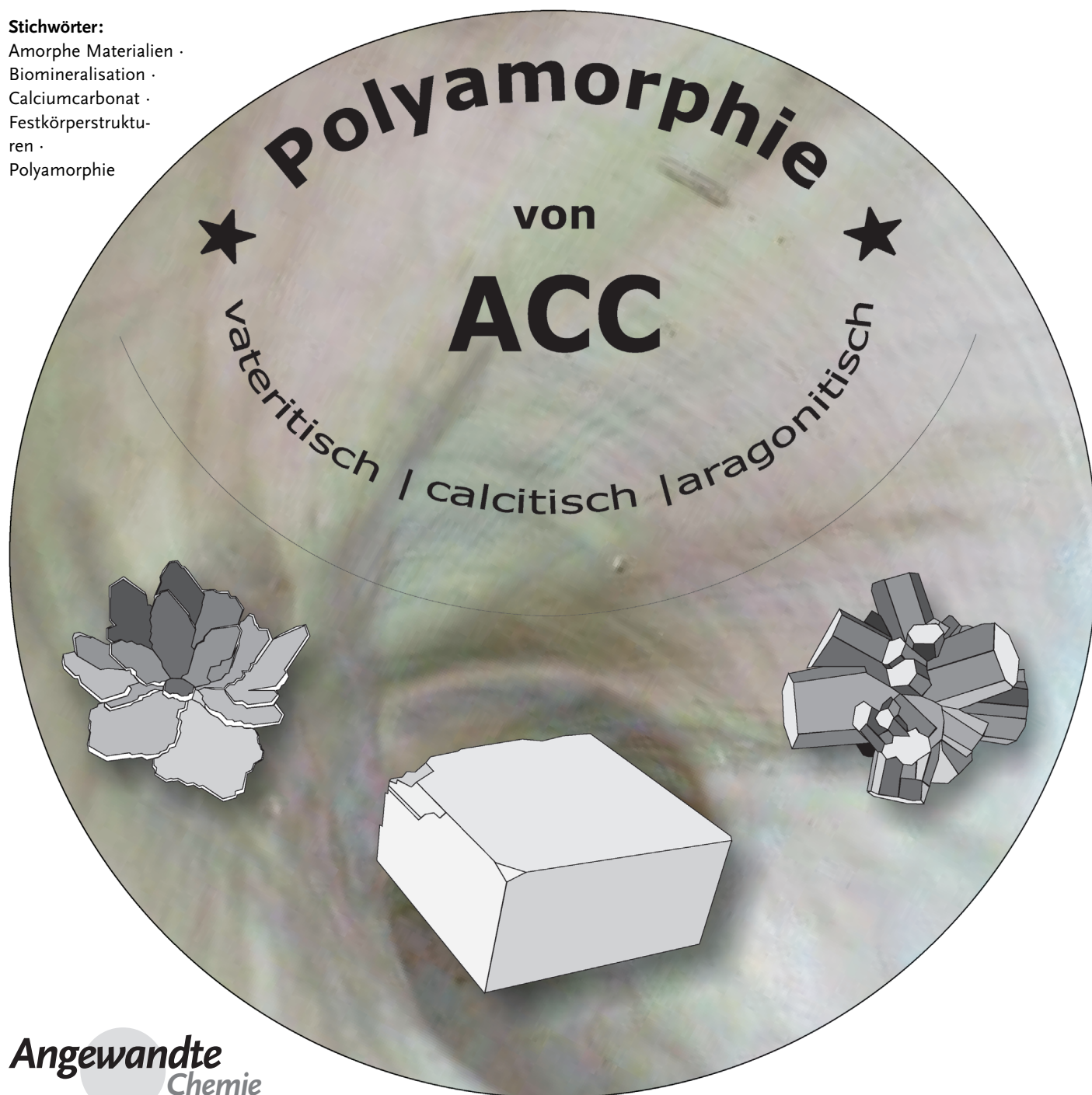


Die Polyamorphie von Calciumcarbonat und ihre Bedeutung für die Biomineralisation: Wie viele amorphe Calciumcarbonat-Phasen gibt es?

Julyan H. E. Cartwright,* Antonio G. Checa, Julian D. Gale, Denis Gebauer* und C. Ignacio Sainz-Díaz

Stichwörter:

Amorphe Materialien ·
Biomineralisation ·
Calciumcarbonat ·
Festkörperstruktu-
ren ·
Polyamorphie



Während die Polymorphie des Calciumcarbonats gut erforscht ist und seine kristallinen Modifikationen – Calcit, Aragonit und Vaterit – oft insbesondere im Zusammenhang mit der Biomineralisation untersucht wurden, ist das Phänomen der Polyamorphie noch nicht lange bekannt. Auch die Existenz von mehr als einer amorphen Calciumcarbonatphase ist erst vor Kurzem klar geworden. In diesem Aufsatz fassen wir zusammen, was über die Polyamorphie des Calciumcarbonats auf der einen Seite und über die Rolle des amorphen Calciumcarbonats in der Biomineralisation auf der anderen Seite bekannt ist. Unsere Betrachtungen ermöglichen uns aufzuzeigen, dass die Behandlung amorphen Calciumcarbonats im Rahmen des physikalischen Verständnisses der Polyamorphie zu neuartigen Einblicken führt, wie unterschiedliche Polymorphe überhaupt aus ihren Vorstufen entstehen können. Dies ist von großer Bedeutung für unser Verständnis der Prinzipien der Biomineralisation sowie der Mittel und Wege, wie Kristallisation in medizinischen, pharmazeutischen oder industriellen Zusammenhängen gesteuert werden kann.

1. Einleitung

Calciumcarbonat ist eine der Verbindungen, für die mehr als ein amorpher Zustand gefunden wurde, ein Phänomen, das als amorphe Polymorphie oder Polyamorphie bezeichnet wird.^[1–4] Während die Polymorphie – also das Auftreten mehr als einer kristallinen Phase derselben Verbindung – schon lange Gegenstand der Forschung ist, sind Beispiele von Polyamorphie erst kürzlich bekannt geworden. Der Begriff selbst wurde 1980 von ukrainischen Wissenschaftlern um Leo Samoylovich Palatnik eingeführt, die feststellten: „In Analogie zum Phänomen Polymorphie, wohlbekannt für kristalline Verbindungen, werden wir das Phänomen des Auftretens verschiedener Arten von amorphen Zuständen der gleichen Verbindung als Polyamorphie bezeichnen.“^[5,6]

Der Großteil der aktuellen Forschung, die sich mit Polyamorphie beschäftigt, befasst sich mit Wasser, das im festen Aggregatzustand in einer von drei polyamorphen Formen von Eis vorliegen kann: LDA, HDA und VHDA („low-density amorphous“, amorph mit niedriger Dichte; „high-density amorphous“, amorph mit hoher Dichte; „very-high-density amorphous“, amorph mit sehr hoher Dichte) (Abbildung 1).^[7–9] Neben Eis ist Silicium ein weiteres bekanntes Beispiel, an dem das Phänomen Polyamorphie untersucht werden kann.^[10] Die Mehrheit der Systeme, die Polyamorphie zeigen, weist gerichtete Wechselwirkungen auf, wie kovalente Bindungen oder Wasserstoffbrücken, jedoch kann Polyamorphie auch in metallischen Legierungen auftreten.^[11] Selbst Materialien, die im Wesentlichen von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden (wie Fullerene (C₆₀), die mit kleinen Molekülen oder inerten Gasen dotiert sind), bilden orientierte Gläser, die polyamorphe Übergänge aufweisen.^[12] Darüber hinaus kann Polyamorphie auch im flüssigen Aggregatzustand auftreten, wobei die Flüssigkeit eine dynamische Variante des amorphen festen Zustands ist;

Polyamorphie von Flüssigkeiten kann im Fall von Phosphor^[13] und Triphenylphosphit^[14] beobachtet werden.

Tatsächlich ist die Polyamorphie von Flüssigkeiten das Ideal, während die Polyamorphie von Festkörpern nur eine dürftige Entsprechung ist; denn Flüssigkeiten befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht, wohingegen Gläser, oder amorphe Phasen, keine Gleichgewichtszustände repräsentieren und metastabil in Bezug auf kristalline Modifikationen sind. Aus diesem Grund kann strenggenommen nur die Flüssig-flüssig-Polyamorphie mithilfe eines traditionellen Phasendiagramms dargestellt werden, ganz im Gegensatz zu Abbildung 1. Wenn wir das thermodynamische Ideal der Polyamorphie betrachten, dann ist die beste Entsprechung die Koexistenz zweier stabiler Flüssigkeiten (z.B. Phosphor),^[13] und wir können uns sukzessive von diesem Idealfall

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	12127
2. Amorphes Calciumcarbonat in der Biomineralisation	12129
3. Protokristalline amorphe Varianten – oder Polyamorphe – von Calciumcarbonat	12130
4. Simulation der amorphen Phasen und protokristalliner Strukturen	12132
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	12132

[*] Dr. J. H. E. Cartwright,^[*] Dr. C. I. Sainz-Díaz^[*]

Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra
CSIC-Universidad de Granada
E-18100 Armilla, Granada (Spanien)
E-Mail: julyan.cartwright@csic.es
Homepage: <http://www.lec.csic.es/~julyan>

Prof. A. G. Checa^[*]
Departamento de Estratigrafía y Paleontología
Universidad de Granada
E-18071 Granada (Spanien)

Prof. J. D. Gale^[*]
Nanochemistry Research Institute
Department of Chemistry, Curtin University
P.O. Box U1987, WA 6845 Perth (Australien)

Dr. D. Gebauer^[*]
Fachbereich Chemie, Physikalische Chemie
Universität Konstanz
78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: Denis.Gebauer@uni-konstanz.de
Homepage: <http://cms.uni-konstanz.de/gebauer>

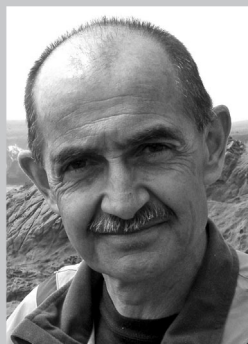
[*] Alle Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen und sind in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.

entfernen. Die unterschiedlichen Charakteristika der Phasenübergänge genügen hierbei dem Konzept idealer Polyamorphie im weiteren Sinne: Ein Phasenübergang erster Ordnung zwischen zwei metastabilen Flüssigkeiten (z.B. Silicium),^[10] ein Glasübergang einer metastabilen Flüssigkeit (z.B. Triphenylphosphit),^[14] ein diskontinuierlicher, abrupter Übergang zwischen zwei amorphen festen Phasen (z.B. Eis)^[7–9] und nicht zuletzt ein kontinuierlicher Übergang zwischen zwei amorphen Festkörpern. Es bleibt noch offen, wo genau die Polyamorphie des Calciumcarbonats innerhalb dieser Reihenfolge eingeordnet werden kann.

Ein einfacher physikalischer Mechanismus wurde als allgemeine Erklärung für das Phänomen der Polyamorphie in Flüssigkeiten und Festkörpern vorgeschlagen: Die Existenz eines Doppelpotentials – oder noch allgemeiner, zweier charakteristischer Längenskalen – in der intermolekularen Potentialhyperfläche einer Verbindung, die Polyamorphie aufweist.^[20–23]



Julian Cartwright ist Physiker und an Struktur- und Musterentstehungen in der Natur interessiert. Er studiert Mechanismen und Prozesse der Musterentstehung und Selbstorganisation – sowohl am Beispiel Eis als auch im Hinblick auf die Biomineralisation – und hat festgestellt, dass sich die unterschiedlichen Fragestellungen bei der Polyamorphie des Calciumcarbonats überschneiden.



Antonio Checa promovierte 1984 in Geologie an der Universität Granada. Dort ist er seit 2000 ordentlicher Professor für Paläontologie. Sein hauptsächliches Forschungsinteresse gilt der konstruktiven Morphologie und der Biomineralisation von Weichtierschalen. Seine Forschungen umfassen die Nanostruktur und Kristallographie biologischer Kristalle, die Verteilung von organischen Bestandteilen inner- und außerhalb dieser Kristalle sowie die Evolution verschiedener Exoskelett-Typen seit dem Auftauchen der Weichtiere vor etwa 540 Millionen Jahren.



Julian Gale erhielt seinen Bachelor of Arts von der University of Oxford. Nach seiner Promotion ebenda war er Postdoktorand an der Royal Institution of Great Britain in Zusammenarbeit mit ICI Chemicals and Polymers. Nachdem er ein universitäres Forschungstipendium der Royal Society erhalten hatte, ging er an das Imperial College London. 2003 zog er nach Westaustralien und ist derzeit ARC Professorial Fellow und John Curtin Distinguished Professor an der Curtin University. Sein Forschungsinteresse gilt der Entwicklung und Anwendung von computergestützten Verfahren im Zusammenhang mit der Materialchemie, Geochemie und Mineralogie.

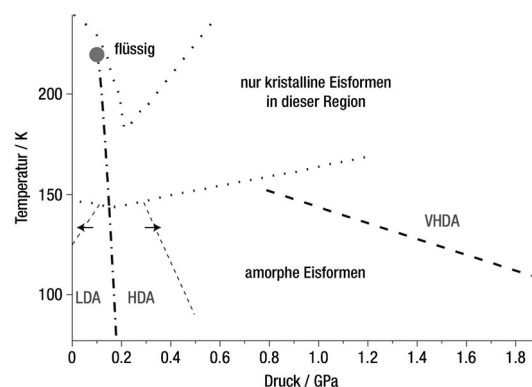


Abbildung 1. Skizze des „Phasendiagramms“ von Wasser mit Polyamorphie. Gestrichelte Linien: oben: minimale Temperatur als Funktion des Drucks, bei der die Kristallisation von (unterkühltem) Wasser eintritt; unten: die entsprechende maximale Temperatur, bei der die amorphen Formen von Eis kristallisieren.^[15] Grauer Punkt: vorgeschlagener zweiter kritischer Punkt des Wassers und (darunter, Strichpunktlinie) die vorgeschlagene Grenzlinie für Übergänge erster Ordnung in (unzugänglichem) Wasser,^[15,16] die sich in einem geschätzten Verlauf der Phasengrenzlinie zwischen LDA und HDA fortsetzt.^[17,18] Die Pfeile zeigen die beobachteten Übergänge von niedriger zu hoher Dichte bei 0.35 GPa und den umgekehrten Übergang zu LDA bei 130–140 K zwischen den aufwärts und abwärts gerichteten Grenzlinien (dünn gestrichelt), die von Mishima beschrieben wurden.^[17] (Bei Komprimierung bleibt LDA metastabil bis zur aufwärts gestrichelten Linie, und bei Dekomprimierung bleibt HDA metastabil bis zur abwärts gestrichelten Linie). Dick gestrichelte Linie: ungefähre Lage der P-T-Grenzlinie für die Bildung von VHDA. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [19]. Copyright 2006 Macmillan Publishers.



Denis Gebauer promovierte in physikalischer Chemie an der Universität Potsdam und am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung. Nach einem zweijährigem Aufenthalt als Postdoktorand an der Universität Stockholm (Schweden) kam er zurück nach Deutschland und begann 2011 seine Habilitation an der Universität Konstanz. Sein Forschungsinteresse gilt Konzepten der Nukleation und Kristallisation sowie der Biomineralisation und Materialchemie im Allgemeinen. Denis Gebauer ist einer der Preisträger des Heinz Maier-Leibnitz Preises 2012.



Ignacio Sainz-Díaz promovierte an der Universität Alcalá de Henares (Madrid, Spanien). Nach mehreren Jahren an Forschungszentren der Industrie und europäischen Forschungszentren ging er an das CSIC-Institut (Hoher Rat für wissenschaftliche Forschung) nach Granada (Spanien). Seit 2004 ist er Forschungsleiter am Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR). Seine Forschungsinteressen umfassen zwischenatomare organisch-anorganische Wechselwirkungen in Kristallen sowie Kristallwachstum, Biomineralisation und Spektroskopie.

In diesem Aufsatz diskutieren wir die Polyamorphie von Calciumcarbonat, einem Mineral, das sowohl für seine Polyamorphie als auch für seine Bedeutung in der Biomineralisation bekannt ist (d. h., es wird von Lebewesen als Strukturkomponente beispielsweise in Muschelschalen verwendet). Wir glauben, dass eine Betrachtung der Polyamorphie von Calciumcarbonat aus dem Blickwinkel der Biomineralisation gerade zur rechten Zeit kommt, da auf der einen Seite immer klarer wird, dass amorphes Calciumcarbonat (ACC) eine wichtige Rolle in der Biomineralisation spielt (Abschnitt 2), und sich auf der anderen Seite gezeigt hat, dass es nicht nur ein einziges ACC gibt, sondern dass Polyamorphe existieren (Abschnitt 3). Darüber hinaus lieferten Moleküldynamiksimulationen neuartige Einblicke sowohl in ACC als auch in hochgradig amorphe Vorstufen (Abschnitt 4). Abschließend heben wir verschiedene Aspekte hervor, die unserer Meinung nach in der Forschung aufgegriffen werden sollten (Abschnitt 5).

2. Amorphes Calciumcarbonat in der Biomineralisation

Die Vorstellung, dass viele Lebewesen amorphe Mineralien wie Siliciumdioxid, Calciumphosphat oder Calciumcarbonat (ACC) produzieren, hat eine lange Geschichte, jedoch wurde erst in den späten 1960ern die erste kurzlebige amorphe Mineralphase in den Zähnen der Käferschnecke nachgewiesen.^[24] Seitdem gibt es immer mehr Belege dafür, dass sich Biomineralien, sowohl in Wirbeltieren als auch in Wirbellosen, aus entsprechenden amorphen Vorstufen bilden (siehe Aufsätze in Lit. [25–27]). Calciumcarbonat ist in Wirbellosen das mit Abstand am weitesten verbreitete Material und dient dort zur Bildung fester Strukturen. Dies sind Granula, Sklerite, Schalen und andere Strukturen, die zumeist aus einem der beiden hauptsächlich in Biomineralien auftretenden Polymorphe, Calcit oder Aragonit, wie auch in seltenen Fällen aus Vaterit aufgebaut sind.

Laut Addadi et al.^[30] wurde biogenes ACC erstmals im frühen 20. Jahrhundert erwähnt; allerdings gab es detaillierte Studien, bei denen auch experimentelle Techniken mit hinreichend hohem Auflösungsvermögen herangezogen wurden, erst ab den 1990er Jahren. Seitdem wurde ACC in vielen Stämmen von Lebewesen nachgewiesen (siehe den Aufsatz von Addadi et al.).^[30] Bei manchen Lebewesen fungiert das ACC als struktureller Bestandteil (z. B. Zystolithe bei Pflanzen,^[31] calcitische Sklerite bei Schwämmen^[32–34] und Seescheiden)^[33–35] oder als Reservoir für zukünftigen Bedarf an Calciumcarbonat (bei Regenwürmern^[36–38] und Gliederfüßern).^[39–43] In anderen Stämmen (z. B. Weichtieren^[29, 44–49] und Stachelhäutern)^[28, 50–57] ist ACC eine Vorstufe für kristallines Calciumcarbonat. Untersuchungen an den beiden letztgenannten Stämmen sind wegen des allgemeinen Interesses an den Prozessen, die der Kristallisation von ACC zugrunde liegen, besonders populär.

Eine wichtige Frage ist, wie die metastabile ACC-Phase überhaupt vorübergehend (oder auch permanent) stabilisiert werden kann. In der Literatur wird vorgeschlagen, dass Makromoleküle, Wasser, Membranen und ionische Bestandteile

eine stabilisierende Funktion haben könnten.^[58] Aizenberg et al.^[32, 33, 35] fanden bedeutende Unterschiede bei den Verunreinigungen durch Aminosäuren in Calcit und ACC (aus calcitischen Skleriten von Schwämmen und Seescheiden) und schlugen vor, dass Makromoleküle, zusammen mit Mg^{2+} -Ionen, für die Stabilisierung von ACC verantwortlich seien. Diese Sichtweise wurde später von anderen Autoren aufgegriffen, um die Stabilisierung von ACC in Krebstieren,^[40] in den Stacheln von Seeigellarven,^[53] in den Stacheln adulter Seeigel^[50, 57] und in Regenwürmern^[36, 37] zu erklären. Erst vor Kurzem wurde eine Rolle von Metaboliten mit geringem Molekulargewicht (anorganisches Phosphat, Phosphoenolpyruvat, Citrat, ...) bei der Stabilisierung von ACC in Krebstieren aufgezeigt.^[43, 59]

Beniash et al.^[51] schlugen erstmals die direkte Umwandlung von ACC in eine andere kristalline Phase vor (in diesem Fall die Bildung von magnesiumreichem Calcit in larvalen Seeigelstacheln). Diese Interpretation wurde später durch die Beobachtung von ACC in Granula von Zellen bestärkt, die mit der Entstehung der Stacheln in Zusammenhang stehen,^[50] da diese Granula in der Folge zum sich bildenden Stachel transportiert werden könnten. In ähnlicher Weise wurde eine direkte Umwandlung von ACC in Aragonit von Hasse et al.^[44] und Marxen et al.^[46] im Fall der Schnecke *Biomphalaria*, von Weiss et al.^[45] bei larvalen Muscheln (obwohl Kudo et al.^[60] kein ACC in der larvalen Schale von *Crassostrea* finden konnten) und von Jacob et al.^[48] bei Süßwasserkulturperlen angenommen. Alle diese Autoren beobachteten, dass während des Wachstums der kristallinen Strukturen das Verhältnis von kristallinem Calciumcarbonat zu ACC zugenommen hatte, jedoch bedeutet dies allein noch nicht, dass sich ACC direkt in kristallines Calciumcarbonat umgewandelt hat. Die direkte Bildung von kristallinem Calciumcarbonat, ohne dass ACC eine Rolle spielen würde, könnte nämlich in fortgeschrittenen Wachstumsphasen erfolgen.

Der erste direkte Nachweis gelang gleichzeitig am Beispiel zweier taxonomisch weit entfernter Stämme der Wirbellosen. Politi et al.^[28] zeigten durch differentielles Auflösen, dass das ACC eines sich regenerierenden Seeigelstachels innerhalb einer etwa 100–200 nm dicken äußeren Schicht lokalisiert ist (Abbildung 2A) und sich vornehmlich an der Spitze des Stachels befindet, wo die Wachstumsgeschwindigkeit am höchsten ist (siehe auch Seto et al.^[57]). Darüber hinaus bildeten Politi et al. die Umwandlung von ACC in Calcit ab, ausgelöst durch Bestrahlung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Gleichzeitig wiesen Nassif et al.^[47] eine 3–5 nm dicke ACC-Schicht im Perlmutter nach, die die Oberfläche der vollentwickelten Aragonitplättchen bedeckt. Eine ähnliche, allerdings dickere und kontinuierliche amorphe Schicht wurde in der prismatischen calcitischen Schicht der Schale der Perlmuschel gefunden (Abbildung 2B).^[29] Da sich all diese Strukturen durch das Hinzufügen von Material an der Wachstumsfront entwickeln, besteht nur die Möglichkeit, dass sich der ACC-Kortex während des Wachstums direkt in die entsprechende kristalline Phase umwandelt. Die offensichtlich stattfindende direkte Umwandlung von ACC in kristallines Calciumcarbonat wirft die hochinteressante Frage auf, wie dieser Übergang genau vonstattengeht. Bei der Untersuchung der Stachelbildung in

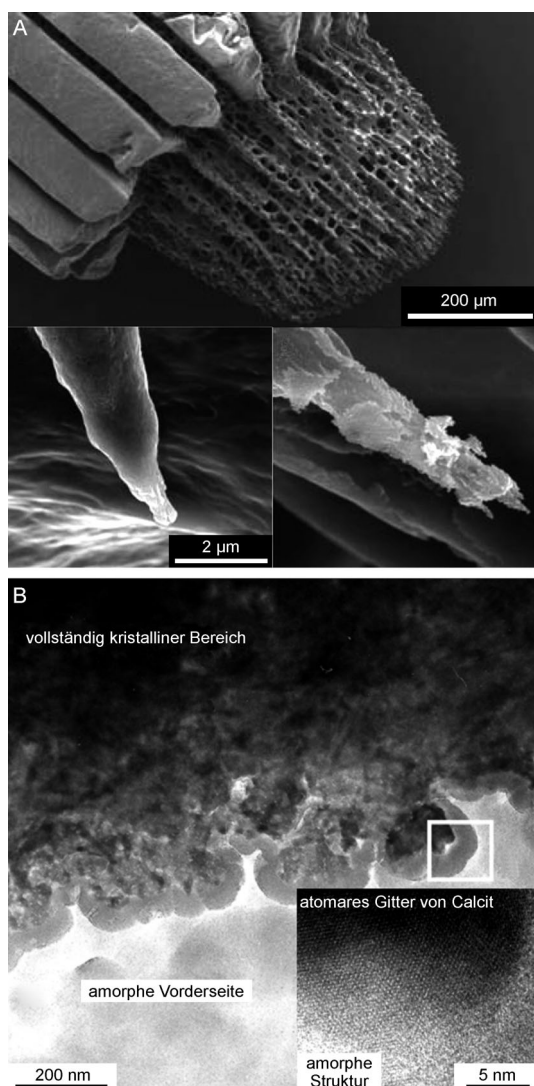


Abbildung 2. Anzeichen für ACC, das einen sich erneuernden Seeigelstachel (A) und ein wachsendes calcitisches Prisma in der Schale einer Muschel (B) umgibt. A) Sich erneuernder Stachel des Seeigels *Paracentrotus lividus*. Unten links ist ein frisch gebildeter Mikrostachel (etwa 4 Tage alt) gezeigt. Unten rechts ist ein ähnlicher Mikrostachel abgebildet, der in Wasser angelöst wurde; das ACC in der äußeren Schicht hat sich aufgelöst. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [28]. Copyright 2004 AAAS. B) Wachstumsfront eines Prismas aus der äußeren calcitischen Schicht der Schale der Muschel *Pinctada margaritifera*, die einen Kontakt zwischen dem kristallinen Inneren und dem amorphen Kortex aufzeigt. Wiedergabe aus Lit. [29] mit Genehmigung der Mineralogical Society. Copyright 2008 GeoScienceWorld.

Seeigelembryonen fanden Beniash et al.,^[50] dass das ACC signifikante Mengen Wasser enthielt, das während der Kristallisation freigesetzt wurde. Spätere Arbeiten, die sich mit eben diesen Strukturen beschäftigten (mit Seeigelstacheln^[28,53,55] und -zähnen),^[56] zeigten auf, dass stabilisiertes biogenes ACC typischerweise strukturelles Wasser enthält, während vorübergehend beobachtete ACC-Phasen im Allgemeinen kein Wasser enthielten (siehe Abschnitt 4). Die Biomineralisation erfolgt hier in drei wesentlichen Schritten: a) Bildung von hydratisiertem ACC, das sich schnell in b) eine kurzlebige, nichthydratisierte ACC-Phase und

schließlich in c) Calcit umwandelt (siehe den Aufsatz von Addadi et al.^[30]). Laut experimentellen Daten verläuft diese Sequenz exergonisch.^[61]

Nudelman et al.^[62] schlugen vor, dass die calcitischen Prismen in Muschelschalen durch ACC-Partikel (Durchmesser 50–100 nm) wachsen, die in der Folge der Fällung epitaktisch bei Kontakt mit der Kristalloberfläche kristallisieren. Politi et al.^[55] postulierten, dass sich kurzlebige, wasserfreie ACC in Seeigellarven über sekundäre Nukleation in Calcit umwandelt, wobei durch die Kristallisation des ACC die Umwandlung benachbarter Domänen gefördert wird. Während dieses Prozesses liegen beide Phasen (sowohl die geordnete als auch die ungeordnete) im festen Aggregatzustand vor und stehen miteinander in Kontakt. Damit handelt es sich bei der Umwandlung um eine Festphasentransformation.^[63] Die kristallographische Ausrichtung ist dabei durch den ersten Hauptkristallkeim des larvalen Skeletts festgelegt. Die Hypothese einer sekundären Nukleation im Festkörper bestätigt sich in Experimenten, bei denen Langmuir-Monolagen als Modellsystem dienten und die Festphasentransformation von ACC-Vaterit direkt beobachtet wurde.^[64]

Bei der Untersuchung der biogenen Vorstufen-ACCs wurden unterschiedliche Nahordnungen beobachtet. Der erste Beleg wurde für das ACC der Aragonit-bildenden Süßwasserschnecke *Biomphalaria glabrata* erbracht, das in seiner Nahordnung Aragonit selbst ähnelt.^[44,46] Andere Nahordnungen, die mit Aragonit^[30] und Calcit^[30,53,58] verwandt sind, wurden in larvalen Weichtieren, die Aragonit bilden, beziehungsweise in calcitischen Strukturen von Seeigeln gefunden. Von ACC, das in diesem Sinne Monohydrocalcit ähnelt, wurde außerdem im Fall einer Reihe von Organismen berichtet.^[65] Vor diesem Hintergrund erscheint die Feststellung von Addadi et al.^[30] sinnvoll, dass biogenes ACC strukturell betrachtet nicht eine einzelne Mineralphase ist, sondern dass eine ganze ACC-Familie existiert, die offensichtlich einer genetischen Kontrolle in unterschiedlichen Spezies und Stämmen unterliegt. Belcher et al.^[66] und Falini et al.^[67] konnten gleichzeitig zeigen, dass die Abscheidung von Polymorphen durch Makromoleküle kontrolliert wird, die entweder mit der calcitischen oder mit der aragonitischen Schicht von Muschelschalen in Verbindung gebracht werden können. Die gleichen Makromoleküle könnten die unterschiedlichen Nahordnungen in ACC kontrollieren, wenn wir die oben angedeutete Strukturverwandtschaft zwischen Polymorphen und Polyamorphen in Betracht ziehen.

3. Protokristalline amorphe Varianten – oder Polyamorphe – von Calciumcarbonat

Außer biogenen Proben können auch synthetisch hergestellte ACCs unterschiedliche Nahordnungen aufweisen. In Gegenwart von Polyasparaginsäure und Magnesiumionen können Nahordnungen in synthetischem ACC erhalten werden, die mit Vaterit bzw. Aragonit verwandt sind.^[69] Verschiedene Arten von Additiven können ACC stabilisieren, das unter Umgebungsbedingungen instabil wäre, jedoch kann stabilisiertes ACC auch ohne die Hilfe von Zusätzen erhalten werden, wenn es bei hoher Übersättigung gefällt wird.^[70–73]

Solche ACCs zeigen aber allgemein keine klare Nahordnung.^[74,75] Diese Beobachtung könnte implizieren, dass Additive unterschiedliche Nahordnungen induzieren und diese damit extrinsische Eigenschaften von ACC wären. Diese Vorstellung ist konform mit der Beobachtung unterschiedlicher Strukturierungen in biogenem ACC, da dieses immer Bio(makro)moleküle enthält, und die unterschiedlichen Strukturierungen könnten entsprechend Addadi et al.^[30] genetischer Kontrolle unterliegen. Jetzt aber ist klar, dass unterschiedliche Nahordnungen eine intrinsische Eigenschaft von ACC sind, wenn es bei einer moderaten Übersättigung gefällt wird. Der früheste Beleg einer klaren Strukturierung in der Nahordnung von synthetischem ACC wurde dabei von Günther et al.^[76] erbracht, die mit Calcit verwandte Nahordnungen in ACC fanden, das bei 0 °C synthetisiert wurde.

ACC, das frei von Zusätzen ist und aus äquilibrierten, leicht übersättigten (metastabilen) wässrigen Calciumcarbonatlösungen mithilfe eines plötzlichen Wechsels in ein schlechtes Lösungsmittel für Calciumcarbonat ausgefällt wurde (z.B. durch „Abschrecken“ in Ethanol), weist eindeutig unterschiedliche Nahordnungen auf.^[68] Die Art der Strukturierung hängt vom pH-Wert der wässrigen Lösung ab: Bei pH ≈ 8.75 und pH ≈ 9.80 werden ACCs mit Nahordnungen erhalten, die mit Calcit bzw. Vaterit verwandt sind (Abbildung 3). Die pH-Abhängigkeit unterschiedlicher Strukturierungen in ACC wurde bereits in einer früheren Studie vorgeschlagen, in der zwei verschiedene Löslichkeiten für ACC gefunden wurden, das in den entsprechenden, unterschiedlichen pH-Bereichen gefällt wurde (ACC I und ACC II).^[77] Löslichkeiten korrelieren direkt mit der thermodynamischen Stabilität der jeweiligen Phasen (variiere Löslichkeiten können aber auch Größenveränderungen widerspiegeln, weil Gibbs-Thomson-Effekte auf der Nanoskala zum Tragen kommen, oder auf Verunreinigungen zurückzuführen sein). Die Nahordnung des stabileren ACC I ist verwandt mit Calcit, das auch die stabile kristalline Modifikation ist, während das weniger stabile ACC II mit dem am wenigsten stabilen wasserfreien Polymorph Vaterit strukturell verwandt ist.^[68] Infolgedessen wurde der Begriff protokristalliner Strukturierung in ACC eingeführt, d.h., dass ACC I und ACC II jeweils proto-Calcit-ACC (pc-ACC) und proto-Vaterit-ACC (pv-ACC) repräsentieren.^[68]

Interessanterweise reflektieren die unterschiedlichen Stabilitäten der protokristallinen ACCs die pH-abhängige Stabilität von Pränukleationsclustern.^[77] Stablere Pränukleationscluster bilden entsprechend bei Nukleation das stabilere pc-ACC. Die Tatsache, dass die Nukleation von ACC offensichtlich über eine Aggregation der Pränukleationscluster vonstattengeht,^[77–80] lässt darauf schließen, dass bereits in den Pränukleationsclustern unterschiedliche Strukturen vorliegen.^[81] Zusammengefasst zeigt sich, dass die unterschiedlichen Strukturen in der Nahordnung von ACC intrinsisch sind und von intensiven Parametern während der Frühphasen der Kristallisation abhängen. Darüber hinaus mag der oben angedeutete Mechanismus erklären, warum keine klare Strukturierung der Nahordnung in ACC erhalten werden kann, wenn es ausgehend von hoher Übersättigung gefällt wurde; in diesem Fall wird das ACC praktisch unmittelbar ausgefällt, und die Strukturierung in den Pränuklea-

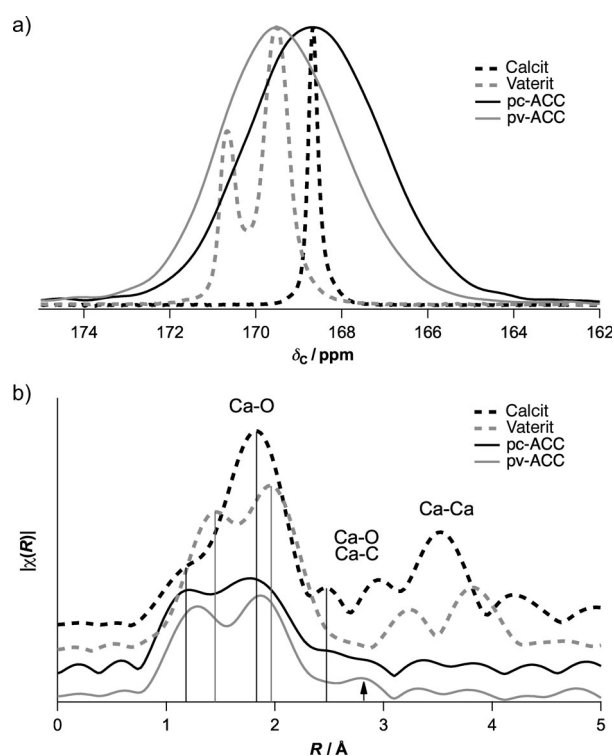


Abbildung 3. Spektren von Calcit, Vaterit, proto-Calcit-ACC (pc-ACC) und proto-Vaterit-ACC (pv-ACC). a) ¹³C Festkörper-NMR-Spektren, die mithilfe einzelner Pulse bei einer magnetischen Feldstärke von 8.4 T und einer MAS-Rotationsgeschwindigkeit (MAS = Rotation um den magischen Winkel von 8.0 kHz) aufgezeichnet wurden. b) Fourier-Transformierte der Calcium-K-Kanten-EXAFS, aufgetragen als Funktion des Abstandes R; die zu erwartenden Koordinationsarten innerhalb der ersten Schalen sind angedeutet. Der schwarze Pfeil kennzeichnet ein Signal, das möglicherweise der Koordination strukturellen Wassers zugeordnet werden kann. Die vertikalen Linien sollen eine Hilfe fürs Auge sein. Die Daten zeigen, dass die durchschnittlichen Nahordnungen in pc-ACC und pv-ACC jeweils mit Calcit und Vaterit strukturell verwandt sind. Adaptiert aus Lit. [68].

tionscluster (und damit in ACC, wenn es aus den Clustern über Aggregation gebildet wird) kann sich nicht entsprechend den intensiven Systemvariablen einstellen. Auf der anderen Seite können Wechselwirkungen zwischen ACC und Kristallisationszusätzen bestimmte Protostrukturierungen in ACC stabilisieren, die sich in der Folge bilden. Computersimulationen zufolge könnte das Auftreten kettenförmiger und hochdynamischer Strukturen in Pränukleationsclustern das zugrunde liegende Prinzip der Protostrukturierung in ACC sein (siehe Abschnitt 4).^[82]

Dessen ungeachtet bestimmt die protokristalline Struktur der amorphen Zwischenformen nicht zwingend das Ergebnis der Phasenumwandlung von amorph zu kristallin – proto-Calcit-ACC wandelt sich nicht notwendigerweise in Calcit um,^[68] wenngleich auch eindeutige entsprechende Phasenumwandlungen beobachtet wurden.^[76] Da sich die biogenen ACCs, die immer Additive enthalten, wenn sie klare Nahordnungen aufweisen, in eindeutiger Art und Weise in das jeweilige kristalline Polymorph umwandeln können, scheint es, dass eben diese Additive spezifisch mit den Protostrukturen während des Phasenübergangs wechselwirken und so

letztlich die Polymorphie kontrollieren können.^[83] Auch hier gibt es jedoch Ausnahmen von der Regel; z. B. kann sich das „aragonitische“ ACC der Süßwasserschnecke *Biomphalaria glabrata* bei adulten Tieren offensichtlich teilweise in kleine Mengen Vaterit umwandeln.^[44] Die genauen Mechanismen, die den Additiv-Mineral-Wechselwirkungen über die unterschiedlichen Kristallisationsphasen hinweg zugrunde liegen (Pränukleation, Nukleation, Postnukleation), sind jedoch noch nicht verstanden (siehe Abschnitt 5).

4. Simulation der amorphen Phasen und „protokristalliner Strukturen“

Die Erarbeitung von Strukturmodellen für amorphes Calciumcarbonat ist experimentell anspruchsvoll. Vor Kurzem konnten zwei unterschiedliche atomare Strukturen auf der Grundlage von umgekehrter Monte-Carlo-Modellierung (Reverse Monte Carlo (RMC) Simulation) experimenteller Paarverteilungsfunktionen von ACC vorgeschlagen werden.^[72] Hierbei ist wichtig anzumerken, dass das untersuchte ACC bei sehr hoher Übersättigung ausgefällt wurde und deshalb keine klare atomare Nahordnung oder protostrukturellen Charakteristika aufwies (siehe Abschnitt 3). Die Ergebnisse lassen zwar darauf schließen, dass bei einer Stöchiometrie entsprechend der des Monohydrocalcits die Verteilung von Wasser in ACC heterogen ist, allerdings bleibt ungewiss, inwiefern diese Strukturmodelle repräsentativ sind. In der Tat zeigen neuere Befunde aus ⁴³Ca-Festkörper-NMR-Spektroskopie in Kombination mit Moleküldynamiksimulationen,^[84] dass sich die RMC-basierte Struktur von Goodwin et al.^[72] während der Simulation verändert, was zu einer verringerten Heterogenität führen könnte.

Ein alternativer Ansatz zur Ergänzung experimenteller Untersuchungen sind atomistische Simulationsverfahren, dabei insbesondere Moleküldynamik, die Einblicke in die Struktur von ACC geben. Quigley und Rodger^[85] haben Metadynamik angewendet, um die relative Gibbs-Energie amorpher und kristalliner Calciumcarbonat-Nanopartikel abzuschätzen. Zwar kann das zugrunde liegende Kraftfeld die relative Stabilität der kristallinen Polymorphe nicht korrekt erfassen, jedoch veranschaulicht diese Arbeit, dass es möglich ist, die eingeschränkten Zeitskalen der Moleküldynamik zu überwinden, die normalerweise die Beobachtung von Phasenübergängen verhindern.

Raiteri und Gale^[86] verfolgten einen anderen Ansatz zur Untersuchung amorpher Nanopartikel, indem sie Cluster abschreckten, die in vacuo geschmolzen und nachfolgend in wässriger Umgebung getempert wurden. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Clustergrößen untersucht, von Ionenpaaren bis hin zu Clustern mit Durchmessern von 4 nm, wobei auch der Wassergehalt variiert wurde. Zwar wurden keine klaren Belege für Polyamorphie gefunden, allerdings gibt es Hinweise auf eine größenabhängige strukturelle Inhomogenität. Im Besonderen wurde festgestellt, dass der thermodynamisch bevorzugte Wassergehalt mit wachsender Partikelgröße zunimmt. Zusammen mit der eingeschränkten Diffusion der Wassermoleküle innerhalb der Struktur von ACC lässt diese Beobachtung darauf schließen, dass es radiale

Schwankungen in der Zusammensetzung gibt und die Hülle der Nanopartikel mehr Wasser enthält als der innere Kern. Weiterhin kann die Gibbs-Energie eines ACC-Nanopartikels durch Optimierung des Wassergehalts bei geringen Partikelgrößen kleiner bleiben als die eines kristallinen Calcitnanopartikels, sodass ACC dieser Größe stabil und nicht metastabil wäre. Jedoch werden die ACC-Nanopartikel, sobald sie agglomerieren oder wachsen, schnell metastabil bezüglich Calcit und Aragonit.

Außer der Untersuchung der ACC-Struktur können auch Moleküldynamiksimulationen dazu beitragen, die Natur der experimentell gefundenen Pränukleationsspezies zu verstehen. So haben Demicheli et al.^[82] vor Kurzem gezeigt, dass Calcium- und Carbonat-Ionen in Lösung rasch assoziieren und stabile Cluster bilden. Diese Vorstufen weisen eine ungewöhnliche, hochdynamische Struktur auf, die aus Ketten abwechselnder Kationen und Anionen besteht. Bemerkenswerterweise können die Ionen Ringe sowie verzweigte und lineare Ketten bilden, die allesamt eine Gibbs-Energie haben, die jeweils innerhalb des Betrags der thermischen Energie praktisch gleich ist. Diese neuartige Spezies wurde als dynamisch geordnetes, flüssigkeitsähnliches Oxoanionenpolymer bezeichnet (dynamically ordered liquid-like oxyanion polymer, DOLLOP; engl. für Klecks, Klumpen), und es wurde vorgeschlagen, dass die Pränukleationscluster strukturell dieser Spezies entsprechen.^[82] Obschon das Verhalten von DOLLOP formal keine Polyamorphie ist (da es keine Phasengrenze gibt), verkörpern diese Strukturen doch ungeordnete, aber räumlich unterschiedlich strukturierte Cluster, die sich ineinander umwandeln können (Abbildung 4). Diese Spezies befinden sich im Gleichgewicht mit der Lösung, und wenn sie eine kritische Größe erreichen, scheint es, dass sie eine subtile Strukturveränderung durchmachen, die dazu führt, dass die größeren Cluster stabiler sind als die anfänglichen DOLLOPs. Unklar ist jedoch, was genau bei der Nukleation passiert, d. h., wie DOLLOPs eine kritische Größe erreichen; dieser Prozess könnte prinzipiell über das Wachstum durch Anlagerung einzelner Ionen oder über die Aggregation individueller DOLLOPs vonstattengehen. Experimentelle Beobachtungen sprechen für die zweite Möglichkeit.^[77–80] Demnach könnte die Strukturumwandlung großer DOLLOPs (die unterschiedliche, sich ineinander umwandelnde räumliche Strukturen bei kleineren Größen aufweisen) mit den experimentell beobachteten protokristallinen Strukturen in Beziehung stehen und damit die Grundlage für die Polyamorphie von ACC bilden.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Unser Wissen über die Polyamorphie des Calciumcarbonats hat viele Lücken, besonders was unser Verständnis der Zusammenhänge auf atomarer Ebene betrifft. Die starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Carbonatanionen und Calciumkationen sowie Wasserstoffbrücken (die hier ob der strukturellen Wasser eine Rolle spielen) müssen der Schlüssel zur Aufklärung der Phasenübergänge zwischen den unterschiedlichen Glaszuständen, aber auch zwischen den amorphen und kristallinen Formen sein. Es

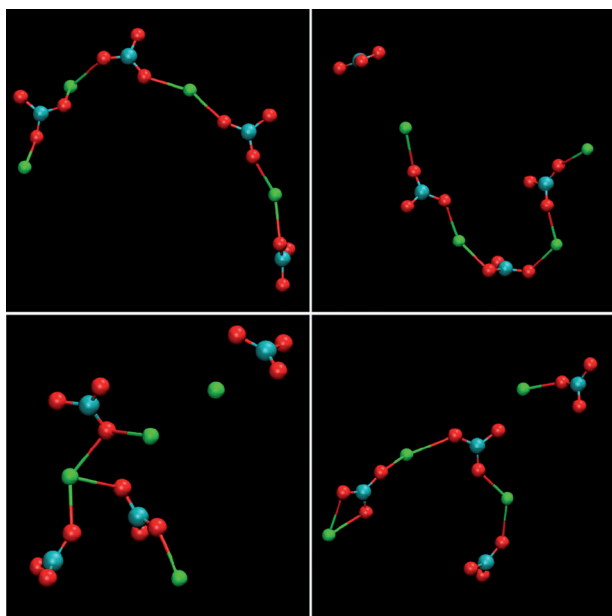


Abbildung 4. Unterschiedliche Strukturen eines Pränukleationsclusters aus vier CaCO_3 -Formeleinheiten. Die gezeigten Strukturen repräsentieren die Konfiguration von vier getrennten Clustern nach 1 ns Simulation unter Bedingungen, die dem eigentlichen Experiment entsprechen ($[\text{Ca}] = 0.4 \text{ mM}$, $[\text{HCO}_3^-] = 10 \text{ mM}$, pH 10); Ca grün, C blau, O rot; umgebende Wassermoleküle sind nicht gezeigt. Wiedergabe aus Lit. [82] mit Genehmigung. Copyright 2011 Macmillan Publishers.

wurden ähnliche Beispiele untersucht, etwa im Zusammenhang mit der Polyamorphie von Eis^[87] oder bei der Transformation von Carbonat in Kohlensäure,^[88] wo verschiedene Polyamorphe gefunden werden konnten. Oft wird angenommen, dass jede amorphe Phase ein spezielles kristallines Calciumcarbonatpolymorph liefert, jedoch ist dies nicht notwendigerweise der Fall, sondern hängt von den jeweiligen Nukleations- und Kristallisationsbedingungen ab. Eines der hauptsächlichen Probleme im Zusammenhang mit der Polyamorphie von Calciumcarbonat ist das Fehlen eines Strukturmodells, das diese Glaszustände beschreibt. Ein solches Modell würde es uns ermöglichen, das atomare Gefüge kristallographischer Strukturen mit Fernordnung oder verschiedener ungeordneter Strukturen zu erforschen und darüber hinaus zu verstehen, welche Rolle Wasser und/oder Proteine bei der Beeinflussung des Phasenüberganges von amorph zu kristallin spielen. Die Kenntnis eines Strukturmodells, das die unterschiedlichen amorphen Phasen beschreibt, würde also helfen, den Einfluss verschiedener Zusätze in biologischen Kristallisationsprozessen und die während der Phasenumwandlung auftretenden Wechselwirkungen zu verstehen. Diverse experimentelle Verfahren, die auch zur Charakterisierung kristallinen Calciumcarbonats verwendet wurden, können dazu dienen, die unterschiedlichen amorphen Zustände zu identifizieren, z. B. Infrarotspektroskopie, Röntgendiffraktometrie, erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) und Synchrotron-basierte Totalstreuungsmethoden. Allerdings konnten bislang nur indirekte Informationen über die atomaren Strukturen erhalten werden.^[72]

EXAFS-Untersuchungen an amorphem Calciumcarbonat haben Koordinationszahlen für die Calciumkationen ergeben, die niedriger als in den kristallinen Modifikationen sind (6 für Calcit und Vaterit, 9 für Aragonit).^[74] Mithilfe von Calcium-K-Kanten-EXAFS-Analyse in Kombination mit RMC-Simulationen wurden verschiedene Calciumverteilungen und auf der Basis von NMR- und IR-Spektroskopie unterschiedliche Wasserumgebungen in der Struktur des amorphen Calciumcarbonats gefunden.^[72] Allerdings wurden bislang keine eindeutigen Unterschiede in der atomaren Struktur der möglichen amorphen Phasen detektiert. In der Tat bleibt ungewiss, wie homogen die Zusammensetzung und damit die Struktur partiell hydratisierter ACCs tatsächlich sind.

Unter Berücksichtigung aller oben diskutierten Punkte können wir folgern, dass die Polyamorphie des Calciumcarbonats recht umfangreich ist (Abbildung 5). Zunächst gibt es wasserhaltige und wasserfreie ACCs, die in biogenen Proben beobachtet wurden und dort stabilisiertem bzw. kurzlebigen ACC entsprechen.^[30] Der Wassergehalt von ACC kann variieren, wobei überwiegend eine Stöchiometrie nahe $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet wird.^[26] Unter dem Gesichtspunkt der Polyamorphie entsprechen verschiedene amorphe Formen mit unterschiedlichem Wassergehalt Pseudopolymorphen (vgl. Pseudopolymorphie im Fall kristalliner Verbindungen). Eine erschöpfende Diskussion gestaltet sich

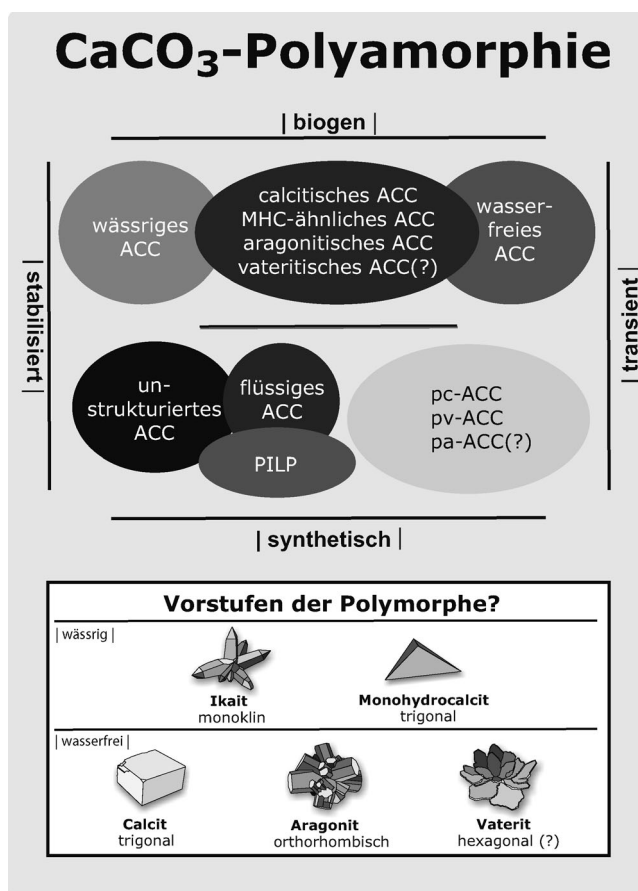


Abbildung 5. Polyamorphie und Polymorphie (Kasten) von Calciumcarbonat. Erläuterungen siehe Text.

jedoch schwierig, da sie von einem Verständnis der tatsächlichen strukturellen Rolle der Wassermoleküle abhängt (siehe Abschnitt 4). Zum Beispiel könnten in polyamorphem ACC Bereiche mit derselben Zusammensetzung auftreten, die durch andere Bereiche mit unterschiedlichem Wassergehalt voneinander getrennt sind. Die Dehydratation von wasserhaltigem ACC zu wasserfreiem ACC und die nachfolgende Kristallisation verlaufen exergonisch,^[61] zumindest im Fall relativ großer Partikel. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass kurzlebige biogene ACCs aus stabilisierten hydratisierten Vorstufen im Laufe biologisch herbeigeführter Kristallisation entstehen. Außer einem variierenden Wassergehalt können biogene ACCs auch unterschiedliche Nahordnungen aufweisen, die mit Calcit^[30,53,58] (calcitisches ACC), Aragonit^[30,44,46] (aragonitisches ACC) oder Monohydrocalcit^[65] (MHC-ähnliches ACC) verwandt sind. Biogenes vateritisches ACC konnte jedoch bis jetzt nicht mit Sicherheit gefunden werden (Abbildung 5). Das ACC in Ablagerungen des Brustpanzers von *Porcellio scaber* könnte mit Vaterit – oder aber Monohydrocalcit – verwandt sein, wenn man den mithilfe von EXAFS-Analyse bestimmten Sauerstoff-Calcium-Abstand innerhalb der ersten Koordinationsschale zugrunde legt; allerdings lassen IR-spektroskopische Daten auf eine Verwandtschaft mit Aragonit schließen.^[89] Im Zusammenhang mit vateritischem ACC ist außerdem wichtig zu bedenken, dass es nur wenige Beispiele von biogenem Vaterit gibt (siehe Abschnitt 2) und dass in den wenigen bekannten Fällen der Bildungsmechanismus nicht im Detail untersucht worden ist. Zukünftige Studien werden möglicherweise zur zweifelsfreien Identifikation einer Vaterit-ähnlichen ACC-Zwischenstufe führen. Unseren obigen Betrachtungen folgend könnten die unterschiedlich strukturierten biogenen ACCs entsprechend ihrer biologischen Funktion auch unterschiedliche Wassergehalte aufweisen, wenn sie also z.B. in hydratisierter Form als Calciumcarbonat-Speicher fungieren oder als wasserfreie ACCs nur transient auftreten und in der Folge kristallisieren.

Es ist unklar, inwiefern vom Blickpunkt der Polyamorphie aus gesehen die „vorstrukturierten“ biogenen ACCs mit den synthetischen protostrukturierten ACCs in Beziehung stehen (proto-Calcit-ACC, proto-Vaterit-ACC^[68] und möglicherweise proto-Aragonit-ACC (pa-ACC), das ohne die Hilfe von Additiven bis jetzt noch nicht erhalten werden konnte (Abbildung 5)). Auf der einen Seite mag der Ursprung unterschiedlicher Nahordnungen im biogenen Fall ebenfalls auf Pränukleationscluster und DOLLOP zurückzuführen sein, wie in den Abschnitten 3 und 4 ausgeführt. Auf der anderen Seite haben EXAFS-Strukturuntersuchungen gezeigt, dass biogene ACCs Koordinationszahlen aufweisen können, die mit denen kristalliner Spezies übereinstimmen.^[90] Diese Befunde sind nur schwer mit den niedrigen Koordinationszahlen zu vereinbaren, die in den synthetischen protostrukturierten ACCs gefunden wurden ($N=2$).^[68] Ähnlich niedrige Koordinationszahlen können zwar auch in biogenen ACCs gefunden werden,^[65] jedoch mag diese Beobachtung mit der recht hohen Unsicherheit von Koordinationszahlen zusammenhängen, die auf der Basis von EXAFS-Untersuchungen bestimmt wurden.^[91] Calcium-Sauerstoff-Abstände, die mithilfe von EXAFS-Analysen erhalten werden, können ebenso

als diagnostisches Kriterium zur Unterscheidung amorpher Strukturen dienen, da sie sich mit dieser Methode wesentlich genauer bestimmen lassen als die Koordinationszahlen. Allerdings sind in diesem Fall zusätzliche experimentelle Charakterisierungen erforderlich. Unterschiedliche Methoden können widersprüchliche Anhaltspunkte liefern, wie im Fall der ACC-Ablagerungen im Brustpanzer von *Porcellio scaber*.^[89] Grund hierfür ist, dass die Strukturunterschiede nur geringe Effekte auf die analytischen Befunde haben können, die innerhalb des experimentellen Fehlers liegen. Diese Beobachtung unterstreicht, dass verschiedene Methoden zur Strukturcharakterisierung von ACC kombiniert werden sollten. Eine alternative Erklärung der unterschiedlichen Koordinationszahlen könnte sein, dass Bio(makro)moleküle, die in den biogenen ACC-Phasen enthalten sind, amorphe Zustände stabilisieren, die schon viel näher am kristallinen Zustand sind, aber aus weniger geordneten protostrukturierten ACCs mit niedrigen Koordinationszahlen hervorgegangen sind. Dies könnte auch bei den ACCs der Fall sein, die in vitro mithilfe von Additiven synthetisiert wurden und unterschiedliche Strukturen aufweisen.^[69]

ACCs, die Zusätze enthalten und nicht mit kristallinen Modifikationen verwandt sind, können in vitro erhalten werden. Besonders interessant sind so genannte Polymer-induzierte flüssige Vorstufen (polymer-induced liquid precursors, PILPs)^[26,92] und flüssiges ACC,^[93] das auch in Abwesenheit von Additiven stabilisiert werden kann, wenn der Kontakt mit extrinsischen Oberflächen (und damit heterogene Nukleation) durch freies Schweben in Tröpfchen verringert wird.^[94] Diese Phasen unterscheiden sich von den ACCs, die wir bis jetzt besprochen haben, da es sich um flüssige und nicht um feste Formen von Calciumcarbonat handelt – die gar Mikrometer große Tröpfchen bilden können. Tiefergehende Strukturdetails dieser Phasen bleiben unklar, Wolf et al.^[93,94] folgern allerdings, dass geringe Mengen bestimmter Polymere diese flüssigen Zwischenformen stabilisieren und nicht „induzieren“ und sich diese Spezies zuerst über eine Flüssig/flüssig-Phasentrennung bilden. Diese Phasen sind daher offensichtlich Vorstufen der weiter oben diskutierten festen ACCs und können strenggenommen nicht als Polyamorphe von Calciumcarbonat betrachtet werden. Neuere Befunde weisen darauf hin, dass neutrale pH-Werte, bei denen Hydrogencarbonat-Ionen das Carbonatpuffergleichgewicht dominieren, entscheidend dafür sind, dass diese flüssigen Formen von Calciumcarbonat in Abwesenheit von Polymeren beobachtet werden können.^[95]

Zu guter Letzt können bei hoher Übersättigung additivfreie ACCs erhalten werden, die mit keinem kristallinen Polymorph verwandt sind (in Abbildung 5 als „unstrukturiert“ bezeichnet)^[70–75] und die auch in Abwesenheit von Additiven stabilisiert sein können. Hier mag man spekulieren, dass ein hohes Maß an struktureller Unordnung dieser metastabilen Phase dazu führt, dass sie in intrinsischer Weise kinetisch gegen eine Kristallisation stabilisiert ist.

Eine andere offene Frage im Zusammenhang mit ACC und Carbonatkristallisation betrifft den Einfluss von Mg^{2+} -Kationen auf die Bildung von Calciumcarbonat und Dolomitmineralien. Natürliches Dolomit (Calciummagnesiumcarbonat) wurde bei tiefen Temperaturen gebildet, aber es ist

bislang nicht gelungen, es auch im Labor bei tiefen Temperaturen herzustellen. Dove et al. schlugen vor, dass alternative Wege der Kristallisation über amorphe Zwischenstufen das Auftreten von Dolomit erklären könnten,^[96,97] wobei allerdings der genaue Mechanismus der Bildung von Dolomitablagerungen immer noch ein Rätsel ist; unter Berücksichtigung aller oben genannten Punkte mag man spekulieren, dass Dolomit aus Biomineralien hervorgegangen ist. Das amorphe Calciummagnesiumcarbonat kann mithilfe anorganischer oder organischer Zusätze stabilisiert werden, die wiederum die Entstehung verschiedener Polyamorphe modulieren können. Die Gegenwart von Mg^{2+} kann Milieus mit hohem Wassergehalt oder mit Kationen niedriger Koordinationszahl begünstigen^[72] und so atomare Anordnungen stabilisieren, die als amorphe Phasen betrachtet werden können. Die Aufklärung der Rolle amorpher Carbonate bei der Dolomitbildung könnte vorausgegangene Interpretationen des Ursprunges vieler Dolomitminerale verändern.^[98] Es ist bekannt, dass die Gegenwart von Mg^{2+} die Bildung von Aragonit induzieren kann, wobei das Mg^{2+} -Kation nicht im Kristallgitter eingebaut wird. Wahrscheinlich begünstigt die Gegenwart von Mg^{2+} die Entstehung einer proto-Aragonit-ACC-Phase.^[69] Auch die Gegenwart organischer Moleküle bei Biomineralisationsprozessen muss berücksichtigt werden; diese organischen Zusätze können Carboxylatgruppen enthalten, die das biogene ACC in bestimmter Weise veranlassen können, eine spezifische amorphe Nahordnung zu bilden (siehe oben). Die organische Materie mit Carboxylatgruppen kann ebenso das Ordnen der Ionen in ACC unterstützen, sodass zielgerichtet ein bestimmtes kristallines Polymorph entstehen kann. Dieser Effekt kann mit Mg^{2+} -Kationen kombiniert werden, was mit einer Veränderung der amorphen Vorstufenphasen und letztlich der daraus gebildeten kristallinen Modifikation einhergehen kann.

Von Polyamorphie wurde auch im Fall von Titandioxid berichtet, als nanopartikulärer Anatas^[99,100] oder TiO_2 -B-Nanobänder^[101] unter Druck in amorphe Formen umgewandelt wurden. Die Natur der Polyamorphie ist in diesem Fall alles andere als klar, doch scheint es offensichtlich, dass hier eine kritische Dimension im Nanometerbereich für das Auftreten des Phänomens ausschlaggebend ist. Da vorgeschlagen wurde, dass sich größere Calciumcarbonatpartikel über die Agglomeration von ACC-Nanopartikeln bilden, bleibt eine andere offene Frage, und zwar inwiefern Nanometerdimensionen wichtig im Zusammenhang mit der Polyamorphie im Allgemeinen sein können.

Vielleicht ist es nicht sonderlich überraschend, dass die Bestimmung von Strukturmodellen für polyamorphes Calciumcarbonat schwierig ist, wenn sogar die Struktur der kristallinen (Abbildung 5, Kasten), aber ungeordneten Phase Vaterit noch immer diskutiert wird. Als gesichert gilt, dass Vaterit im Durchschnitt eine hexagonale Symmetrie aufweist, allerdings wird gerade die Anordnung der Carbonatgruppen in der Struktur diskutiert. Während oft davon ausgegangen wird, dass die Unordnung der Carbonat-Ionen auf Rotationen um die kristallographische *c*-Achse der hexagonalen Elementarzelle zurückzuführen ist, zeigen neuere Ab-initio-Rechnungen,^[102] dass die meisten Strukturmodelle dynamisch instabil sind und dass die Carbonat-Ionen auch subtile Ro-

tationen ausführen können, die in der kristallographischen *ab*-Ebene liegen. Dies zeigt, dass es sogar für Vaterit Mechanismen für Unordnung auf zwei unterschiedlichen Längenskalen gibt, was die Hypothese stützt, die letztlich Polyamorphiemodellen zugrunde liegt. Tatsächlich könnten sich im Fall von ACC eher mehrere Minima in mehreren Becken der Potentialhyperfläche auf einer ausgedehnten Längenskala finden als ein einfaches Doppelpotential; denn bei ACC ist die Unordnung nicht auf die Carbonationen beschränkt, sondern ist zusätzlich mit der Unordnung der Calciumionen und Wassermoleküle vermischt, was zur möglichen Existenz von mehreren charakteristischen Längenskalen in diesem Material führt.

Wir hoffen, dass dieser Aufsatz dazu beiträgt, Arbeiten auf dem Gebiet von biogenem und synthetischem polyamorphem ACC näher zusammenzubringen, in der Hoffnung, dass ein zukünftiger Aufsatz eine Skizze analog zu Abbildung 1 für Calciumcarbonat zu zeigen vermag. Die Betrachtung der Polyamorphie von Calciumcarbonat aus unterschiedlichen Blickwinkeln wird dazu beitragen, Strukturen jenseits der Kristallform an einer Schnittstelle von Kristallographie, Materialwissenschaft und Biologie besser zu verstehen.^[103]

J.H.E.C., A.G.C. und C.I.S.D. danken für finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte CGL2010-20748-CO2-01 und FIS2010-22322-CO2-02 des spanischen Ministerio de Ciencia e Innovación, und J.H.E.C., A.G.C., D.G. und C.I.S.D. danken der europäischen COST-Aktion TD0903. J.D.G. dankt dem Australian Research Council für ein Professorial Fellowship und dem Discovery Program für finanzielle Unterstützung. D.G. dankt Helmut Cölfen für seine Unterstützung und Matthias Kellermeier für das hilfreiche Kommentieren der deutschen Übersetzung.

Eingegangen am 23. April 2012,

veränderte Fassung am 8. Juni 2012

Online veröffentlicht am 4. November 2012

- [1] P. H. Poole, T. Grande, F. Sciortino, H. E. Stanley, C. A. Angell, *Comp. Mater. Sci.* **1995**, *4*, 373–382.
- [2] P. F. McMillan, M. Wilson, M. C. Wilding, D. Daisenberger, M. Mezouar, G. Neville Greaves, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 415101.
- [3] T. Loerting, V. V. Brazhkin, T. Morishita, *Adv. Chem. Phys.* **2009**, *143*, 29–82.
- [4] M. C. Wilding, M. Wilson, P. F. McMillan, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 964–986.
- [5] L. S. Palatnik, Y. A. Bykovskii, P. A. Panchekha, A. G. Dudoladov, V. I. Verchenko, S. V. Marun'ko, *Sov. Phys. Dokl.* **1980**, *25*, 770–772.
- [6] L. S. Palatnik, Y. A. Bykovskii, P. A. Panchekha, A. G. Dudoladov, V. I. Verchenko, S. V. Marun'ko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, *254*, 632–635.
- [7] T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escribano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, et al., *Rev. Mod. Phys.* **2012**, *84*, 885–944.
- [8] O. Mishima, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2010**, *86*, 165–175.
- [9] T. Loerting, N. Giovambattista, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, R919–R977.

- [10] S. K. Deb, M. Wilding, M. Somayazulu, P. F. McMillan, *Nature* **2001**, *414*, 528–530.
- [11] H. W. Sheng, H. Z. Liu, Y. Q. Cheng, J. Wen, P. L. Lee, W. K. Luo, S. D. Shastri, E. Ma, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 192–197.
- [12] A. N. Aleksandrovskii, A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii, A. S. Bakai, D. Cassidy, G. E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, *Low Temp. Phys.* **2005**, *31*, 429–444.
- [13] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, K.-I. Funakoshi, *Nature* **2000**, *403*, 170–173.
- [14] R. Kurita, H. Tanaka, *Science* **2004**, *306*, 845–848.
- [15] P. G. Debenedetti, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, R1669–R1726.
- [16] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, *Nature* **1992**, *360*, 324–328.
- [17] O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5910.
- [18] E. Whalley, D. D. Klug, Y. P. Handa, *Nature* **1989**, *342*, 782–783.
- [19] R. J. Nemes, J. S. Loveday, T. Strässle, C. L. Bull, M. Guthrie, G. Hamel, S. Klotz, *Nat. Phys.* **2006**, *2*, 414–418.
- [20] O. Mishima, H. E. Stanley, *Nature* **1998**, *392*, 164–168.
- [21] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, H. E. Stanley, *Nature* **2001**, *409*, 692–695.
- [22] Z. Yan, S. V. Buldyrev, N. Giovambattista, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 130604.
- [23] P. Vilaseca, G. Franzese, *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 419–426.
- [24] K. M. Towe, H. A. Lowenstam, *J. Ultrastruct. Res.* **1967**, *17*, 1–13.
- [25] S. Weiner, J. Mahamid, Y. Politi, Y. Ma, L. Addadi, *Front. Mater. Sci. Chin.* **2009**, *3*, 104–108.
- [26] L. B. Gower, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4551–4627.
- [27] P. U. P. A. Gilbert, F. H. Wilt, *Molecular Biomineralization: Aquatic Organisms Forming Extraordinary Materials* (Hrsg.: W. E. G. Müller), Springer, New York, **2011**, S. 199–223.
- [28] Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **2004**, *306*, 1161–1164.
- [29] A. Baronnet, J. P. Cuif, Y. Dauphin, B. Farre, J. Nouet, *Mineral. Mag.* **2008**, *72*, 617–626.
- [30] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 959–970.
- [31] H. Setoguchi, M. Okazaki, S. Suga, *Origin, Evolution, and Modern Aspects of Biomineralization in Plants and Animals* (Hrsg.: R. E. Crick), Plenum, New York, **1989**, S. 409–418.
- [32] J. Aizenberg, G. Lambert, L. Addadi, S. Weiner, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 222–226.
- [33] J. Aizenberg, S. Weiner, L. Addadi, *Connect. Tissue Res.* **2003**, *44*, 20–25.
- [34] I. Sethmann, R. Hinrichs, G. Wörheide, A. Putnis, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 88–96.
- [35] J. Aizenberg, G. Lambert, S. Weiner, L. Addadi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 32–39.
- [36] M. J. I. Briones, E. López, J. Méndez, J. B. Rodríguez, L. Gago-Duport, *Mineral. Mag.* **2008**, *72*, 227–231.
- [37] L. Gago-Duport, M. J. I. Briones, J. B. Rodríguez, B. Covelo, *J. Struct. Biol.* **2008**, *162*, 422–435.
- [38] M. R. Lee, M. E. Hodson, G. N. Langworthy, *Mineral. Mag.* **2008**, *72*, 257–261.
- [39] A. Ziegler, *J. Struct. Biol.* **1994**, *112*, 110–116.
- [40] S. Raz, O. Testeniere, A. Hecker, S. Weiner, G. Luquet, *Biol. Bull.* **2002**, *203*, 269–274.
- [41] R. Dillaman, S. Hequembourg, M. Gay, *J. Morphol.* **2005**, *263*, 356–374.
- [42] A. Ziegler, H. Fabritius, M. Hagedorn, *Micron* **2005**, *36*, 137–153.
- [43] A. Akiva-Tal, S. Kababya, Y. S. Balazs, L. Glazer, A. Berman, A. Sagi, A. Schmidt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 14763–14768.
- [44] B. Hasse, H. Ehrenberg, J. C. Marxen, W. Becker, M. Epple, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3679–3685.
- [45] I. M. Weiss, N. Tuross, L. Addadi, S. Weiner, *J. Exp. Zool.* **2002**, *293*, 478–491.
- [46] J. C. Marxen, W. Becker, D. Finke, B. Hasse, M. Epple, *J. Mollus. Stud.* **2003**, *69*, 113–121.
- [47] N. Nassif, N. Pinna, N. Gehrke, M. Antonietti, C. Jäger, H. Cölfen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 12653–12655.
- [48] D. E. Jacob, A. L. Soldati, R. Wirth, J. Huth, U. Wehrmeister, W. Hofmeister, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72*, 5401–5415.
- [49] D. E. Jacob, R. Wirth, A. L. Soldati, U. Wehrmeister, A. Schreiber, *J. Struct. Biol.* **2011**, *173*, 241–249.
- [50] E. Beniash, L. Addadi, S. Weiner, *J. Struct. Biol.* **1999**, *125*, 50–62.
- [51] E. Beniash, J. Aizenberg, L. Addadi, S. Weiner, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1997**, *264*, 461–465.
- [52] F. H. Wilt, *Zool. Sci.* **2002**, *19*, 253–261.
- [53] S. Raz, P. C. Hamilton, F. H. Wilt, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 480–486.
- [54] Y. R. Ma, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2693–2700.
- [55] Y. Politi, R. A. Metzler, M. Abrecht, B. Gilbert, F. H. Wilt, I. Sagi, L. Addadi, S. Weiner, P. U. P. A. Gilbert, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 17362–17366.
- [56] C. E. Killian, R. A. Metzler, Y. U. T. Gong, I. C. Olson, J. Aizenberg, Y. Politi, F. H. Wilt, A. Scholl, A. Young, A. Doran, M. Kunz, N. Tamura, S. N. Coppersmith, P. U. P. A. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18404–18409.
- [57] J. Seto, Y. R. Ma, S. A. Davis, F. C. Meldrum, A. Gourrier, Y.-Y. Kim, U. Schilde, M. Sztucki, M. Burghammer, S. Maltsev, C. Jäger, H. Cölfen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 3699–3704.
- [58] Y. Politi, Y. Levi-Kalishman, S. Raz, F. Wilt, L. Addadi, S. Weiner, I. Sagi, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1289–1298.
- [59] A. Sato, S. Nagasaka, K. Furihata, S. Nagata, I. Arai, K. Saruwatari, T. Kogure, S. Sakuda, H. Nagasawa, *Nat. Chem. Biol.* **2011**, *7*, 197–199.
- [60] M. Kudo, J. Kameda, K. Saruwatari, N. Ozaki, K. Okano, H. Nagasawa, T. Kogure, *J. Struct. Biol.* **2010**, *169*, 1–5.
- [61] A. V. Radha, T. Z. Forbes, C. E. Killian, P. U. P. A. Gilbert, A. Navrotsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 16438–16443.
- [62] F. Nudelman, H. H. Chen, H. A. Goldberg, S. Weiner, L. Addadi, *Faraday Discuss.* **2007**, *136*, 9–25.
- [63] S. Weiner, L. Addadi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2011**, *41*, 21–40.
- [64] B. P. Pichon, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, N. A. J. M. Sommerdijk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4034–4040.
- [65] Y. Levi-Kalishman, S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, I. Sagi, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 43–48.
- [66] A. M. Belcher, X. H. Wu, R. J. Christensen, P. K. Hansma, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Nature* **1996**, *381*, 56–58.
- [67] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **1996**, *271*, 67–69.
- [68] 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, et al., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9073–9075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8889–8891.
- [69] R. S. K. Lam, J. M. Charnock, A. Lennie, F. C. Meldrum, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 1226–1236.
- [70] J. Bolze, B. Peng, N. Dingenouts, P. Panine, T. Narayanan, M. Ballauff, *Langmuir* **2002**, *18*, 8364–8369.
- [71] J. R. Clarkson, T. J. Price, C. J. Adams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 243–249.
- [72] A. L. Goodwin, F. M. Michel, B. L. Phillips, D. A. Keen, M. T. Dove, R. J. Reeder, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3197–3205.
- [73] Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fujii, M. Takahashi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 843–847.

- [74] 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.
- [75] H. Nebel, M. Neumann, C. Mayer, M. Epple, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7874–7879.
- [76] C. Günther, A. Becker, G. Wolf, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2830–2835.
- [77] D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, *Science* **2008**, *322*, 1819–1822.
- [78] E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Science* **2009**, *323*, 1455–1458.
- [79] A. Dey, P. H. H. Bomans, F. A. Müller, J. Will, P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 1010–1014.
- [80] M. Kellermeier, D. Gebauer, E. Melero-García, M. Drechsler, Y. Talmon, L. Kienle, H. Cölfen, J. M. García-Ruiz, W. Kunz, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4301–4311.
- [81] D. Gebauer, H. Cölfen, *Nano Today* **2011**, *6*, 564–584.
- [82] R. Demichelis, P. Raiteri, J. D. Gale, D. Quigley, D. Gebauer, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 590.
- [83] D. Gebauer, H. Cölfen, A. Verch, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 435–439.
- [84] J. W. Singer, A. Ö. Yazaydin, R. J. Kirkpatrick, G. M. Bowers, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1828–1836.
- [85] D. Quigley, P. M. Rodger, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 221101.
- [86] P. Raiteri, J. D. Gale, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17623–17634.
- [87] T. Loerting, K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, C. Mitterdorfer, P. H. Handle, C. G. Salzmann, E. Mayer, J. L. Finney, D. T. Bowron, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8783–8794.
- [88] K. Winkel, W. Hage, T. Loerting, S. L. Price, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13863–13871.
- [89] A. Becker, U. Bismayer, M. Epple, H. Fabritius, B. Hasse, J. Shi, A. Ziegler, *Dalton Trans.* **2003**, 551–555.
- [90] Y. Levi-Kalishman, S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, I. Sagi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3977–3982.
- [91] M. Epple, M. Panthöfer, R. Walther, H. J. Deiseroth, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 445–453.
- [92] L. B. Gower, D. J. Odom, *J. Cryst. Growth* **2000**, *210*, 719–734.
- [93] S. E. Wolf, J. Leiterer, V. Pipich, R. Barrea, F. Emmerling, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12642–12649.
- [94] S. E. Wolf, L. Müller, R. Barrea, C. J. Kampf, J. Leiterer, U. Panne, T. Hoffmann, F. Emmerling, W. Tremel, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1158–1165.
- [95] M. A. Bewernitz, D. Gebauer, H. Cölfen, L. B. Gower, *Faraday Discuss.* **2012**, DOI: 10.1039/C2FD20080E.
- [96] D. Wang, A. F. Wallace, J. J. De Yoreo, P. M. Dove, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 21511–21516.
- [97] D. Wang, L. M. Hamm, A. J. Giuffrè, T. Echigo, J. D. Rimstidt, J. J. DeYoreo, J. Grotzinger, P. M. Dove, *Faraday Discuss.* **2012**, DOI: 10.1039/c2fd20077e.
- [98] S. E. Kaczmarek, D. F. Sibley, *J. Sediment. Res.* **2007**, *77*, 424–432.
- [99] A.-M. Flank, P. Lagarde, J.-P. Itié, A. Polian, G. Hearne, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 224112.
- [100] D. Machon, M. Daniel, V. Pischedda, S. Daniele, P. Bouvier, S. LeFloch, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 140102.
- [101] Q. J. Li, B. B. Liu, L. Wang, D. M. Li, R. Liu, B. Zou, T. Cui, G. T. Zou, Y. Meng, H.-K. Mao, Z. X. Liu, J. Liu, J. X. Li, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 309–314.
- [102] R. Demichelis, P. Raiteri, J. D. Gale, R. Dovesi, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 44–47.
- [103] J. H. E. Cartwright, A. L. Mackay, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2012**, *370*, 2807–2822.