

# Ab-initio-Strukturbestimmung von Vaterit mit automatischer Beugungstomographie\*\*

Enrico Mugnaioli, Iryna Andrusenko, Timo Schüler, Niklas Loges, Robert E. Dinnebier,  
Martin Panthöfer, Wolfgang Tremel\* und Ute Kolb\*

Viele bekannte und wichtige Materialien, wie Mineralien, Katalysatoren, mikroporöse Verbindungen und viele organische Verbindungen wie Naturstoffe oder Pharmazeutika, können nicht in einkristalliner Form erhalten werden. Zur Ermittlung der, für das Verständnis von Materialeigenschaften notwendigen, Strukturinformationen, muss in solchen Fällen auf Röntgenpulverbeugung und Paarverteilungsfunktions-Analysen (PDF),<sup>[1]</sup> zurückgegriffen werden. Dieser konventionellen Strukturaufklärung durch Röntgen- oder Synchrotronstrahlung entziehen sich jedoch eine große Zahl von Verbindungen, weil sie nanokristallin vorliegen, hochgradig ungeordnet sind, Pseudosymmetrien aufweisen oder nur in geringen Mengen oder gar in nicht phasenreiner oder polymorpher Form erhalten werden können.

Einzelne Nanopartikel können durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) bis in den Sub-Ångström-Bereich abgebildet werden.<sup>[2]</sup> Für elektronenstrahlempfindliche Materialien oder Kristallstrukturen mit großen Zellparametern ist die Bestimmung von 3D-Informationen jedoch nach wie vor eine schwierige Aufgabe. Etablierte Methoden der Elektronenbeugung (ED) ermöglichen zwar eine höhere Auflösung bei wesentlich niedrigerer Elektronendosis, haben jedoch zum Nachteil eine große Zahl nicht erfasster Bragg-Reflexe und die starke Verfälschung der Intensitäten durch so genannte dynamische Effekte.<sup>[3]</sup> Daher

wird ED hauptsächlich in Kombination mit Röntgenpulverbeugung und hochauflösender Elektronenmikroskopie eingesetzt.<sup>[4]</sup>

Ein kürzlich entwickelter, innovativer Ansatz einer ED-Messdatenerfassung und -analyse, die mit einer Elektronenstrahlpräzession (PED)<sup>[6]</sup> kombinierbare, automatisierte Beugungstomographie (ADT),<sup>[5]</sup> vermeidet die Nachteile der etablierten ED und stellt einen effizienten Weg zur Ab-initio-Strukturbestimmung von strukturell komplizierten und elektronenstrahlempfindlichen nanokristallinen Phasen dar.<sup>[7]</sup> Dank der Datensammlungsstrategie der ADT können 3D-Beugungsdaten eines einzelnen, nur wenige zig Nanometer großen Nanokristalls (NC) gesammelt werden.<sup>[7d]</sup> Durch die kleinschrittige Aufzeichnung nichtorientierter Beugungsbilder mithilfe einer tomographischen Abtastung des reziproken Raums erhält man nahezu vollständige und pseudokinematische Intensitätsdatensätze. Hier zeigen wir das Potenzial der ADT anhand der Strukturaufklärung des Vaterits – ein Problem, das mit fast 100 Jahren ebenso alt ist wie die Röntgenstrukturanalyse selbst.

$\text{CaCO}_3$  ist eine ebenso vielfältige wie bedeutungsvolle Verbindung. Es spielt eine zentrale Rolle in den Geowissenschaften, der Biologie und zahlreichen industriellen Anwendungen und Prozessen. Korallenriffe und andere geologische Kalkvorkommen binden eine immense Menge Kohlendioxid und regulieren somit unser Klima.<sup>[8]</sup>  $\text{CaCO}_3$  wird seit mehr als einem Jahrhundert<sup>[9]</sup> intensiv untersucht und gab allein im letzten Jahrzehnt Anlass zu mehr als 2000 Publikationen. Natürliche Vorkommen enthalten wasserfreie Polymorphe (Calcit, Aragonit und Vaterit), Hydrate (Monohydrocalcit,<sup>[10]</sup> Ikait)<sup>[11]</sup> und amorphes  $\text{CaCO}_3$ .<sup>[12]</sup> Vaterit entsteht bei der schnellen Verwitterung oder als Biomineralisationsprodukt. Trotz seiner Verbreitung und Bedeutung in natürlichen und biologischen Systemen ist die Kristallstruktur immer noch unbekannt. Anders als Calcit und Aragonit liegt Vaterit nie in gut definierten Einkristallen vor, sondern typischerweise in polykristallinen Sphärolithen aus nanoskaligen Kristalliten (10–50 nm),<sup>[13]</sup> sodass bisher keine verlässliche Kristallstrukturanalyse möglich war. Neuere Berichte über stabile Prä-nukleationscluster bei der Kristallisation von  $\text{CaCO}_3$ <sup>[14]</sup> lösten eine Diskussion über den Einfluss der Keimbildung auf die Selektion der Polymorphe aus. Zum Verständnis der Entstehungsprozesse ist die Kenntnis der Kristallstrukturen aller beteiligten Polymorphe auf atomarer Ebene unverzichtbar, da diese die physikalischen Eigenschaften, die Stabilität der Polymorphe und das Kristallwachstum maßgeblich bestimmen.<sup>[15]</sup>

Die fünf bisher bekannten Strukturmodelle für Vaterit wurden über Röntgenbeugung<sup>[16]</sup> bestimmt und beruhen auf

[\*] Dr. E. Mugnaioli, I. Andrusenko, Dr. U. Kolb

Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Institut für Physikalische Chemie  
Jakob-Welder-Weg 11, 55128 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: kolb@uni-mainz.de

T. Schüler, M. Panthöfer, Prof. Dr. W. Tremel  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie  
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: tremel@uni-mainz.de

Dr. N. Loges  
BASF Construction Chemicals GmbH  
GMB/M-B08, 83308 Trostberg (Deutschland)

Dr. R. E. Dinnebier  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) über SPP 1415 und SFB 625 gefördert. N.L. wurde unterstützt durch POLYMAT, die Exzellenz-Graduiertenschule des Bundeslands Rheinland-Pfalz. Wir danken T. E. Gorelik, A. A. Stewart und M. T. Otten für die Entwicklung von ADT sowie U. Heil, S. Schlitt und E. Schömer für ihre Hilfe bei der Entwicklung der ADT3D-Software.

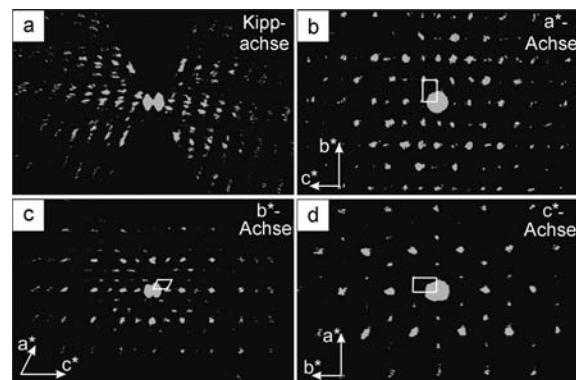
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200845> zu finden.

geometrisch ineinander überführbaren Elementarzellen, die aufgrund der Kristallqualität nicht unterscheidbar sind. In allen Strukturmodellen befindet sich eine einzige Carbonatgruppe ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) in der asymmetrischen Einheit, die sich jedoch in der Punktlagesymmetrie unterscheidet. Die Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Untersuchungen unterschiedlicher Autoren sind widersprüchlich, da Vaterit häufig durch andere Polymorphe des  $\text{CaCO}_3$  verunreinigt ist.<sup>[17]</sup> Während Andersons<sup>[17a]</sup> Ergebnisse das Strukturmodell von Lippmann stützen,<sup>[16d]</sup> bevorzugen Gabrielli et al.<sup>[18]</sup> das zweite, von Meyer vorgestellte Strukturmodell.<sup>[16c]</sup> Wehrmeister et al.<sup>[17b]</sup> und Behrens et al.<sup>[19]</sup> interpretieren die Aufspaltung der Bande der totalsymmetrischen Schwingung demgegenüber mit dem Vorliegen von zwei oder mehr  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen in der asymmetrischen Einheit. NMR-Untersuchungen<sup>[20]</sup> sind mit hexagonaler Symmetrie im Einklang, eine Unterscheidung der Strukturmodelle ist jedoch nicht möglich. Mithilfe von Moleküldynamiksimulationen und Berechnungen zur Geometrieoptimierung wurde ein Strukturmodell mit einer längeren hexagonalen Achse und zwei  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen in der asymmetrischen Einheit vorgeschlagen,<sup>[21]</sup> eine experimentelle Bestätigung für dieses Modell gibt es jedoch nicht. Obwohl keines der Vaterit-Strukturmodelle mit allen experimentellen Befunden im Einklang ist, werden einige Strukturmerkmale sowie Unstimmigkeiten allgemein anerkannt: 1) Ca-Atome bilden ein hexagonales Gitter, 2) alle  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen sind entlang der hexagonalen Achse orientiert, 3) die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ( $Z$ ) ist mindestens 12, und 4) das Vorliegen nur eines  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ions in der asymmetrischen Einheit kann die beobachteten Raman-Spektren nicht erklären.

Für ADT/PED-Untersuchungen wurden zwei, über verschiedene Wege synthetisierte, Vaterit-Proben analysiert. Die erste Probe, hergestellt durch das Mischen wässriger Lösungen von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,<sup>[22]</sup> bestand hauptsächlich aus kugelförmigen Aggregaten von Vaterit-Nanokristallen mit Durchmessern  $> 1 \mu\text{m}$  (Abbildung 1a) und mehreren  $\mu\text{m}$  großen Calcit-Kristallen. Nach dem Vermahlen wurden isolierte Vaterit-Einkristalle  $\leq 50 \text{ nm}$  auf dem TEM-Netzchen gefunden und analysiert (Abbildung 1b). Die zweite Probe, hergestellt auf einem nichtwässrigen Syntheseweg,<sup>[23]</sup> bestand aus Aggregaten mit einzelnen Domänen von Größen bis 70 nm (Abbildung 1c). In der Regel bildet Vaterit Aggregate aus zehn bis tausenden individuellen Nanokristalle, doch hier

konnten isolierte Nanokristalle auf den TEM-Netzchen (Abbildung S1) gefunden werden.

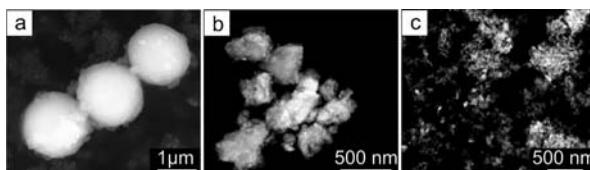
Für beide Proben wurden mehr als 10 unabhängige ADT-Datensätze gesammelt und der reziproke Raum, d.h. das 3D-Beugungsbild, rekonstruiert (Abbildung 2). Alle beobachteten Bragg-Reflexe konnten mit einer monoklinen Zelle in-



**Abbildung 2.** Dreidimensionaler reziproker Raum, rekonstruiert aus ADT-Daten: Blick entlang a) der Kippachse, b)  $a^*$ , c)  $b^*$ , d)  $c^*$ . Vorsicht: Dies sind Projektionen eines 3D-Volumens und nicht 2D-orientierte Beugungsmuster.

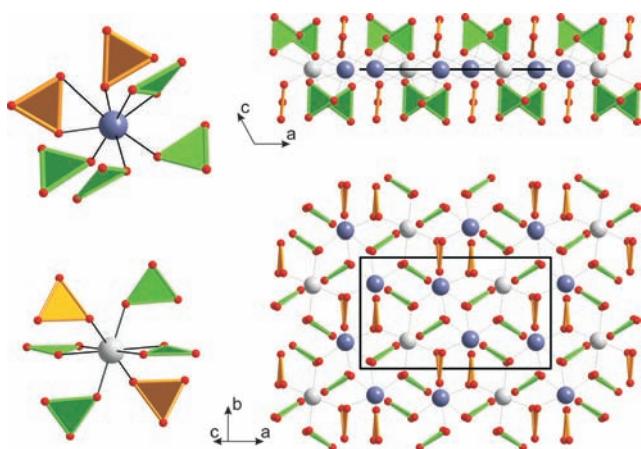
diziert werden ( $a = 1.217 \text{ nm}$ ,  $b = 0.712 \text{ nm}$ ,  $c = 0.947 \text{ nm}$ ,  $\beta = 118.94^\circ$ ). Diese Zelle kann durch eine geometrische Transformation auf die hexagonale Zelle des Strukturmodells von Kamhi zurückgeführt werden.<sup>[16b]</sup> Die Transformationen der mit ADT gefundenen Elementarzelle in die Elementarzellen der Literaturmodelle sind in Abbildung S2 dargestellt und in Tabelle S1 aufgelistet. Ungeachtet noch vorhandener dynamischer Streueffekte wurden systematische Auslöschen einer C-Zentrierung in Projektion entlang der  $c^*$ -Achse und einer  $c$ -Gleitspiegelsebene senkrecht zu  $b$  in Projektion entlang  $a^*$  gefunden. In der Projektion entlang  $b^*$  sind alle Reflexe ( $hkl$ ) mit  $h \neq 3n$  sehr schwach und diffus in Richtung  $c^*$ .

Die Kristallstruktur von Vaterit wurde anhand von drei ADT/PED-Datensätzen (Kippbereich  $\pm 60^\circ$  in  $1^\circ$  Schritten) jeweils unabhängig voneinander gelöst. Die experimentellen Parameter sind in Tabelle S2 aufgeführt. Die Strukturlösung erfolgte jeweils ab initio mit Direkten Methoden unter Verwendung von SIR 2008, in kinematischer Näherung, d.h. unter Vernachlässigung dynamischer Effekte.<sup>[24]</sup> In allen drei Fällen konvergierte die Lösung in der Raumgruppe  $C2/c$  zum gleichen Strukturmodell mit  $Z = 12$ . Die stärksten 9 Maxima in der Ladungsdichte-Karte entsprechen den 9 unabhängigen Atompositionen des Strukturmodells; die verbleibenden Maxima sind vernachlässigbar. Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen erfolgten mit SHELXL97<sup>[25]</sup> unter Verwendung geometrischer „Restraints“ für 1) planare  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen, 2) C-O-Abstände von 0.128 nm und 3) O-O Abstände von 0.222 nm. Das nach 30 Verfeinerungszyklen konvergierte Strukturmodell unterschied sich nur geringfügig von der ursprünglichen Strukturlösung mit Direkten Methoden (vergleiche die CIF-Datei in den Hintergrundinformationen). Alle Atompositionen wurden stabil verfeinert, alle Atomauslenkungsparameter  $u$  lagen in einem Bereich von 0.00036 bis 0.00101  $\text{nm}^2$ . Der



**Abbildung 1.** Rasterelektronenmikroskopische (SEM) und rastertransmissionselektronenmikroskopische (STEM) Übersichtsaufnahmen von Vaterit-Nanokristallen: a) SEM-Sekundärelektronenbild der typischen sphärischen Vaterit-Aggregate aus der wässrigen Synthese, b) Dunkelfeld-STEM-Aufnahme der gleichen Probe nach dem Mahlen, c) Dunkelfeld-STEM-Aufnahme von Vaterit-Nanopartikeln aus der nichtwässrigen Synthese.

Residualwert  $R_1$  ( $4\sigma$ ) ist mit 37.61 % hoch im Vergleich mit Werten für Standard-Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen, aber innerhalb des erwarteten Bereichs für Strukturanalysen mit ED-Daten in kinematischer Näherung.<sup>[26]</sup> Die Richtigkeit des Strukturmodells wird durch die Reproduzierbarkeit und Stabilität der Verfeinerung bestätigt. Abbildung 3 zeigt das endgültige Strukturmodell mit Blickrichtung in [010] und [103].



**Abbildung 3.** Kristallstruktur von Vaterit. Links: Koordination der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen (Ca(1) hellgrau, Ca(2) blau) durch die Sauerstoffatome der beiden unterschiedlichen Carbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ (1) orange,  $\text{CO}_3^{2-}$ (2) grün). Rechts: Schichtartiger Aufbau und pseudohexagonale Anordnung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen: oben: Blick in Richtung [010]; unten: Blick in Richtung [103], entsprechend [001] in den hexagonal beschriebenen Strukturmodellen.

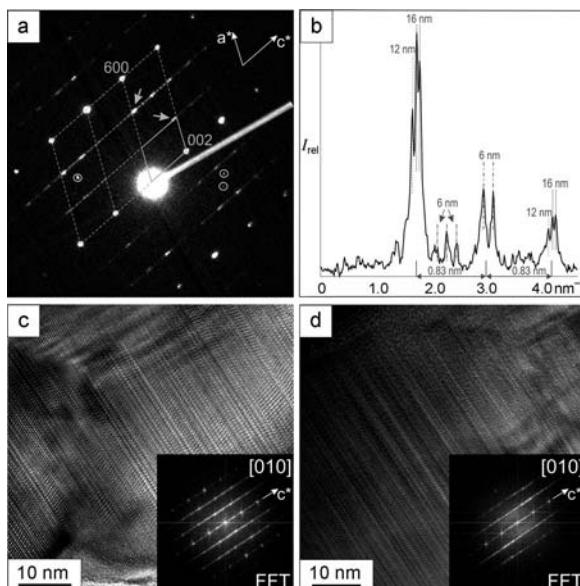
Dieses Strukturmodell gibt die meisten der Motive aus den Literaturmodellen wieder, erklärt aber als einzige Struktur die Raman-Spektren. Vaterit kristallisiert isotop zu der Hochtemperaturmodifikation von  $(\text{Y}_{0.92}\text{Er}_{0.08})\text{BO}_3$ , die bereits als Vaterit-ähnliche Struktur beschrieben und deren monokline Kristallstruktur kürzlich anhand von Neutronenbeugungsdaten gelöst wurde.<sup>[27]</sup> Anders als in Calcit und Aragonit liegen die zwei kristallographisch verschiedenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen (8f- und 4c-Lage) und die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen (8f- und 4e-Lage) getrennt in Schichten parallel zu (001). Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen bilden verzerrt hexagonal gepackte Schichten, die durch die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen miteinander verbrückt sind. Alle trigonal planaren  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen sind orthogonal zu den Ebenen der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ausgerichtet. Dabei sind die  $\text{CO}_3^{2-}$ (1)-Ionen mit der zweizähligen Achse entlang der kristallographischen b-Achse ausgerichtet, während die  $\text{CO}_3^{2-}$ (2)-Ionen gegenüber der b-Achse verkippt sind. Dieser Befund ist im Einklang mit dem berichteten, optisch positiven Charakter des Vaterits, der durch die orthogonale Ausrichtung der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen zur basalen (a,c)-Ebene der Struktur erklärt wird.<sup>[28]</sup> Das Vorliegen zweier kristallographisch unterschiedlicher  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen mit den Punktsymmetrien  $C_2$  (4e) und  $C_1$  (8f) gibt Anlass zu drei Raman-aktiven Stretschwingungen, wie sie für natürliche, biologische und synthetische Vaterit-Proben unterschiedlicher Herkunft beschrieben wurde.<sup>[17b]</sup>

Im Vergleich zu den Literaturmodellen führt bei diesem Strukturmodell die Verschiebung der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen-Schichten entlang der a-Achse zum Verlust der hexagonalen Symmetrie. Diese strukturelle Besonderheit kann zu einer systematischen Verzwilligung („Drilling“) führen, welche die den meisten Literaturmodellen zugrundeliegende hexagonale Symmetrie vortäuscht. Das neue Strukturmodell zeigt auch eine ungewöhnliche Trennung der Kationen und Anionen in Schichten entlang der [001]-Richtung, was einen ungünstigeren Coulomb-Beitrag zur Gitterenergie im Vergleich zu Calcit und Aragonit bedingt. Diese stabilen Polymorphe befinden sich also in definierten Stabilitätsbereichen des  $p,T$ -Phasendiagramms, während Vaterit eine metastabile Phase ist, deren Langzeitstabilisierung nur als Biomineralkomposit oder über Randbedingungen wie Nanoskaligkeit möglich ist.

Das Strukturmodell ist im Einklang mit einer Reihe experimenteller Befunde: 1) Die Dichte ist geringer als die von Calcit oder Aragonit, obwohl die Koordinationszahl der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen höher ist ( $\text{CN} = 8$ ). 2) Die höhere Oberflächenladung des Vaterits führt zur stärkeren Oberflächenhydratation, insbesondere in Gegenwart von 3d-Übergangsmetallen wie  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{CN} = 6$ ).<sup>[29]</sup> Die Präferenz der meisten 3d-Übergangsmetalle für die sechsfache Koordination induziert eine Transformation von Vaterit in Calcit, während eine graduelle Substitution von  $\text{Ca}^{2+}$  durch Lanthanoid-Kationen ( $\text{Ln}^{3+}$ ) den Vaterit stabilisiert. 3) Das Zeta-Potential ist stark positiv ( $\text{Ca}^{2+}$ -Oberflächenschicht), das von Calcit schwach negativ.<sup>[30]</sup> Die Bildung von Vaterit in Langmuir-Monoschichten wird von hoch geladenen amphiphilen Dendron-Calixarenen<sup>[31]</sup> oder von polymeren Additiven<sup>[32]</sup> gefördert. 4) Folglich bevorzugt Calcit die Adsorption von elektrisch neutralen Spezies, wohingegen negativ geladene Spezies auf Vaterit adsorbiert werden. Bei ausreichend hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck erfolgt die Kristallisation von  $\text{CaCO}_3$  unter kinetischer Kontrolle, sodass Vaterit gebildet wird.<sup>[33]</sup>

Bei näherer Betrachtung des rekonstruierten reziproken Raums sind diffuse Streumaxima entlang  $c^*$  zu erkennen. Orientierte Beugungsaufnahmen entlang [010] offenbaren, dass die allgemeinen Reflexe ( $hkl$ ) mit  $h \neq 3n$  eine kleine, nichtrationale Verschiebung entlang  $c^*$  von rund  $0.17 \cdot |c^*|$  zeigen (Abbildung 4a). Die Haupttranslationsperiode beträgt  $0.83 \text{ nm}$  (entspricht  $d_{001}$ ), weitere Translationsperioden von  $6, 12$  und  $16 \text{ nm}$  (und zwar in der gleichen Größenordnung der Kristallgröße) sind ebenfalls erkennbar (Abbildung 4b). HRTEM-Bilder bestätigen das Vorliegen langreichweitiger Stapelfehler in  $c^*$ -Richtung, die lokal geordnet modulierte Sequenzen (Abbildung 4c,d) erzeugen können.

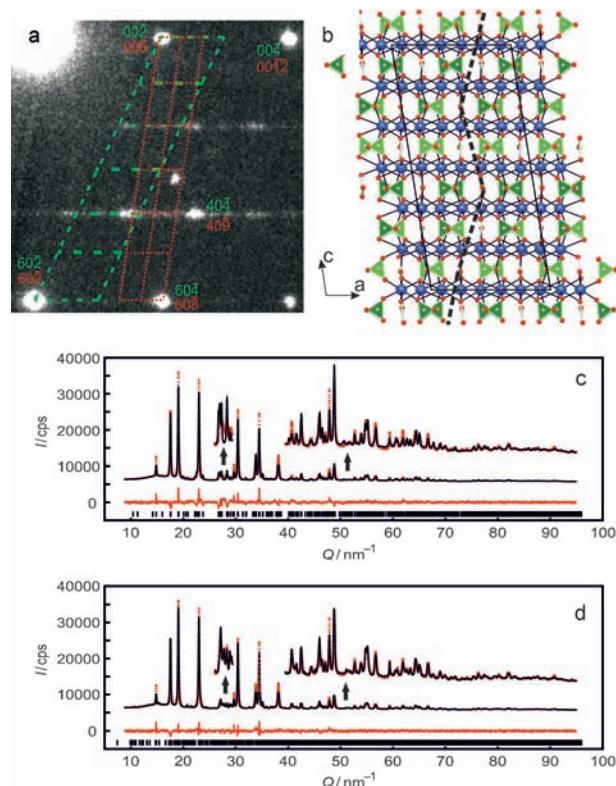
Eine ausführliche Analyse einer inkommensurablen Struktur von Vaterit wird durch diffuse Streuung, zusätzliche Periodizitäten und Strahlenschäden unter HRTEM-Bedingungen behindert. Erste Versuche, die ADT-Methode bei größeren Domänen oder stabileren Phasen anzuwenden, lieferten noch keine schlüssige quantitative Information über Fehlordnung und inkommensurable Modulation.<sup>[7e,34]</sup> Um die Auswirkungen der Verschiebung der Reflexe entlang  $c^*$  auf die Struktur zu verstehen, wurde die der postulierten inkommensurable Modulation zugrundeliegende Struktur über eine 3c-Überstruktur angenähert (Abbildung 5a). Die daraus resultierenden Zellparameter sind:  $a = 1.217 \text{ nm}$ ,  $b =$



**Abbildung 4.** Diffuse Streuung und lokale Modulation entlang  $c^*$ :  
a) In-Zone-[010]-Nanoelektronenbeugungsaufnahme (NED) mit eingezeichneten verdoppelten Vektoren; Reflexe ( $hkl$ ) mit  $h \neq 3n$  zeigen diffuse Streuung und eine systematische, kleine Verschiebung entlang  $c^*$  (markiert mit grauen Pfeilen); drei Fremdreflexe sind mit Kreisen markiert. b) Intensitätsverlauf entlang der  $40\bar{1}$ -Richtung; die Haupttranslationsperiode ist  $0.83 \text{ nm}$ , weitere Translationsperioden sind bis zu  $16 \text{ nm}$ . c) HRTEM in Richtung [010] und Fast-Fourier-Transformation (FFT) zeigen Fehlordnung und lokale Modulation entlang der  $c^*$ -Richtung. d) HRTEM in Richtung [010] und zugehörige FFT an einem stärker fehlgeordneten Vaterit-Nanokristall.

$0.712 \text{ nm}$ ,  $c = 2.532 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 99.22^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ . Der beste Datensatz (ADT-Datensatz III) eines über die nichtwässrige Synthese erhaltenen Nanopartikels wurde mit dieser neuen Zelle indiziert und die Reflexintensitäten bestimmt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden in der triklinen Raumgruppe  $C\bar{1}$  gelöst. 45 der 46 unabhängigen Atome des Strukturmodells wurden anhand der ersten 48 Maxima der Ladungsdichtekarten lokalisiert, obwohl die meisten von ihnen leichte Elemente (C, O) sind. Das Strukturmodell wurde mit den gleichen „Restraints“ für die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen verfeinert wie zuvor. Die Struktur zeigt das gleiche Grundmotiv wie das monokline Zweischichtmodell, d. h. Schichten von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, die durch zu den Schichten orthogonal ausgerichtete  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen verknüpft sind (Abbildung 5b und Abbildung S3). Die lokale Koordination der Atome bleibt erhalten. Der Hauptunterschied liegt in der Stapelfolge entlang  $c$ , die sich von der einfachen Schichtenabfolge  $(+, +, \dots)$  zu der Schichtenabfolge  $(+, +, -, +, +, -, \dots)$  ändert, wobei „+“ und „-“ eine Verschiebung von  $+ \frac{1}{3}a$  und  $- \frac{1}{3}a$  für jede zweite Anionenschicht bedeuten.

Hochauflöste Synchrotron-Pulverbeugungsdaten wurden an einer Vaterit-Probe aus der nichtwässrigen Synthese aufgenommen. Eine Rietveld-Verfeinerung des monoklinen Zweischichtmodells zeigte eine mäßig gute Übereinstimmung bei, auch für nanokristalline Proben, relativ hohen Residuen (Abbildung 5c, Abbildung S2 und Tabelle S3). Insbesondere die Streumaxima bei  $Q \approx 27.5 \text{ nm}^{-1}$  und  $Q \approx 37.4 \text{ nm}^{-1}$  werden nicht korrekt modelliert. Dagegen kon-



**Abbildung 5.** Trikline Sechsschicht-Überstruktur von Vaterit: a) ausgewähltes [010]-Beugungsbild mit der (reziproken) monoklinen Zelle des Zweischichtmodells (grün) und der (reziproken) triklinen Zelle des Sechsschichtmodells (rot) überlagert; Reflexe des Typs (10) bzw.  $(30)$ -Linien sind aufgrund der C-Zentrierung ausgelöscht. b) Sechsschicht-Modell (Blick in [010]; Ca blau, C grau, O rot); die Schichtenabfolge ist durch die schwarze Linie skizziert. c) Rietveld-Verfeinerung (schwarze Linie) der Synchrotron-Daten (rote Punkte) sowie Differenzkurve (rote Linie) für das monokline Zweischichtmodell, d) Rietveld-Verfeinerung für das trikline Sechsschichtmodell. Intensität in cps = „counts per second“.

vergierte die Rietveld-Verfeinerung der triklinen Sechsschicht-Überstruktur bei wesentlich kleineren Residuen und ermöglichte eine bessere Anpassung an das Diffraktogramm (Abbildung 5d).

Zuverlässige Strukturanalysen anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen sind bei Nanomaterialien oder Verbindungen mit komplexen Strukturen, die nur als Gemische vorliegen, sehr selten. Bemerkenswerterweise wurde die Struktur des Vaterits aus ED-Daten über ADT an Nanokristallen mit einer Größe  $\leq 50 \text{ nm}$  gelöst. Das ADT-Strukturmodell kann die Raman-Spektren und alle anderen experimentellen Befunde für Vaterit erklären. Neben der mittleren Struktur zeigt eine Analyse des rekonstruierten reziproken Raumes eine Strukturmodulation. Das Strukturmodell einer kammensurabel angenäherten Überstruktur konnte ab initio gelöst und die zugrundeliegende Fehlordnung bestimmt werden.

Unter Berücksichtigung des inhärenten und nicht vollständig gelösten Problems der dynamischen Streuung zeigt die Elektronenbeugungstomographie ein großes Potenzial für die Strukturaufklärung von Nanomaterialien, die sich kon-

ventionellen Verfahren wegen der kleinen Kristallgröße, geringer Reinheit, komplexer Struktur und niedriger Verfügbarkeit entziehen. Dieser leistungsstarke Ansatz zur Strukturlösung kann ohne weiteres auf jede Art von polykristallinem Material übertragen werden und ist wichtig für eine große Bandbreite wissenschaftlicher Disziplinen und Fragestellungen.

Eingegangen am 31. Januar 2012,  
veränderte Fassung am 15. Mai 2012  
Online veröffentlicht am 8. Juni 2012

**Stichwörter:** Biomineralisation · Calciumcarbonat · Elektronenkristallographie · Metastabile Phasen · Strukturaufklärung

- [1] C. L. Farrow, S. J. L. Billinge, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2009**, *65*, 232–239.
- [2] a) K. H. Downing, M. Hu, H.-R. Wenk, M. A. O’Keefe, *Nature* **1990**, *348*, 525–528; b) C. Kisielowski, et al., *Microsc. Microanal.* **2008**, *14*, 469–477.
- [3] D. L. Dorset, *Structural Electron Crystallography*, Plenum Press, New York, **1995**.
- [4] a) S. Hovmöller, A. Sjögren, G. Farrants, M. Sundberg, B. O. Marinder, *Nature* **1984**, *311*, 238–241; b) C. Baerlocher, F. Gramm, L. Massüger, L. B. McCusker, Z. He, S. Hovmöller, X. Zou, *Science* **2007**, *315*, 1113–1116.
- [5] a) U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. T. Otten, D. Hubert, *Ultramicroscopy* **2007**, *107*, 507–513; b) U. Kolb, T. Gorelik, M. T. Otten, *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 763–772.
- [6] a) R. Vincent, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy* **1994**, *53*, 271–282; b) E. Mugnaioli, T. Gorelik, U. Kolb, *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 758–765.
- [7] a) I. Rozhdestvenskaya, E. Mugnaioli, M. Czank, W. Depmeier, U. Kolb, A. Reinholt, T. Weirich, *Mineral. Mag.* **2010**, *74*, 159–177; b) D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanns, D. Volkmer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1837–1848; c) J. Jiang, J. L. Jorda, J. Yu, L. A. Baumes, E. Mugnaioli, M. J. Diaz-Cabanas, U. Kolb, A. Corma, *Science* **2011**, *333*, 1131–1134; d) C. S. Birkel, E. Mugnaioli, T. Gorelik, U. Kolb, M. Panthöfer, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9881–9889; e) I. Andrusenko, E. Mugnaioli, T. E. Gorelik, D. Koll, M. Panthöfer, W. Tremel, U. Kolb, *Acta Crystallogr. B* **2011**, *67*, 218–225; f) U. Kolb, T. E. Gorelik, E. Mugnaioli, A. Stewart, *Polym. Rev.* **2010**, *50*, 385–409.
- [8] R. E. Zeebe, J. C. Zachos, K. Caldeira, T. Tyrrell, *Science* **2008**, *321*, 51–52.
- [9] J. W. Morse, R. S. Arvidson, A. Lüttege, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 342–381.
- [10] H. Marschner, *Science* **1969**, *165*, 1119–1121.
- [11] A. M. Shaikh, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *23*, 263–265.
- [12] M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 996–1000.
- [13] a) L. Brečević, V. Nöthig-Laslo, D. Kralj, S. Popović, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1017–1022; b) J.-P. Andreassen, *J. Cryst. Growth* **2005**, *274*, 256–264.
- [14] a) D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, *Science* **2008**, *322*, 1819–1822; b) E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Somerdijk, *Science* **2009**, *323*, 1455–1458; c) D. Gebauer, P. N. Gunawidjaja, J. Y. P. Ko, Z. Bacsik, B. Aziz, L. Liu, Y. Hu, L. Bergström, C.-W. Tai, T.-K. Sham, M. Eden, N. Hedin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9073–9075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8889–8891.
- [15] N. H. de Leeuw, S. C. Parker, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2914–2922.
- [16] a) H. J. Meyer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 678–679; b) S. R. Kamhi, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 770–772; c) J. H. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1969**, *128*, 183–212; d) F. Lippman, *Sedimentary Carbonate Materials*, Springer, New York, **1973**; e) A. Le Bail, S. Ouhenia, D. Chateigner, *Powder Diffr.* **2011**, *26*, 16–21.
- [17] a) A. Anderson, *Spectrosc. Lett.* **1996**, *29*, 819–825; b) U. Wehrmeister, A. L. Soldati, D. E. Jacob, T. Häger, W. Hofmeister, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 193–201.
- [18] C. Gabrielli, R. Jaouhari, S. Joiret, G. Maurin, *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 497–501.
- [19] G. Behrens, L. T. Kuhn, R. Ubic, A. H. Heuer, *Spectrosc. Lett.* **1995**, *28*, 983–995.
- [20] D. L. Bryce, E. B. Bultz, D. Aebi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9282–9292.
- [21] J. Wang, U. Becker, *Am. Mineral.* **2009**, *94*, 380–386.
- [22] A. Dandeu, B. Humbert, C. Carteret, H. Muhr, E. Plasari, J. M. Bossoutrot, *Chem. Eng. Technol.* **2006**, *29*, 221–225.
- [23] T. Schüler, W. Tremel, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5208–5210.
- [24] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 609–613.
- [25] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [26] a) T. E. Weirich, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2001**, *57*, 183–191; b) H. Klein, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2011**, *67*, 303–309.
- [27] J. Lin, D. Sheptyakov, Y. Wang, P. Allenspach, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2418–2424.
- [28] C. W. Bunn, *Chemical Crystallography*, Clarendon Press, Oxford, **1946**.
- [29] N. Nassrallah-Aboukaïs, A. Boughriet, J. Laureyns, A. Aboukaïs, J. C. Fischer, H. R. Langelin, M. Wartel, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 238–243.
- [30] K. Sawada, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 921–928.
- [31] M. Fricke, D. Volkmer, C. E. Krill, M. Kellermann, A. Hirsch, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1120–1123.
- [32] B. Aziz, D. Gebauer, N. Hedin, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4641–4645.
- [33] S. R. Dickinson, G. E. Henderson, K. M. McGrath, *J. Cryst. Growth* **2002**, *244*, 369–378.
- [34] L. Palatinus, M. Klementová, V. Dřínek, M. Jarošová, V. Petříček, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3743–3751.