

Calcitkristalle mit platonischer Gestalt und Minimaloberflächen**

Rui-Qi Song, An-Wu Xu,* Markus Antonietti und Helmut Cölfen*

Platonische Festkörper^[1] sind die fünf Polyeder mit äquivalenten Flächen, die aus regulären kongruenten und konvexen Polygonen bestehen, bei denen an jedem Eckpunkt die gleiche Zahl an Flächen zusammentrifft. Das Oktaeder mit acht Flächen ist ein platonischer Körper mit dreieckigen Flächen, und das Dodekaeder mit zwölf Flächen ist der einzige mit pentagonalen Flächen. In der Natur tritt Pyrit regelmäßig als Oktaeder- oder Dodekaederkristall auf. Bestimmte Viren und Radiolarien nehmen ebenfalls polyedrische Gestalt an.^[2] Weiterhin wurde kürzlich eine Reihe von synthetischen anorganischen Kristallen mit platonischer Gestalt hergestellt, z. B. Au-Nanokristalle,^[3a] mesoporöse Silicatdodekaeder und -oktaeder,^[3b,c] oktaedrisches SnO_2 ,^[3d] In_2O_3 - und Cu_2O -Oktaeder^[3e,f] sowie Quasikristalle aus Metalllegierungen.^[3g–j] Für die trigonale CaCO_3 -Calcitkristallstruktur kann wegen der zu niedrigen Symmetrie jedoch keine Bildung platonischer Formen erwartet werden. Allerdings wurden Calcitpseudododekaeder mit einer Reihe von Additiven synthetisiert, z. B. Mg^{2+} ,^[4a–c] Co^{2+} ,^[4d] einfache organische Säuren,^[4e] Phosphate,^[4f] carboxylatreiche Polymere,^[4g] Aminosäuren,^[4h] einem helicalen, Calcit bindenden Peptid,^[4i] globulären Proteinen^[4j] sowie Proteinextrakten, die aus aragonitischem Abalone-schalenperlmutter^[4k] und aus Seeigeln^[4l,m] isoliert wurden. Mechanismen des Kristallwachstums umfassen die Additivadsorption auf den $\{011\}$ -Flächen,^[4l,n] den hemmenden Effekt von Additiven auf das Stufenwachstum^[4c] oder eine Kombination der beiden Mechanismen.^[4] Calcitmesokristalle mit Pseudooktaedergestalt^[5a,b] und der Gestalt von Otokonien^[5c] wurden ebenfalls beschrieben.

Bislang konnte jedoch noch kein allgemeingültiger, stets auf dem gleichen Mechanismus basierender Ansatz zur Herstellung verschiedener platonischer Calcitformen gefunden werden. Hier präsentieren wir einen nichtklassischen Kris-

tallisationsansatz zur Synthese von Calcit mit platonischer Gestalt, der auf Nanopartikelaggregation beruht. Wir zeigen weiterhin, dass ein kommerzieller Polyelektrolyt verwendet werden kann, um die Kristallisation von CaCO_3 zu mesokristallinen Calcitstrukturen mit gebogenen Oberflächen und platonischer Gestalt zu dirigieren. Bezeichnenderweise sind die Zwischenstufen dieser Strukturen konsistent mit der Gestalt der rhomboedrischen primitiven (P-)Oberfläche (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) – einer der mathematischen Minimalflächen, die in der Natur und in synthetischen bikontinuierlichen Mesophasen gefunden werden.^[6a,b,7] Das bemerkenswerteste Beispiel ist das Skelett des Seeigels *Cidaris rugosa*, in dem selbstorganisierte dreidimensionale Netzwerke eine kontinuierliche Krümmung zeigen. Eine große Bedeutung der P-Oberflächenstruktur wurde auch für die Skelettelemente anderer Seeigel erkannt und mit deren Funktionen bei der Nahrungsmittelpermeation und der Verteilung mechanischer Spannungen sowie mit ihren einzigartigen optischen Eigenschaften in Zusammenhang gebracht.^[6,8]

Die Calcitkristalle mit platonischer Gestalt wurden mit einer einfachen Gasdiffusionsmethode^[9] in Gegenwart von Poly(4-styrolsulfonat-co-maleinsäure) (PSS-co-MA) hergestellt. Dieses Polymer wurde ausgewählt, weil es die Eigenschaft von Maleinsäure, $\{011\}$ -Calcitflächen zu stabilisieren,^[4e] mit der von PSS, eine Mesokristallbildung zu induzieren,^[10] in einem Molekül vereint. Pseudododekaederkristalle wurden für eine Polymerkonzentration von 0.1 g L^{-1} und $[\text{CaCl}_2] = 1.25 \text{ mM}$ durch zweiwöchige Kristallisation erhalten. Abbildung 1a,b zeigt die typischen Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Bilder der erhaltenen pseudododekaedrischen Calcitmikrokristalle. Es werden ausschließlich Pseudododekaedermorphologien mit einer relativ einheitlichen Größe von $20\text{--}30 \mu\text{m}$ beobachtet. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eines Ultradünnschnitts des Produkts (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen) zeigt eine bemerkenswert große Zahl an Zwischenräumen in der Gesamtprobe. Elektronenbeugung eines ausgewählten Bereichs (SAED) derselben Probe offenbart ein einkristallines Beugungsverhalten, was die hohe kristallographische Orientierung der Nanopartikel in der Struktur belegt (Abbildung 1c). Die Zwischenräume lassen auf einen Kristallisationspfad,^[11] der auf der Aggregation von Nanopartikeln beruht, und das Vorhandensein eingeschlossener organischer Materie zwischen den Grenzflächen der nanokristallinen Domänen schließen. Dies wurde durch thermogravimetrische Analyse bestätigt, die einen Polymergehalt von ca. 2.2 Gew.-% anzeigt. Die Bildung des Calcitpolymorphs wurde durch Röntgenbeugungsmessungen verifiziert (Abbildung S3a in den Hintergrundinformationen). Die schmalen Peaks zeigen eine große Kohärenzlänge ähnlich zu jener der Calcitreferenzkristalle (Abbildung S3c in den Hintergrundinforma-

[*] Dr. R.-Q. Song, Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. H. Cölfen
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Forschungscampus Golm, 4424 Potsdam (Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9502
E-Mail: coelfen@mpikg.mpg.de

Prof. Dr. A.-W. Xu
Division of Nanomaterials and Chemistry, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026 (China)
Fax: (+86) 551-360-3040
E-Mail: anwxu@ustc.edu.cn

[**] Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft für die Finanzierung dieser Arbeit und Rona Pitschke für die TEM-Charakterisierung, Anne Heilig für die AFM-Charakterisierung sowie Denis Gebauer und Andreas Verch für Titrationsmessungen. Diese Arbeit wurde partiell auch durch die National Natural Science Foundation of China (20671096) unterstützt.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803383> zu finden.

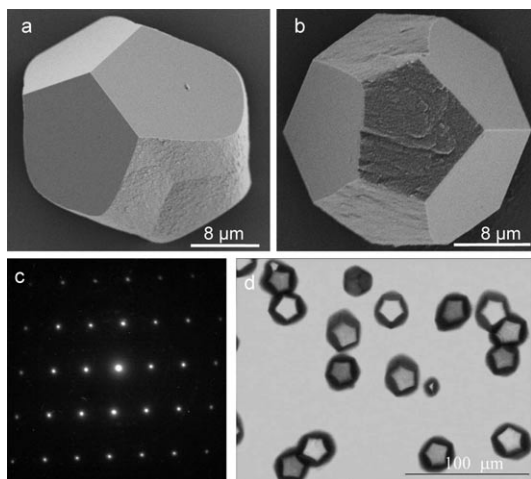


Abbildung 1. a, b) REM-Bilder und d) optische Mikroskopie der pseudododekaedrischen Calcitkristalle nach zwei Wochen Wachstum. c) SAED-Daten eines Ultradünnschnitts der Probe. [PSS-co-MA] = 0.1 g L⁻¹, [CaCl₂] = 1.25 mM.

tionen). Die Pseudododekaederstruktur in Lösung kann auch gut mit optischer Mikroskopie beobachtet werden (Abbildung 1 d).

Bei genauerer Betrachtung dieser Strukturen findet man sechs glatte und sechs aufgeraute Flächen pro Pseudododekaeder. Wir ordnen die erstgenannten der {104}-Familie zu; sie stellen üblicherweise exponierte Calcitflächen dar. Die zweitgenannten sehen überhaupt nicht wie reale Kristallflächen aus, da sie Krümmungen und Zacken mit typischer nanokörniger Oberfläche aufweisen (Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen). Im Prinzip können die sechs rauen Flächen als {011}-Flächen indiziert werden; diese Indizierung wird durch Cerius²-Modellierung gestützt (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen). Trotzdem erfordern die gekrümmte Erscheinung, die fehlenden Anzeichen für Stufenwachstum (Abbildung 1 a, Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen) sowie der neutrale Charakter der {011}-Flächen, die nicht mit dem Polyanion wechselwirken sollten, eine andere Interpretation.

Die Kristallisation von CaCO₃ in 5 mM CaCl₂-Lösung mit PSS-co-MA als Additiv mit einer Konzentration von 0.1–0.25 g L⁻¹ führte zu einer ähnlich verwirrenden Beobachtung: der Bildung von Calcitpseudooktaeder-Überstrukturen (begleitet von einigen sphärischen, instabilen Vateritpartikeln, die als Nebenprodukt auftreten), wie in Abbildung 2 gezeigt wird. Die Pseudooktaederpartikel sind ebenso einheitlich wie die Pseudododekaeder und haben eine Größe von einigen Dutzend Mikrometern. Im Unterschied zu den Oberflächen der Pseudododekaederkristalle sind diejenigen der Pseudooktaederkristalle alle rau und gebogen. Zwar werden die Winkel und Kanten auf einer größeren Skala offensichtlich gut eingehalten, es ist aber sichtbar, dass die exponierten Flächen nicht flach sind und nicht zu den natürlichen Kristallflächen von Calcit gehören. Das System ist daher gezwungen, diese Flächen aus unterschiedlich orientierten Untereinheiten zusammenzusetzen.

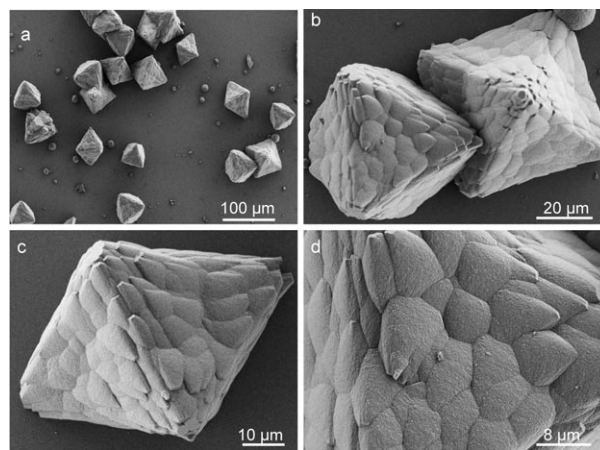


Abbildung 2. REM-Bilder der Calcitoktaeder nach zwei Wochen Wachstum bei unterschiedlicher Vergrößerung. [PSS-co-MA] = 0.1–0.25 g L⁻¹, [CaCl₂] = 5 mM.

Ein mögliches Konstruktionsprinzip wird durch lichtmikroskopische Aufnahmen verdeutlicht. Bei einigen Partikeln ist nach geeigneter Orientierung eine Dreifachsymmetrie durch die entgegengesetzt gleichseitigen Dreiecksflächen pro Pseudooktaeder zu erkennen. Wir ordnen diese Flächen (001) und (00 $\bar{1}$) zu, wie durch die Abwesenheit von Doppelbrechung unter gekreuzten Polarisatoren belegt wird (Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen).^[5b,12] Die übrigen lateralen dreieckigen Flächen können nicht durch einfache natürliche Kristallflächen gebildet werden. Die Verwendung von {011}-Flächen für diese Verbindungen der Kristallflächen würde in einer trigonal deformierten Überstruktur resultieren (Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen): Ein echter Oktaeder kann aus einem Calciteinkristall ebenfalls nicht konstruiert werden.

Die kleinen Mengen an pseudokubooktaedrischen Calcitmesokristallen (Abbildung 3) illustrieren Teile des Konstruktionsprinzips. Die Pseudokubooktaeder sind offensichtlich nur abgeschnittene Oktaeder mit sechs glatten Schnitflächen, die der {104}-Familie zugeordnet werden können. Die acht Oktaederflächen sind immer noch nach innen gebogen. Daraus wird deutlich, dass diese Richtungen nicht aufgrund der Kristallsymmetrie exponiert sind, sondern aus

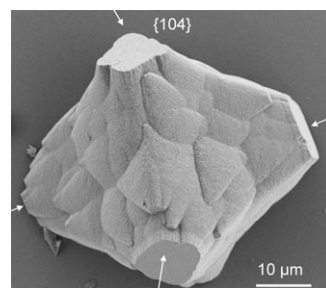


Abbildung 3. REM-Bild einer Pseudokubooktaedermorphologie von Calcitaggregaten. Sechs glatte Flächen (die sechs Spitzen des abgeschnittenen Oktaeders) werden der {104}-Familie von Kristallflächen zugeordnet, wie in der Abbildung mit Pfeilen angezeigt. [PSS-co-MA] = 0.1 g L⁻¹, [CaCl₂] = 5 mM, zwei Wochen.

einer Minimierung der Oberflächenenergie resultieren. Dies legt einen Transformationsprozess auf der Mesoskala nahe: Die Aggregate sind keine Einkristalle, sondern energieminierte Überstrukturen von Nanokristallen. Es ist bemerkenswert, dass sich sowohl die Textur als auch die Größe der pseudooktaedrischen Calcitmikrokristalle von denen der pseudooktaedrischen Calcitmesokristallen unterscheiden, die in Polyacrylamidgelen mit rhomboedrischen Baueinheiten aufgebaut werden.^[5,12c] Während für den Fall der Gele eine hierarchische Aggregation rhomboedrischer Untereinheiten vorgeschlagen wurde,^[5,12c] zeigen unsere in Lösung synthetisierten Mesokristalloktaeder sowohl eindeutig glatte Oberflächen, die typisch für einen Einkristall sind, als auch gekrümmte Flächen, die typisch für Minimaloberflächen sind (Abbildungen 2 und 3).

Die Aggregation der nanokristallinen Calcituntereinheiten führt ebenfalls wieder zum Einschluss von Polymeren in den Pseudooktaedern. Thermogravimetrische Analyse (TGA) ergab einen Polymergehalt von ca. 4 Gew.-% im Endprodukt – höher als bei den Pseudododekaedern. Die Mikrostruktur der Pseudooktaederpartikel wurde mit TEM untersucht. TEM-Aufnahmen eines Ultradünnschnitts der erhaltenen pseudooktaedrischen Calcitmesokristalle (Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen) zeigen, dass die Probe eine mesoporöse Struktur aufweist, die von den Zwischenräumen der gepackten Primärnanopartikel bewirkt wird. Die Nanopartikel sind mit einer Größe von 20–50 nm etwas kleiner als die Calcitbaueinheiten im finalen Kristall (Abbildung S3b in den Hintergrundinformationen).

Mesoporen und Defekte unter Beibehaltung einer gemeinsamen Kristallorientierung sind wichtige Kennzeichen eines Mesokristalls.^[10,11,13] Elektronenbeugung (Einschub in Abbildung S8b in den Hintergrundinformationen) zeigt das Beugungsbild eines Einkristalls mit kleineren Verzerrungen. Obwohl einzelne Nanopartikel innerhalb einer kleineren Fläche nicht orientiert zu sein scheinen, zeigt das gemeinsame Aggregat immer noch dieselbe Gitterebenenorientierung, was auf das Ordnen der meisten Nanokristallite durch vektorielle Aggregation mit großer Reichweite hindeutet.^[11,14] Des Weiteren haben die hergestellten Calcitpseudooktaeder eine spezifische BET-Oberfläche von $64.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, die wesentlich größer ist als die spezifische BET-Oberfläche von Calcit, das in Abwesenheit eines Polymers gewachsen ist ($1.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Zusätzlich sind die Peaks der Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) (Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen) verbreitert, und die Primärpartikelgröße beträgt 60–70 nm.

Zur Aufklärung der zugrundeliegenden Mechanismen wurden zeitaufgelöste Experimente durchgeführt. REM (Abbildung 4), TEM und SAED (Abbildung S9 in den Hintergrundinformationen) der Vorstufen zeigen eine große Zahl von amorphen CaCO_3 -Nanopartikeln als erste Spezies an, was eine Nukleationsinhibition durch PSS-co-MA belegt (Abbildung S10 in den Hintergrundinformationen). Diese Nanopartikel bilden ein unstrukturiertes Aggregat (Abbildung 4), das später eine kristalline Form und kristalline Flächen entwickelt.

In Abbildung 5 sind zwei Intermediate von Dodekaedern aufgeführt, die aus zeitabhängigen Experimenten mit ver-

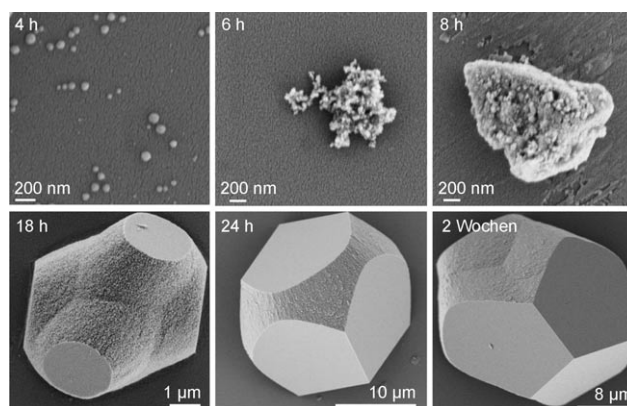


Abbildung 4. REM-Bilder von Vorstufen und Intermediaten aus zeitaufgelösten Experimenten. Polymer: 0.1 g L^{-1} , $[\text{Ca}^{2+}] = 1.25 \text{ mM}$.

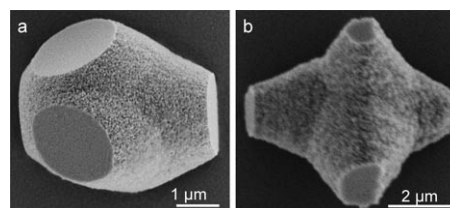


Abbildung 5. REM-Bilder von Zwischenstufen der Pseudododekaeder-gestalt gewachsen nach a) 18 h, $[\text{PSS-co-MA}] = 0.1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{CaCl}_2] = 1.25 \text{ mM}$; b) 3 d, $[\text{PSS-co-MA}] = 0.0025 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{CaCl}_2] = 1.25 \text{ mM}$.

schiedenen Ca^{2+} - und Polymerkonzentrationen erhalten wurden. Auffallenderweise deuten alle REM-Bilder dieser Intermediate auf eine rhomboedrische P-Minimaloberfläche^[7] hin, die aus Nanopartikeln gebildet wird. Typischerweise werden Minimaloberflächen auf der Mikro- und Makroskala nur für flüssige Phasen mit Oberflächenspannung, wie Wasser/Lipid- oder Wasser/Tensid-Mischungen,^[6a] sowie für Copolymere und flüssigkristalline Mesophasen von Amphiphilen in Wasser beobachtet. Im Größenbereich von Atomen bis hin zu einigen Kristallelementarzellen wurden jedoch ebenfalls Minimaloberflächen für Zeolithe^[6b] und Äquipotentiallinien in Kristallgittern^[6c] beschrieben.

Wir nehmen an, dass die anorganischen Partikel und PSS-co-MA eine gemeinsame flüssig-feste Phase bilden, die durch Wasserstoffbrücken^[15] und starkes Ca-Bindungsvermögen (Abbildung S10 in den Hintergrundinformationen) des Polymers stabilisiert wird. Die sterische Stabilisierung der Primärpartikel durch das Polymer in Konkurrenz zur Van-der-Waals-Anziehung ermöglicht die Bildung einer fluiden kondensierten Phase, welche die primären Nanopartikelaggregate auch mit einer moderaten Mobilität zur Regulierung der gegenseitigen Positionen im orientierten Aggregat ausstattet.^[16]

Bei der klassischen Kristallisation ist die Gestalt von Kristallen, die in Lösung wachsen, thermodynamisch durch die Minimierung der Grenzflächenenergie und der zugehörigen Kristalloberflächen aller exponierten Kristalloberflächen bestimmt (Wulffsche Regel).^[17] Diese Regel erfährt nun offensichtlich eine Generalisierung, wenn Nanokristallüber-

strukturen oder Mesokristalle involviert sind, was die Bildung von Minimaloberflächen in den Zwischenstufen der Pseudododekaeder- und Pseudooktaederkristalle einschließt (siehe Abbildungen 1 und 2), wie sie ansonsten auf der Mikro- und Makroskala nur von Lipiddoppelschichten, Copolymeren und flüssigkristallinen Mesophasen von Amphiphilen bekannt sind. Die Mesokristalle in Abbildung 2 verhalten sich daher wie ein kristalliner Festkörper und eine Flüssigkeit zur selben Zeit: Auf der einen Seite definieren die „harten“, schwach polymerkontrollierten Kristallisationsrichtungen, die typisch für einen Einkristall sind, Richtung und Zahl der kristallinen Kanten. Auf der anderen Seite zeigen die polymerstabilisierten hydratisierten „weichen“ Richtungen Eigenschaften einer Flüssigkeit, die durch den gemeinsamen Flüssigkeitscharakter und seine Oberflächenspannung bestimmt sind. Dies ermöglicht den Aufbau gekrümmter Oberflächen und die Exposition von Richtungen, die nicht Element der primären Kristallsymmetrie sind.

Wir betonen, dass P-Oberflächenintermediate energetisch metastabile Strukturen mit minimierter Oberfläche sind. Die sechs glatten {104}-Flächen der Kristallüberstruktur an den Spitzen der Pseudooktaeder wachsen nur in ihrer Fläche (Abbildung 4), und die verbleibenden sechs rauen Flächen sind energieminimierte Oberflächen, welche die vordefinierten Kanten wie in einer Flüssigkeit verbinden und dabei minimale und gekrümmte Oberflächen annehmen. Dies zeigt sich während der gesamten Strukturentwicklung der Pseudododekaeder (Abbildung 4).

Die gemeinsame Orientierung in einer dichtgepackten Überstruktur vereinfacht die Rekristallisation zu einem fusionierten Einkristall, was für einige Mesokristalle mit Kleinwinkelneutronenstreuungen (SANS)-Experimenten beobachtet wurde.^[18] Die Rekristallisation und Glättung der {104}-Flächen durch Ostwald-Reifung belegt am Beispiel der Kubooktaeder, dass die obige Transformation in den vorgestellten Mesokristallen auftritt.

Zusammenfassend wurden Calcitüberstrukturen mit zwei verschiedenen platonischen Formen mithilfe einer einfachen und universellen Methode zur polymerkontrollierten Kristallisation hergestellt. Die Kristallgestalt kann leicht durch die Regulierung der Reaktionsbedingungen mit einem einzelnen Polymeradditiv manipuliert werden. Die Entstehung einer platonischen Gestalt ist das Resultat einer kooperativen Organisation von primären Nanokristallen und der Bildung eines Mesokristalls. Hier kontrollieren die Energien der Partikelanziehung und der Oberflächenminimierung die Bildung von Intermediaten und Endstrukturen, die sowohl das Verhalten eines Kristalls als auch das einer Flüssigkeit aufweisen. Diese Entdeckung bei einem synthetischen Kristallisationssystem könnte dabei helfen, verschiedene Beobachtungen bei natürlich gebildeten Biomineralstrukturen zu erklären, die minimale Oberflächen exponieren.

Experimentelles

Alle Chemikalien – Calciumchlorid, Ammoniumcarbonat (Aldrich), PSS-co-MA (Natriumsalz, 25 Gew.-% in Wasser (Aldrich); mittlere Molmasse: 20000 g mol⁻¹, Styrolsulfonat/Maleinsäure-Molverhältnis 3:1) – hatten analytische Reinheit und wurden ohne weitere Reini-

gung verwendet. Alle Glaswaren (Glasflasche und kleine Stücke Glassubstrat) wurden in Ethanol gereinigt und 5 min mit Ultraschall behandelt, anschließend mit destilliertem Wasser abgespült und weiter in einer Lösung von H₂O/HNO₃/H₂O₂ (65 %) (1:1:1 v/v/v) eingeweicht, dann mit doppelt destilliertem Wasser abgespült und zum Schluss mit Aceton an der Luft getrocknet.

Die Kristallisation von CaCO₃ wurde in einem geschlossenen Exsikkator bei Raumtemperatur ((22 ± 3) °C) durchgeführt. In einem typischen Experiment wurde eine Lösung (A) von CaCl₂ (20 mM) und eine Lösung (B) mit 12.5 g L⁻¹ Polymer und 20 mM CaCl₂ mit doppelt destilliertem Wasser angesetzt, durch das über Nacht Stickstoff geleitet wurde. Danach wurden 9.8 mL der Lösung A und 0.2 mL der Lösung B unter Rühren in eine Glasflasche mit Glasplättchen am Boden (30 mL) injiziert. Die Flasche wurde mit Parafilm verschlossen, in den drei Nadellöcher gestochen wurden, und anschließend bei Raumtemperatur in den verschlossenen Exsikkator gestellt. Zuvor wurde ein Becherglas (50 mL) mit gemahlenem Ammoniumcarbonatpulver mit Parafilm verschlossen, es wurden drei Nadellöcher eingestochen, und das Becherglas wurde auf dem Boden des verschlossenen Exsikkators platziert. Nach zwei Wochen wurden die Kristalle gewonnen, kurz mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Bedampfen mit Gold wurden die Kristalle mit REM untersucht. Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) wurden mit einem PDS-120-Diffraktometer (Nonius GmbH) mit CuK_α-Strahlung aufgenommen ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$).

Die thermogravimetrische Analyse erfolgte mit einem Netzsch-TGA-209-Gerät unter einem Stickstoffstrom mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 °C min⁻¹. N₂-Absorptionsmessungen wurden mit einem Micromeritics-ASAP-2010-System bei 77 K durchgeführt, und zwar unter Anwendung von Barrett-Emmett-Teller (BET)-Rechnungen für die Oberfläche und Barret-Joyner-Halenda (BJH)-Rechnungen für die Porengrößenverteilung mithilfe des Adsorptionsastes der Isotherme. Die REM-Messungen wurden auf einem LEO-1550-GEMINI-Mikroskop durchgeführt. TEM, HR-TEM und SAED wurden mit einem JEOL-2010-Mikroskop bei 200 kV aufgenommen. Die Proben wurden in Epoxidharz eingebettet und für die TEM-Messungen ultramikrotomiert. Die Berechnung von Spaltflächen und der Struktur der Elementarzelle sowie die Modellierung der Gestalt wurden mit der Cerius²-Software (Accelrys) durchgeführt. Röntgenweitwinkeldiffraktogramme wurden mit der MS-Modelling-Software (Accelrys) simuliert. Die AFM-Bilder wurden mit einem Digital-Instruments-nanoscope-IIIa-Multimode-AFM (Digital Instruments Inc.) aufgenommen.

Eingegangen am 11. Juli 2008

Online veröffentlicht am 9. Dezember 2008

Stichwörter: Bio-inspirierte Mineralisation · Calcium · Festkörperstrukturen · Kristallwachstum · Minimaloberflächen

- [1] a) H. S. M. Coxeter, *Regular Polytopes*, Dover Publications, New York, **1973**; b) D. M. Davis, *The Nature and Power of Mathematics*, Princeton University Press, Princeton, **1993**.
- [2] A. J. Levine, *Viruses*, Scientific American Library, New York, **1991**.
- [3] a) F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. D. Yang, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3759–3763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3673–3677; b) C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4556–4557; c) H. J. Lee, Y. M. Kim, O. S. Kwon, I. J. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 561–564; d) H. G. Yang, H. C. Zeng, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6056–6059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5930–5933; e) Y. F. Hao, G. W. Meng, C. H. Ye, L. D. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1617–1621; f) B. Deng, A. W. Xu, G. Y. Chen, R. Q. Song, L. P. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11711–11716; g) W. Ohashi, F. Spaepen, *Nature* **1987**, *330*, 555–556; h) H. Hubert, B. Devouard,

- L. A. J. Garvie, M. O'Keeffe, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *Nature* **1998**, *391*, 376–378; i) A. P. Tsai, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 31–38.
- [4] a) S. Albeck, J. Aizenberg, L. Addadi, S. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11691–11697; b) S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 38–42; c) K. J. Davis, P. M. Dove, J. J. De Yoreo, *Science* **2000**, *290*, 1134–1137; d) A. L. Braybrook, B. R. Heywood, R. A. Jackson, K. Pitt, *J. Cryst. Growth* **2002**, *243*, 336–344; e) S. Mann, D. D. Archibald, J. M. Didymus, T. Douglas, B. R. Heywood, F. C. Meldrum, N. J. Reeves, *Science* **1993**, *261*, 1286–1292; f) J. M. Didymus, P. Oliver, S. Mann, A. L. Devries, P. V. Hauschka, P. Westbroek, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2891–2900; g) S. B. Mukkamala, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1128–1138; h) C. A. Orme, A. Noy, A. Wierzbicki, M. T. McBride, M. Grantham, H. H. Teng, P. M. Dove, J. J. De Yoreo, *Nature* **2001**, *411*, 775–779; i) D. B. DeOliveria, R. A. Laursen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10627–10631; j) A. Hernández-Hernández, A. B. Rodríguez-Navarro, J. Gómez-Morales, C. Jiménez-Lopez, Y. Nys, J. M. García-Ruiz, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1495–1502; k) G. Fu, S. Valiyaveetil, B. Wopenka, D. E. Morse, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1289–1298; l) S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 278–284; m) C. R. Mackenzie, S. M. Wilbanks, K. M. McGrath, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1238–1244; n) S. Mann, *Nature* **1993**, *365*, 499–505; o) J. J. De Yoreo, P. M. Dove, *Science* **2004**, *306*, 1301–1302.
- [5] a) O. Grassmann, G. Muller, P. Löbmann, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4530–4535; b) O. Grassmann, P. Löbmann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1310–1316; c) Y. X. Huang, J. Buder, R. Cardos-Gil, Y. Prots, W. Carrillo-Cabrera, P. Simon, R. Kniep, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8404–8408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8280–8284.
- [6] a) S. T. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin, B. W. Ninham, *The Language of Shape*, Elsevier, Amsterdam, **1997**; b) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021–1023; c) R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 111–113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 110–112.
- [7] G. E. Schröder, S. J. Ramsden, A. Fogden, S. T. Hyde, *Phys. A* **2004**, *339*, 137–144.
- [8] a) H. U. Nissen, *Science* **1969**, *166*, 1150–1152; b) M. Lai, A. N. Kulak, D. Law, Z. B. Zhang, F. C. Meldrum, D. J. Riley, *Chem. Commun.* **2007**, 3547–3549; c) Y. H. Ha, R. A. Varia, W. F. Lynn, J. P. Costantino, J. Shin, A. B. Smith, P. T. Matsudaira, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1091–1094.
- [9] A. N. Kulak, P. Iddon, Y. Li, S. P. Armes, H. Cölfen, O. Paris, R. M. Wilson, F. C. Meldrum, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3729–3736.
- [10] a) T. X. Wang, H. Cölfen, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3246–3247; b) T. X. Wang, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5722–5730.
- [11] H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5714–5730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576–5591.
- [12] a) H. Imai, T. Terada, S. Yamabi, *Chem. Commun.* **2003**, 484–485; b) C. R. MacKenzie, S. M. Wilbanks, K. M. McGrath, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1238–1244; c) O. Grassmann, R. B. Neder, A. Putnis, P. Löbmann, *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 647–652.
- [13] A. W. Xu, M. Antonietti, S. H. Yu, H. Cölfen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1333–1338.
- [14] H. Cölfen, M. Antonietti, *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, Wiley, Hoboken, **2008**.
- [15] E. Tjinto, J. F. Quinn, F. Caruso, *Langmuir* **2005**, *21*, 8785–8792.
- [16] a) A. P. Alivisatos, *Science* **2000**, *289*, 736–737; b) J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751–754.
- [17] G. Wulff, *Z. Kristallogr.* **1901**, *34*, 449–530.
- [18] D. Schwahn, Y. R. Ma, H. Cölfen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3224–3227.