

Selektive Kontrolle der Bildung von Calciumsulfat-Polymorphen bei Raumtemperatur**

Ulrich Tritschler, Alexander E. S. Van Driessche, Andreas Kempfer, Matthias Kellermeier* und Helmut Cölfen*

Abstract: Calciumsulfat ist ein in der Natur weit verbreitetes und technologisch wichtiges Mineral mit breitem Anwendungsspektrum. Allerdings stellte die Kontrolle der CaSO_4 -Polymorphie und damit der Materialeigenschaften nach wie vor eine beträchtliche Herausforderung dar, und bis jetzt gibt es keine universelle Methode für die selektive Herstellung der verschiedenen hydratisierten und wasserfreien Formen unter milden Bedingungen. Hier berichten wir über die erste erfolgreiche Synthese von reinem Anhydrit aus einer Lösung bei Raumtemperatur. Erreicht wurde dies durch Ausfällen von Calciumsulfat in alkoholischen Medien mit niedrigen Wassergehalten. Durch Variieren der Wassermenge gelang es uns außerdem, zwischen einzelnen Polymorphen zu schalten und das Ergebnis der Reaktion fein abzustimmen, um entweder eine gewünschte CaSO_4 -Phase in reiner Form oder binäre Mischungen mit festgelegten Zusammensetzungen herzustellen. Das Konzept bietet die volle Kontrolle über die Auswahl der Phasen in der CaSO_4 -Mineralisation und könnte die gezielte Herstellung entsprechender Materialien für diverse Anwendungsbereiche ermöglichen.

Eine Vielzahl von natürlichen und synthetischen Mineralien kann in mehreren strukturellen Formen auftreten.^[1] Diese so genannten Polymorphe haben die gleiche chemische Zusammensetzung, unterscheiden sich jedoch bezüglich ihrer (Kristall-)Modifikation und ihrer makroskopischen Erscheinung. Eine gezielte Kontrolle über die Polymorphie gehört nach wie vor zu den zentralen Zielsetzungen in den Materi-

alwissenschaften, da die Eigenschaften von Festkörpern eng mit der zugrundeliegenden Struktur zusammenhängen. Die Natur meistert diese Herausforderung in beeindruckender Weise, indem sie die für die jeweiligen Anforderungen besten Polymorphe selektiv auswählt und diese sogar in kleinem Maßstab und unter sehr ähnlichen chemischen Bedingungen voneinander differenzieren kann.^[2] Im Labor ist eine solch ausgefeilte Kontrolle, wenn überhaupt, nur schwerlich zu realisieren, obwohl in manchen Fällen mittlerweile ein gezieltes Schalten zwischen bestimmten Kristallmodifikationen innerhalb eines gegebenen Systems erreicht werden konnte.^[3] In der Regel müssen jedoch mehr oder weniger aufwendige Maßnahmen ergriffen werden, um bestimmte Polymorphe in reinem Zustand zu erhalten (z. B. durch sorgfältiges Einstellen von Prozessbedingungen^[4] oder durch den Einsatz spezieller Additive^[5,6]). Daher zählt die kontrollierte Auswahl gewünschter polymorpher Phasen noch immer zu den größten Herausforderungen in vielen Anwendungsbereichen.^[7]

Calciumsulfat ist ein weithin bekanntes Beispiel für ein Mineralsystem, das relativ viele polymorphe Formen aufweist.^[8–10] Bei Raumtemperatur und unter Normaldruck ist das Dihydrat (Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) die thermodynamisch stabile Modifikation. Gips ist das mengenmäßig häufigste Sulfatmineral auf der Erdoberfläche^[11] und dient in großem Maßstab als Rohmaterial für die Bauindustrie.^[12] Bassanit, das Hemihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), ist eine metastabile Form und daher in der Natur weitaus seltener.^[13] Nichtsdestotrotz findet es breite Anwendung als Baustoff („gebrannter Gips“).^[14] Anhydrit, das wasserfreie Calciumsulfat, ist die dritte kristalline Modifikation und ersetzt Gips bei Temperaturen oberhalb etwa 50°C als stabile Phase.^[8,15] Es kommt in evaporitischen^[16] sowie in niedertemperierte hydrothermalen Lagerstätten^[17] vor und wird häufig als Binder für Zemente und Klebstoffe eingesetzt.^[18] Trotz des breiten Vorkommens in der Natur und der erwiesenen Stabilität im Phasendiagramm bei höheren Temperaturen bildet sich Anhydrit jedoch nicht spontan bei der Fällung von Calciumsulfat unter ca. 120°C. Dies ist hauptsächlich auf kinetische Inhibition zurückzuführen.^[8,19]

Hier stellen wir eine einfach durchzuführende, lösungsbasierte Methode vor, die die Herstellung von phasenreinem Anhydrit bei Raumtemperatur ermöglicht. In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben wir berichtet, dass einheitliche Bassanit-Nanopartikel durch Quenching von wässriger CaSO_4 -Lösung in einen Überschuss an organischem Lösungsmittel, wie beispielsweise Ethanol, erhalten werden können.^[20] Weiterhin wurde gezeigt, dass die polymorphe Zusammensetzung des Produkts im Wesentlichen durch den Anteil von Wasser im Lösungsmittelgemisch bestimmt wird:

[*] U. Tritschler, Prof. Dr. H. Cölfen
Physikalische Chemie, Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, 78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: helmut.coelfen@uni-konstanz.de

Dr. M. Kellermeier
Materialphysik, BASF SE, GMC/O-G201
67056 Ludwigshafen (Deutschland)
E-Mail: matthias.kellermeier@bASF.com

Dr. A. E. S. Van Driessche
Structural Biology Brussels, Free University of Brussels
Pleinlaan 4, 1050 Elsene (Belgien)

Dr. A. Kempfer
BASF SE, GMV/N-J550
67056 Ludwigshafen (Deutschland)

[**] Die Autoren danken Elena Rosseeva für die Auswertung von Elektronenbeugungsdaten und Christian Debus für seine Hilfe bei einigen Experimenten. Teile dieser Arbeit wurden durch die DFG (Projekt SPP1420, U.T. und H.C.) und die BASF SE (M.K. und A.K.) finanziell unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409651> zu finden.

Reines Bassanit bildete sich unterhalb eines kritischen Wassergehalts von 33 Gew.-%, wohingegen zunehmende Mengen an Gips (und letztlich ausschließlich Gips) mit steigendem Wassergehalt beobachtet wurden. Dieses Verhalten lässt sich auf die beschränkte Verfügbarkeit von Wasser im Medium zurückführen, wodurch bevorzugt die weniger hydratisierte und unter den gegebenen Bedingungen eigentlich metastabile Phase gebildet wird. Hier haben wir dieses Verfahren optimiert und durch weitere Verringerung des Wassergehalts schließlich reines Anhydrit hergestellt. Dadurch ist es uns gelungen, die Polymorphie von CaSO_4 bei Raumtemperatur vollständig zu kontrollieren und zwischen allen drei kristallinen Phasen auf einfache Weise zu schalten, indem die Wasserkonzentration während der Synthese in organischem Lösungsmittel entsprechend angepasst wird.

Um über den beschriebenen Ansatz tatsächlich reines Anhydrit herzustellen, musste das für die Synthese von Bassanit entwickelte Konzept^[20] an einigen Stellen modifiziert werden. Zum einen wurden die Reagentien (d.h. Ca^{2+} und SO_4^{2-}) nicht vor dem Quenching in Ethanol in Wasser gemischt, sondern direkt im organischen Medium vereinigt. Bei Zugabe einer konzentrierten wässrigen Na_2SO_4 -Lösung zu Ethanol, welches gelöstes CaCl_2 enthielt (siehe Abschnitt S1 in den Hintergrundinformationen), kam es jedoch zu sofortigem Ausfallen von kristallinem Natriumsulfat aufgrund dessen geringer Löslichkeit in Alkohol (wobei sich ungewöhnliche sphärische Überstrukturen ergaben, wie in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen gezeigt ist). Daher wurde in einem zweitem Schritt Na_2SO_4 als Sulfatquelle durch Schwefelsäure ersetzt; dies führte zwar zur Kristallisation von Bassanit-Partikeln mit interessanten faserartigen Morphologien (Abbildung S2), allerdings konnte kein Anhydrit isoliert werden. Die dritte und entscheidende Modifikation war die Verwendung von wasserfreiem Methanol als Lösungsmittel anstelle von (technischem) Ethanol. Auf diese Weise konnte der effektive Wassergehalt im Medium auf unter 0.1 Gew.-% verringert werden, was schließlich die spontane Bildung von Anhydrit ermöglichte.

In einem typischen Experiment wurde CaCl_2 (10 mmol) in absolutem Methanol (50 mL) gelöst und eine äquimolare Menge an H_2SO_4 (mit einem angenommenen Wassergehalt von 5 Vol.-%) zugegeben; die Menge an Wasser im finalen Gemisch betrug somit ungefähr 1.6 mmol (0.07 Gew.-%), d.h., es wurde ein sechsfacher Überschuss an CaSO_4 gegenüber H_2O innerhalb des Reaktionsvolumens eingestellt. Nach Zugabe von H_2SO_4 trübe sich die zuvor klare Lösung augenblicklich, was auf eine schnelle Bildung von Calciumsulfat-Partikeln hindeutet, die in der erhaltenen viskosen Suspension dispergiert blieben. Das Produkt wurde durch Zentrifugation isoliert, gewaschen und getrocknet und anschließend mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Abbildung 1), Infrarotspektroskopie (IR, Abbildung 2) und Röntgendiffraktometrie (XRD, Abbildung 3) charakterisiert.

Die TEM-Bilder zeigen, dass der Niederschlag aus 10–20 nm großen sphärischen oder länglichen Primärpartikeln besteht, die aggregiert vorliegen und teilweise zu größeren, wenig definierten Strukturen verschmolzen sind (Abbildung 1a). Elektronenbeugungsdaten deuten darauf hin, dass es sich bei diesen Agglomeraten um kristallines Anhydrit

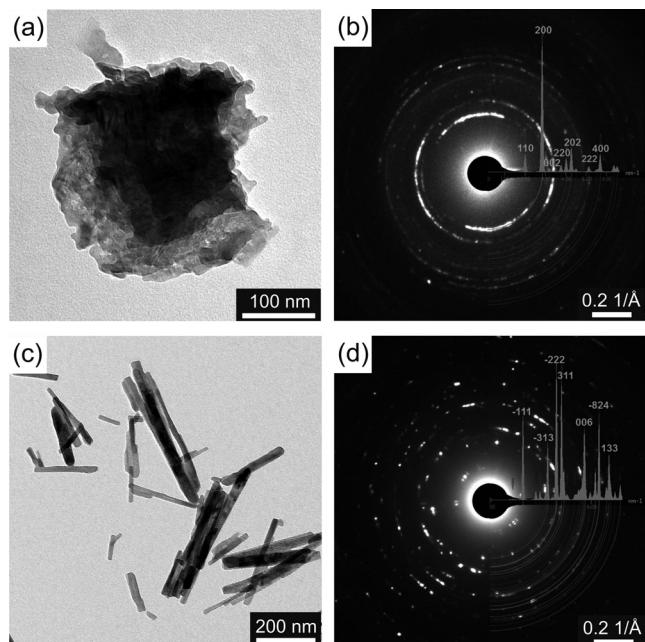


Abbildung 1. TEM-Bilder (links) und Elektronenbeugungsmuster (rechts) von Partikeln, die sich bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu methanolischen Calciumchlorid-Lösungen unter Verwendung von a,b) wasserfreiem Methanol (mit einem Wassergehalt von ca. 0.07 Gew.-% und einem molaren $\text{CaSO}_4:\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1:0.16) und c,d) Methanol mit einem Gesamtwassergehalt von 4.14 Gew.-% ($\text{CaSO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:10$) gebildet haben. Fällung in reinem Methanol führt zu Aggregaten, die aus sphärischen Nanopartikeln aufgebaut sind (a) und aus reinem Anhydrit bestehen (b). In Anwesenheit von höheren Mengen an Wasser werden stäbchenförmige Partikel erhalten (c), die aus Bassanit bestehen (d).

handelt (Abbildung 1b). In manchen Fällen wurden Reflexe beobachtet, die Calciumoxid zugeordnet werden können (siehe Abbildung S3). Dies ist vermutlich auf eine schnelle Umwandlung des Anhydrits in CaO unter dem Einfluss des Elektronenstrahls zurückzuführen. Die aufgenommenen IR-Spektren bestätigen die Bildung von Anhydrit durch die charakteristische Bande (und Feinstruktur) der antisymmetrischen ν_4 -Streckschwingung des Sulfations (Abbildung 2): Anhydrit weist hierbei drei definierte Banden bei 594, 617 und 673 cm^{-1} auf, wohingegen aufgrund der höheren Symmetrie nur zwei Banden bei unterschiedlichen Wellenzahlen im Fall von Bassanit (601 und 659 cm^{-1} , siehe Abbildung 2b) und Gips (594 und 667 cm^{-1} , siehe Abbildung S4) auftreten.^[6,21]

Diese Schlussfolgerung wird weiterhin durch das Fehlen definierter Wasserbanden bei ca. 1600 und 3500 cm^{-1} gestützt, die für Bassanit und Gips zu erwarten sind (siehe Abbildung S4).

Die Bildung von phasenreinem Anhydrit wurde auch mittels Röntgenbeugung nachgewiesen (Abbildung 3a); hier konnten alle in den Diffraktogrammen auftretenden Reflexe eindeutig kristallinem Anhydrit zugeordnet werden, wobei keinerlei Anzeichen für Bassanit oder Gips gefunden wurden. Nach unserem Kenntnisstand stellt dies die erste erfolgreiche Synthese von reinem Anhydrit durch spontane Fällung in einem lösungsbasierten Verfahren bei Raumtemperatur dar.

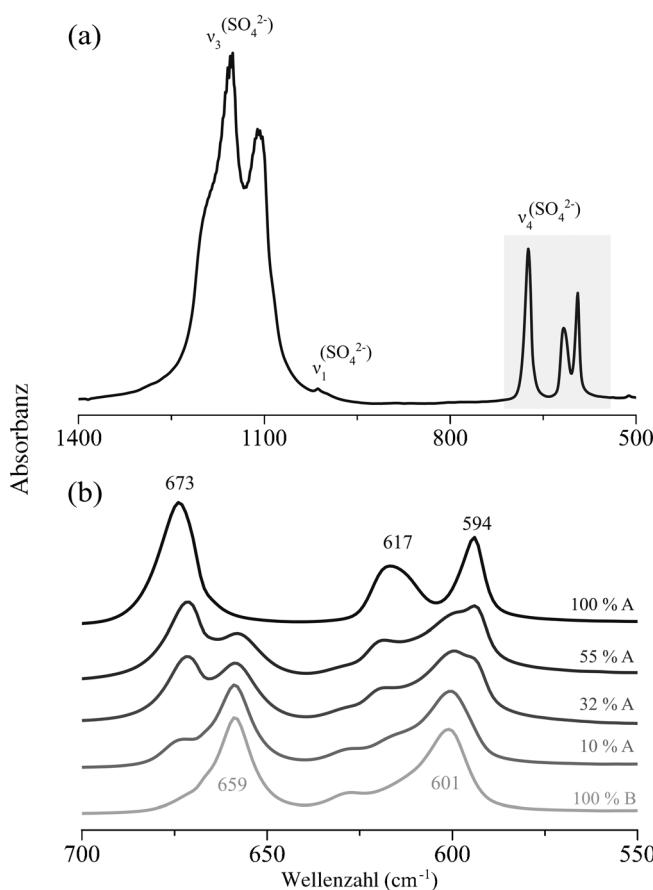


Abbildung 2. Infrarotspektren von a) reinem Anhydrit, welches sich bei Fällung aus methanolischer Lösung mit einem Wassergehalt von 0.07 Gew.-% gebildet hat ($\text{CaSO}_4:\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis: 1:0.16), und b) Anhydrit, Bassanit und Anhydrit/Bassanit-Gemischen, die in Anwesenheit von zunehmenden Mengen an Wasser erhalten wurden. Die einzelnen Wassergehalte waren wie folgt (von oben nach unten, mit den zugehörigen $\text{CaSO}_4:\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnissen in Klammern): 0.07 (1:0.16, reines Anhydrit, A), 0.54 (1:1.25), 0.60 (1:1.4), 1.49 (1:3.5), und 3.14 Gew.-% Wasser (1:7.5, reines Bassanit, B). Die relativen Anteile der beiden Polymorphen wurden durch Kalibration anhand einer Serie von definierten Anhydrit/Bassanit-Gemischen bestimmt (siehe Abbildung S6).

In früheren Arbeiten zur Kristallisation von Calciumsulfat in vollständig wasserfreien alkoholischen Medien wurde von der Bildung eines Lösungsmitteladdukts ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{ MeOH}$) berichtet, welches eine Struktur analog der des Bassanits aufweist.^[22] Die Entstehung dieses Produkts wurde allerdings in keinem der hier beschriebenen Experimente beobachtet. Andere Studien zeigen, dass die Bildung von Anhydrit „unter moderaten Bedingungen“ durch Zugabe bestimmter Kristallisationsinhibitoren (nämlich Polycarboxylate und Phosphatester) ermöglicht werden kann;^[23] dieser Prozess erfordert allerdings eine Mindesttemperatur von 60°C.

Um die experimentellen Parameter, die zur Bildung von Anhydrit führen, näher zu charakterisieren und den Übergang von Bassanit zu Anhydrit in alkoholbasierten Synthesen zu finden, wurde der Wassergehalt des Reaktionsgemisches in weiteren Versuchen systematisch erhöht, während die Konzentration an Calciumsulfat konstant gehalten wurde. Hierzu wurden definierte Volumina an Wasser zur methanolischen

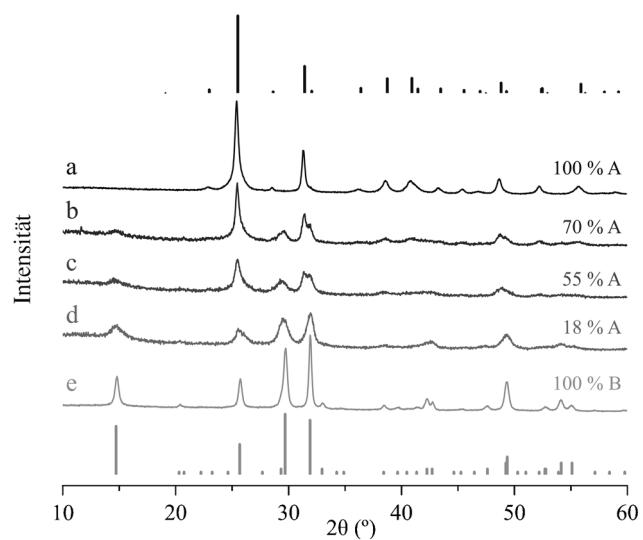


Abbildung 3. Pulverdiffraktogramme von Calciumsulfat-Partikeln, die durch Fällung aus methanolischen Lösungen mit Gesamtwassergehalten von a) 0.07 (1:0.16), b) 0.43 (1:1), c) 0.54 (1:1.25), d) 0.86 (1:2), und e) 4.14 Gew.-% (1:10) erhalten wurden (in Klammern die zugehörigen $\text{CaSO}_4:\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisse). Reflexe in (a) und (e) können jeweils reinem Anhydrit (A) bzw. Bassanit (B) zugeordnet werden, wohingegen in (b)–(d) zu erkennen ist, dass sich Gemische aus beiden Polymorphen gebildet haben. Die angegebenen Zusammensetzungen der Produkte wurden IR-spektroskopisch ermittelt. Die vertikalen Linien am oberen und unteren Ende der Grafik deuten die theoretisch erwarteten Signale für Anhydrit bzw. Bassanit an.

Calciumchlorid-Lösung gegeben und mit H_2SO_4 unter ansonsten gleichen Bedingungen vereint. Die Zusammensetzung der so erhaltenen Niederschläge wurde mittels IR-Spektroskopie (Abbildung 2b) und Röntgenbeugung (Abbildung 3 und Abbildung S5) analysiert. Um die Anteile von Bassanit und Anhydrit in den Produkten zu quantifizieren, wurden die Intensitäten der IR-Banden bei 673 cm^{-1} (tritt nur für Anhydrit auf) und 659 cm^{-1} (charakteristisch für Bassanit) für jede Probe bestimmt. Zur Kalibrierung der Daten wurde eine Serie von Anhydrit/Bassanit-Gemischen mit bekannter polymorpher Zusammensetzung vermessen (siehe Abbildung S6). Es zeigt sich, dass das Verhältnis der Intensitäten der beiden Banden linear mit dem Massenanteil an Anhydrit im Produkt skaliert. Die auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse für die bei verschiedenen Wassergehalten gebildeten Mengen an Bassanit bzw. Anhydrit sind in Abbildung 4 aufgetragen. Bis zu einem effektiven Wassergehalt von 0.22 Gew.-% (d.h. einem $\text{CaSO}_4:\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1:0.5) wurde phasenreines Anhydrit erhalten (wie auch durch Röntgenbeugung bestätigt). Oberhalb dieses Schwellenwerts wurden zunehmende Mengen an Bassanit im Niederschlag gefunden (z.B. rund 50 Gew.-% Bassanit bei 0.54 Gew.-% H_2O , siehe auch Abbildung 2b und Abbildung 3). Ab einem Wassergehalt von 0.86 Gew.-% ($\text{CaSO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$) lag der gemessene Anteil an Anhydrit generell unter 20 Gew.-% und folglich nahe dem experimentellen Fehler der Methode (ca. ± 10 Gew.-%). In Anwesenheit von 2.11 Gew.-% Wasser oder mehr ($1:5 \leq \text{CaSO}_4:\text{H}_2\text{O} \leq 1:10$) bestand das erhaltene Pulver dann ausschließlich aus Bassanit. Somit ergibt sich insgesamt ein sigmoidaler Verlauf für die Abhängigkeit des Bassanit-

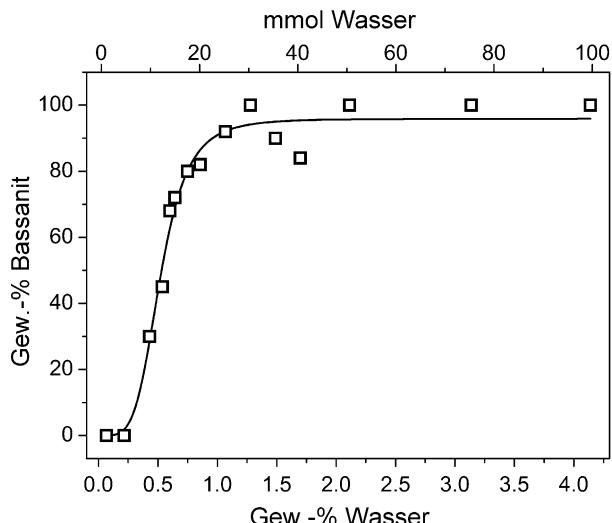


Abbildung 4. Auftragung des Bassanitgehalts (in Gew.-% relativ zu Anhydrit) im erhaltenen Produkt als Funktion des eingestellten Gesamt-wassergehalts (in mmol H₂O pro 50 mL Methanol (obere Achse) und in Gew.-% H₂O (untere Achse)). Die an die Messdaten angeglichen Kurve veranschaulicht den sigmoidalen Verlauf.

Massanteils vom Wassergehalt im Reaktionsmedium (vgl. Abbildung 4).

Die bei höheren Wasserkonzentrationen gebildeten Bassanit-Partikel sind einheitliche Nanostäbchen, deren Größe und Morphologien gut mit Daten aus unserer vorangegangenen Studie^[20] sowie anderen Arbeiten in der Literatur^[9] übereinstimmen (siehe Abbildung 1c,d und Abbildung S7). Einige dieser Nanopartikel weisen eine ausgeprägte Porosität auf (siehe Abbildung S8); die beobachteten Poren (oder Risse) sind typischerweise ungefähr 10 nm groß und entstehen vermutlich durch den schnellen und unkontrollierten Entzug von Wasser während der schlagartigen Fällung von Bassanit im organischen Medium.^[20]

In einer weiteren Serie von Experimenten haben wir die Stabilität der gebildeten Anhydrit-Partikel sowohl im trockenen Zustand als auch in wässriger Dispersion untersucht. IR-Spektren von Pulvern, die über einen Zeitraum von 8 Wochen in Kontakt mit Luft gealtert wurden, zeigen keine Anzeichen für eine Umwandlung zu Bassanit oder Gips (siehe Abbildung S9). Dies deutet darauf hin, dass das Material an Luft gelagert und auch weiter verarbeitet werden kann, ohne dass wesentliche strukturelle Veränderungen zu befürchten sind. Im Gegensatz dazu kam es in wässriger Dispersion (10 mg mL⁻¹ CaSO₄) unter Röhren zu einer schnellen Umwandlung der Partikel: Bereits nach 5 min bestand der isolierte Feststoff hauptsächlich aus Gips (siehe Abbildung S10). Somit weist das in unserem Verfahren erhaltene Material Charakteristika sowohl von Anhydrit des Typs II (stabil an Luft, Dehydratationsprodukt von Gips/Bassanit bei milden Temperaturen (> 100 °C)) als auch des Typs III (hohe Reaktivität mit Wasser, Dehydratationsprodukt bei Temperaturen oberhalb von 300 °C) auf.^[12,24] Röntgenbeugungsdaten legen aber stark nahe, dass es sich bei dem erhaltenen Material um phasenreines Anhydrit-II handelt (siehe Abbildung S11). Dieser Typ des Anhydrits entspricht der Cal-

ciumsulfat-Phase, die sich bei direkter Fällung aus Lösung unter geologischen Bedingungen bei höheren Temperaturen bildet.^[19]

Zusammengefasst wurde eine Methode entwickelt, die die Synthese von phasenreinen Anhydrit-Nanopartikeln durch spontane Fällung aus organischen Medien ermöglicht. Der entscheidende Schritt zur Bildung der wasserfreien Form des Calciumsulfats war die Verringerung des effektiven Wassergehalts im Reaktionsgemisch auf deutlich unter 1 Gew.-%. Im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Anhydrit (z.B. durch thermische Dehydratation von Gips) erfordert dieser lösungsbasierte Ansatz keinerlei Zufuhr von Wärme, sondern kann vielmehr bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Somit können hohe Energiekosten, die mit momentan etablierten Syntheseprozessen verbunden sind, womöglich umgangen werden. Darüber hinaus stellt die Fällung von Calciumsulfat in organischen Lösungsmitteln, wie sie hier sowie in unserer vorangegangenen Studie^[20] beschrieben wurde, eine einfache und gleichzeitig leistungsstarke Strategie zur Kontrolle über die Polymorphie dieses wichtigen Minerals dar. Durch Einstellen des Wassergehalts in derartigen Synthesen können alle drei kristallinen Polymorphe selektiv in reinem Zustand (Anhydrit bei ≤ 0.2 Gew.-% H₂O, Bassanit bei 2 ≤ Gew.-% H₂O ≤ 33, und Gips bei ≥ 50 Gew.-% H₂O) sowie in binären Gemischen mit vordefinierten Zusammensetzungen erhalten werden (bei jeweils 0.3–2 und 33–50 Gew.-% H₂O). Diese Erkenntnisse können für die Herstellung von Calciumsulfat-Pulvern mit spezifischen Eigenschaften für zahlreiche Anwendungsbereiche genutzt werden. Zudem könnten an das hier vorgestellte Synthesekonzept anlehrende Verfahren entwickelt werden, die ähnliche Polymorphie-Kontrolle in anderen Mineralsystemen erlauben, deren Phasen sich in ihrem Wassergehalt unterscheiden.

Stichwörter: Anhydrit · Bassanit · Calciumsulfat · Nanopartikel · Polymorphie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4083–4086
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4155–4159

- [1] A. R. Verma, P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, Wiley, New York, **1966**.
- [2] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **1996**, *271*, 67–69.
- [3] a) K. Naka, D.-K. Keum, Y. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Commun.* **2000**, 1537–1538; b) A.-W. Xu, W.-F. Dong, M. Antonietti, H. Cölfen, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1307–1313.
- [4] a) A. Richter, D. Petzold, H. Hofmann, B. Ullrich, *Chem. Tech.* **1995**, *47*, 306–313; b) A. Sarkar, S. Mahapatra, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2129–2135; c) S. R. Dickinson, K. M. McGrath, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 928–933.
- [5] a) F. Nudelman, N. A. J. M. Sommerdijk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6582–6596; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6686–6700; b) M. Kellermeier, F. Glaab, R. Klein, E. Melero-García, W. Kunz, J. M. Garcia-Ruiz, *Nanoscale* **2013**, *5*, 7054–7065.
- [6] Y.-W. Wang, F. C. Meldrum, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22055–22062.
- [7] a) G. Falini, S. Manara, S. Fermani, N. Roveri, M. Goisis, G. Manganelli, L. Cassar, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 1162–1170;

- b) A. S. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Woburn, **2002**.
- [8] D. Freyer, W. Voigt, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 693–719.
- [9] A. E. S. Van Driessche, L. G. Benning, J. D. Rodriguez-Blanco, M. Ossorio, P. Bots, J. M. García-Ruiz, *Science* **2012**, *336*, 69–72.
- [10] Wir weisen darauf hin, dass die unterschiedlichen kristallinen Formen des Calciumsulfats im engeren Sinne Hydrate und keine Polymorphen sind.
- [11] R. Buick, J. S. R. Dunlop, *Sedimentology* **1990**, *37*, 247–277.
- [12] N. B. Singh, B. Middendorf, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2007**, *53*, 57–77.
- [13] a) R. D. Allen, H. Kramer, *Am. Mineral.* **1953**, *38*, 1266–1268; b) E. G. Akpokodje, *Chem. Geol.* **1984**, *47*, 361–364.
- [14] H. Weiss, M. F. Bräu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3520–3524; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3572–3576.
- [15] F. Otálora, J. García-Ruiz, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2013–2026.
- [16] J. K. Warren, *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*, Springer, Berlin, **2006**.
- [17] C. W. Blouinot, F. W. Dickson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1969**, *33*, 227–245.
- [18] a) D. Gazdic, M. Fridrichova, K. Dvorak, *Adv. Mater. Res.* **2012**, *598*, 314–317; b) T. Menzel, T. Jahrmarkt, B. Nowack, J. Herzog (Bayer AG), Patent DE1996122741, **1996**; c) S. Sychugov, Y. Tokarev, T. Plekhanova, A. Kazantseva, D. Gaynetdinova, *Procedia Engineering* **2013**, *57*, 1022–1028.
- [19] a) A. E. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1071–1078; b) M. Ossorio, A. E. S. Van Driessche, P. Perez, J. M. Garcia-Ruiz, *Chem. Geol.* **2014**, *386*, 16–21.
- [20] U. Tritschler, M. Kellermeier, C. Debus, A. Kempter, H. Cölfen, eingereicht.
- [21] M. D. Lane, *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 1–18.
- [22] K. Reisdorf, W. Abriel, *ZKG Int.* **1988**, *41*, 356–357.
- [23] R. D. F. Cody, A. B. Hull (Iowa State University Research Foundation), Patent US4337238, **1982**.
- [24] A. N. Christensen, M. Olesen, Y. Cerenius, T. R. Jensen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2124–2132.

Eingegangen am 1. Oktober 2014
Online veröffentlicht am 4. Februar 2015