beschriebene ACC-Cluster-System übertragen werden, weil zu wenige CaCO_3 -Einheiten für den Aufbau einer einzigen nanokristallinen Calcit-Elementarzelle vorhanden sind, und weil Wassermoleküle aufgrund der Hydrophobie der Liganden nur im Clusterkern vorkommen. Aufgrund der geringen Größe des CaCO_3 -Kerns ist eine radiale Wasserverteilung, bei der die äußere Schale mehr hydratisiert ist als der innere Kern, wie sie für größere ACC-Partikel beobachtet wurde,^[31] für diese ACC-Cluster nicht zu erwarten.

Zusammenfassend wurden in dieser Studie die Prinzipien der Produktion stabiler ACC-Cluster mit Liganden aufgeklärt (richtige Konzentration, lange Alkylketten und niedrige Kettenordnung) und die von PCDA geschützten ACC-Cluster im Detail charakterisiert. Viel wichtiger ist jedoch die Tatsache, dass wir zum ersten Mal die inhärente ACC-artige Nahordnung von Proto-Calcit in ACC-Clustern mit einer Größe von unter 2 nm, bestehend aus nur 7 CaCO_3 -Einheiten nachweisen konnten, die allerdings aufgrund ihrer geringen Größe einen hohen Grad an Unordnung aufweisen, was an die Struktur von Pränukleationscluster in Lösung erinnert. Unsere Entdeckungen zeigen, dass eine Spezies, die ungefähr so wenig CaCO_3 -Einheiten enthält wie eine primitive Calcit-Elementarzelle, schon eine Proto-Calcit-Nahordnung aufweisen kann. Dies hat weitreichende Auswirkungen auf unser Verständnis von Kristallisation und Polymorphiekontrolle, da die strukturelle Information bereits in den kleinsten Clustern mit einer Größe von Pränukleationskluster codiert werden kann.

Danksagung

S.T.S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung. D.G. ist ein Research Fellow des Zukunftskollegs der Universität Konstanz und wird von den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Diese Arbeit wurde auch vom Nanostrukturlabor, dem NMR- und Proteomics-Zentrum der Universität Konstanz unterstützt. D.M.C. dankt der finanziellen Unterstützung durch das Alexander Graham Bell NSERC Stipendium. P.Z. dankt der

finanziellen Unterstützung der Dalhousie Universität und NSERC in der Form von „discovery grants“. Die Canadian Light Source (CLS) wird finanziell von der NSERC Canada, NRC und die University of Saskatchewan unterstützt. Der CLS@APS (Sektor 20-BM) an der Advanced Photon Source (APS) (Argonne National Laboratory) und die Forschung in diesen Einrichtungen sind von dem U.S. Department of Energy – Basic Energy Sciences, einem Major Resources Support Grant von NSERC, der University of Washington, der CLS und dem APS unterstützt. Die Verwendung der APS und Office of Science User Facility, welche für die U.S. Department of Energy Office of Science by Argonne National Laboratory betrieben wird, wurde durch das U.S. DOE unter Vertrags-Nr. DE-AC02-06CH11357 unterstützt. Unser Dank gilt Marina Krumova für die TEM-Messungen, Matthias Altenburg für die Raman-Messungen, Masoud Farhadi Khouzani für die wertvollen Diskussionen und die technische Unterstützung von Dr. Robert Gordon und Dr. Zou Finfrock des CLS@APS (Sector 20-BM) facilities.

Stichwörter: Amorphe Materialien · Calciumcarbonat-Cluster · Carboxylatliganden · EXAFS · Nahordnung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12206–12209
Angew. Chem. **2016**, *128*, 12393–12397

- [1] Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **2004**, *306*, 1161–1164.
- [2] A. Gal, W. Habraken, D. Gur, P. Fratzl, S. Weiner, L. Addadi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4867–4870; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4967–4970.
- [3] D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, *Science* **2008**, *322*, 1819–1822.
- [4] D. Gebauer, H. Cölfen, *Nano Today* **2011**, *6*, 564–584.
- [5] D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2348–2371.
- [6] A. Dey, P. H. H. Bomans, F. A. Müller, J. Will, P. M. Frederik, G. de With, N. Sommerdijk, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 1010–1014.
- [7] J. Baumgartner, A. Dey, P. H. H. Bomans, C. Le Coadou, P. Fratzl, N. A. J. M. Sommerdijk, D. Faivre, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 310–314.
- [8] A. I. Lupulescu, J. D. Rimer, *Science* **2014**, *344*, 729–732.
- [9] E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. Goos, P. M. Frederik, G. de With, N. Sommerdijk, *Science* **2009**, *323*, 1455–1458.
- [10] R. Demichelis, P. Raiteri, J. D. Gale, D. Quigley, D. Gebauer, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 590.
- [11] M. G. Taylor, K. Simkiss, G. N. Greaves, M. Okazaki, S. Mann, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1993**, *252*, 75–80.
- [12] A. Becker, U. Bismayer, M. Epple, H. Fabritius, B. Hasse, J. Shi, A. Ziegler, *Dalton Trans.* **2003**, *551*–555.
- [13] C. Günther, A. Becker, G. Wolf, M. Epple, Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, *631*, 2830–2835.
- [14] Y. Politi, Y. Levi-Kalisman, S. Raz, F. Wilt, L. Addadi, S. Weiner, I. Sagi, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1289–1298.
- [15] R. Gueta, A. Natan, L. Addadi, S. Weiner, K. Refson, L. Kronik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 291–294; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 295–298.
- [16] D. Gebauer, P. N. Gunawidjaja, J. Ko, Z. Bacsik, B. Aziz, L. Liu, Y. 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.
- [17] 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.

- [18] M. Farhadi-Khouzani, D. M. Chevrier, P. Zhang, N. Hedin, D. Gebauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8117–8120; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8249–8252.
- [19] M. Kellermeier, D. Gebauer, E. Melero-Garcia, M. Drechsler, Y. Talmon, L. Kienle, H. Cölfen, J. M. Garcia-Ruiz, W. Kunz, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4301–4311.
- [20] Y. Oaki, S. Kajiyama, T. Nishimura, H. Imai, T. Kato, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3633–3637.
- [21] S. Sun, D. Gebauer, H. Cölfen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] P. Rez, S. Sinha, A. Gal, *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 1651–1657.
- [23] V. M. Rosas-García, I. D. Sáenz-Tavera, D. E. Cantú-Morales, *J. Cluster Sci.* **2012**, *23*, 203–219.
- [24] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559–3568.
- [25] O. Yarimaga, J. Jaworski, B. Yoon, J.-M. Kim, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2469–2485.
- [26] A. Saito, Y. Urai, K. Itoh, *Langmuir* **1996**, *12*, 3938–3944.
- [27] 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.
- [28] W. Peng, X. Chen, S. Zhu, C. Guo, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11764–11767.
- [29] Y. Levi-Kalisman, S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, I. Sagi, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 43–48.
- [30] 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.
- [31] P. Raiteri, J. D. Gale, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17623–17634.

Eingegangen am 29. April 2016
Online veröffentlicht am 9. September 2016