

Ausrichtung amorpher Eisenoxid-Cluster: ein nichtklassischer Mechanismus für die Magnetitbildung

Shengtong Sun, Denis Gebauer* und Helmut Cölfen*

Abstract: Obwohl schon viele Studien auf dem Gebiet der Nukleation und Kristallisation von Eisen(oxyhydr)oxiden durchgeführt wurden, ist die Rolle der Spezies, die sich in den frühen Stadien entwickeln, besonders primäre Cluster und amorphe Übergangspartikel, immer noch schlecht verstanden. Hier wurden sowohl ligandenfreie als auch ligandengeschützte amorphe Eisenoxid Cluster („amorphous iron oxide“, AIO, < 2 nm) als Vorstufen für die Magnetitbildung synthetisiert. Durch Tempern können die Cluster zu Magnetitpartikeln kristallisieren, und es wurde festgestellt, dass die AIO Bulk phase mit Domänen von vororientierten Clustern eine direkte Vorstufe zum Kristall ist. Dies weist auf einen nichtklassischen aggregationsbasierten Reaktionspfad hin, welcher sich von der bisher berichteten orientierten Anlagerung oder dem Partikel anlagerungsmechanismus unterscheidet.

Eisen(oxyhydr)oxide sind in der Umwelt allgegenwärtig und spielen eine wesentliche Rolle in vielen geologischen und biologischen Prozessen, von Steinen und Böden zu Bakterien, von Pigmenten zu Katalysatoren, von Rost zu magnetischen Nanoapparaten. Es gibt eine Vielfalt von Eisen(oxyhydr)oxiden mit unterschiedlichen Strukturen und Hydratierungszuständen, wie Hämatit, Magnetit, Goethit oder Ferrihydrit.^[1] Trotz eines breiten Interesses sind der detaillierte Mechanismus der Eisenoxidnukleation und des Phasenübergangs, aber auch die Rolle der verschiedenen sich entwickelnden Spezies immer noch unklar. Kürzlich wurde gezeigt, dass bereits eine geringe Triebkraft für die Phasentrennung (z. B. niedriger pH Wert und Eisenkonzentration) zur Bildung von Oxlationspolymeren führt, die als stabile Pränukleationscluster (PNCs) angesehen werden können. Dabei löst das Einsetzen der Oxolation innerhalb der PNCs eine Verringerung ihrer Dynamik aus,^[2] was die chemische Grundlage für Phasentrennung entsprechend des PNC Pfades ist.^[3] Der Mechanismus stimmt mit der Chemie der Eisenoxide überein, die umfassend über Jahrzehnte untersucht wurde. Dabei führt die Hydrolyse von Eisensalzen in

wässrigen Lösungen zur Entstehung sehr kleiner kolloidaler Partikel (auch als Polykationen, Cluster oder Primärpartikel bezeichnet) mit einer Größe von 1–4 nm.^[4] Bedeutend ist dabei, dass das Ereignis der Phasentrennung in erster Linie nicht durch eine bestimmte kritische Größe bestimmt wird, sondern durch die Dynamik der Cluster, die auf der internen Bindung zwischen Eisenzentren basiert. Dies führt, angetrieben durch die Verringerung der Grenzfläche, zur Aggregation. In den letzten Jahren mehren sich die Anzeichen, dass das finale kristalline Eisenoxid eher durch die Aggregation von Primärpartikeln als durch klassisches Ion um Ion Wachstum entsteht.^[5] Ähnliche Phänomene wurden innerhalb des allgemeinen Konzepts der partikelbasierten nichtklassischen Kristallisation auch in vielen anderen Systemen gefunden.^[6] Daher ergibt sich die gerichtete Aggregation oder Anlagerung („oriented attachment“, OA) als fundamentaler Schritt in der Bildung von Eisenoxidkristallen, beispielsweise in der Entstehung von Goethit Einkristallen aus Ferrihydrit Vorstufen^[5a,7] oder dem Wachstum von Hämatit Spindeln aus Akaganeit Nanostäben.^[8] Die Übergangphasen, die aus orientierten Nanokristallen bestehen, werden auch „Mesokristalle“ genannt.^[7a,9] Trotzdem wurde im Fall der Magnetitbildung kein OA beobachtet, Nukleation und Kristallwachstum finden durch schnelle Anlagerung von Primärclustern mit einer Größe von ca. 1 nm entlang des Randes der entstehenden Nanopartikel statt.^[5b] Vom Standpunkt des PNC Mechanismus bedeutet diese Beobachtung, dass die kleinen Wachstumseinheiten nukleierte Nanopartikel sind, die oxolierte Eisenzentren beinhalten. Daher wurde, im Unterschied zur Nukleation von anderen Mineralien wie Calciumcarbonat,^[10] keine amorphe Eisenoxid (AIO) Bulk phase, die mindestens größer ist als die primäre Wachstumseinheit, als Zwischenstufe beobachtet, obwohl AIOs schon lange zuvor entdeckt wurden.^[11]

Hier präsentieren wir die erste direkte Beobachtung der Anordnung von weniger als 2 nm kleinen amorphen Clustern, bevor diese zu größeren AIO Partikeln verschmelzen und anschließend während wärmeinduzierter Magnetitbildung kristallisieren. Man beachte, dass der Ausdruck „orientierte Anlagerung“ („oriented attachment“, OA) hierbei vermieden wird, da er auf der Anwesenheit von Nanokristallen beruht. Im Unterschied zum Fall in Lösung wird darüber hinaus beobachtet, dass AIO Übergangphasen mit Domänen von vororientierten Clustern über einen Phasenübergang im festen Zustand direkte Vorstufen für Magnetit sein können. Daher präsentieren wir hier das erste Beispiel einer Eisenoxidkristallisation, die die wichtigen Spezies im nichtklassischen Kristallisationspfad in einer sinnvollen Weise miteinander verknüpft (d. h. von Clustern über amorphe Zwischenpartikel zu Kristallen).

[*] Dr. S. T. Sun

State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials
College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology
Center for Advanced Low Dimension Materials, Donghua University
Shanghai 201620 (China)

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

AIO Cluster wurden durch die Kofällung von Fe^{2+} und Fe^{3+} in Ethanol über die Ammoniak Gasdiffusion hergestellt. Ethanol wurde verwendet, um die AIO Cluster kinetisch zu stabilisieren, da so weitere Oxolation und anschließende Kristallisation verhindert wurde. Ethanol ist auch in anderen Systemen wie Calciumcarbonat,^[12] Calciumphosphat^[13] und Calciumoxalat^[14] gut für die Bildung amorpher Minerale geeignet, bei denen größere amorphe Partikel erhalten werden können. Die kleinere Größe der AIO Partikel deutet auf die Tatsache hin, dass die kinetische Stabilisierung bei Eisenoxiden sehr viel effektiver ist, was nahelegt, dass die Cluster durch Ethanol gebunden sind. Wasser als Lösungsmittel versagt beim Stabilisieren der AIO Cluster und führt zu Kristalliten, wie in Abbildung S1 gezeigt. In Ethanol wurden sehr kleine Cluster mit einer mittleren Größe von 1.7 nm hergestellt (Abbildung 1a c), die nach Elektronenfeinbereichsbeugung („selected area electron diffraction“, SAED) zu urteilen amorph sind. Ohne Ligandenschutz aggregieren die AIO Cluster jedoch sehr stark, was in flockigen Niederschlägen in Ethanol resultiert (Einschub in Abbildung 1a).

Die Cluster sind in Ethanol langzeitstabil und bleiben für mehr als sechs Monate amorph. Die Redispersierung der ligandenfreien AIO Cluster Flocken in Wasser verursacht

keinen Schaden oder Kristallisation, was durch TEM bestätigt wurde. Die Zugabe eines amphiphilen Liganden, 10,12-Pentacosädiinsäure (PCDA, Strukturformel in Abbildung S2) führt zu AIO PCDA Clustern, die vollständig in organischen Lösungsmitteln wie Toluol dispergiert werden können (Einschub in Abbildung 1d). In Toluol sind die AIO PCDA Cluster ebenfalls ohne merkliche Änderung für mindestens sechs Monate stabil. Bei Raumtemperatur können sehr hohe Konzentrationen bis zu 100 mg mL^{-1} erreicht werden. Der Stabilisierungsmechanismus von Mineralclustern durch PCDA wurde von uns in Lit. [15] diskutiert. TEM Aufnahmen zeigen, dass die AIO PCDA Cluster mit einer durchschnittlichen Größe von 2.6 nm relativ isoliert vorliegen (Abbildung 1d f). Die Anwesenheit von Eisen in den Clustern kann durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, Abbildung S3) nachgewiesen werden. SAED und Pulverröntgenbeugung (XRD, Abbildung S4) bestätigen die amorphe Natur der AIO PCDA Cluster. Dies zeigt auch das Fehlen einer weitreichenden Ordnung der Cluster in einer Bulk Festphase an, da die Bindung an PCDA die Kristallisation verhindert. Dynamische Lichtstreuung (DLS, Abbildung S5) und Sedimentationsgeschwindigkeits Experimente in der analytischen Ultrazentrifuge (AUC, Abbildung S6) bestätigen die geringe Größe und die enge Größenverteilung. Die Partikel sind in Lösung mit etwa 3.5 nm (DLS, zahlen gewichtet) etwas größer als durch TEM im trockenen Zustand gemessen. Eine Analyse der in Toluol dispergierten Cluster durch Kleinwinkelröntgenstreuung („small angle X ray scattering“, SAXS, Abbildung S7) deutet auf die Anwesenheit fraktaler zylindrischer Clusteraggregate mit einem Zylinderdurchmesser von $2.6 \pm 1.2 \text{ nm}$ und einer Länge von $38 \pm 2 \text{ nm}$ hin. Dies wird vermutlich durch die dynamische Verzerrung der PCDA Ketten verursacht. Die zweidimensionale Spektralanalyse (2DSA)^[16] des AUC Datensatzes bestätigt diese Ergebnisse. Eine Auftragung des Verhältnisses der Reibungskoeffizienten ff_0 gegen den Sedimentationskoeffizienten (Abbildung S8) zeigt viele sphärische Spezies (ff_0 ungefähr 1), die Hauptkomponente liegt jedoch bei $s = 40 \text{ S}$ mit $ff_0 = 1.7$ ($1.6 \times 21.9 \text{ nm}$). Eine weitere gestreckte Spezies bei $s = 15 \text{ S}$ mit $ff_0 = 1.6$ ($1.1 \times 12.3 \text{ nm}$) wurde ebenfalls beobachtet. Abbildung S9 zeigt, dass alle in der AUC beobachteten Spezies Aggregate der Ursprungseinheit (1678 g mol^{-1}) mit molaren Massen von 50000 bis $600000 \text{ g mol}^{-1}$ sind.

Weiterhin wurde Analysen mit UV Vis, $^1\text{H NMR}$, IR und Röntgen Photoelektronen Spektroskopie („X ray photoelectron spectroscopy“, XPS) durchgeführt, um die Struktur der AIO Cluster aufzuklären (Abbildung S10 S13). Die AIO PCDA Cluster haben eine gut definierte Kern Schale Struktur mit Chelatisierung des Fe durch *gauche* angeordnete PCDA Ketten. Auch die Koexistenz von Fe^{2+} und Fe^{3+} wurde identifiziert. Die thermogravimetrische Analyse (TGA, Abbildung S14) ermöglicht die Zuordnung der Verhältnisse der verschiedenen Spezies in den Clustern, mit einem atomaren Verhältnis $[\text{Fe}]/[\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}]$ von 3.3:3.3:1 für die AIO Cluster beziehungsweise $[\text{Fe}]/[\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PCDA}]$ von 4.4:8.4:2.8:1 für die AIO PCDA Cluster. MALDI TOF Massenspektrometrie (matrixunterstützte Laserdesorption/ionisierung mit Flugzeitanalyse, Abbildung S15) detektierte weiterhin als

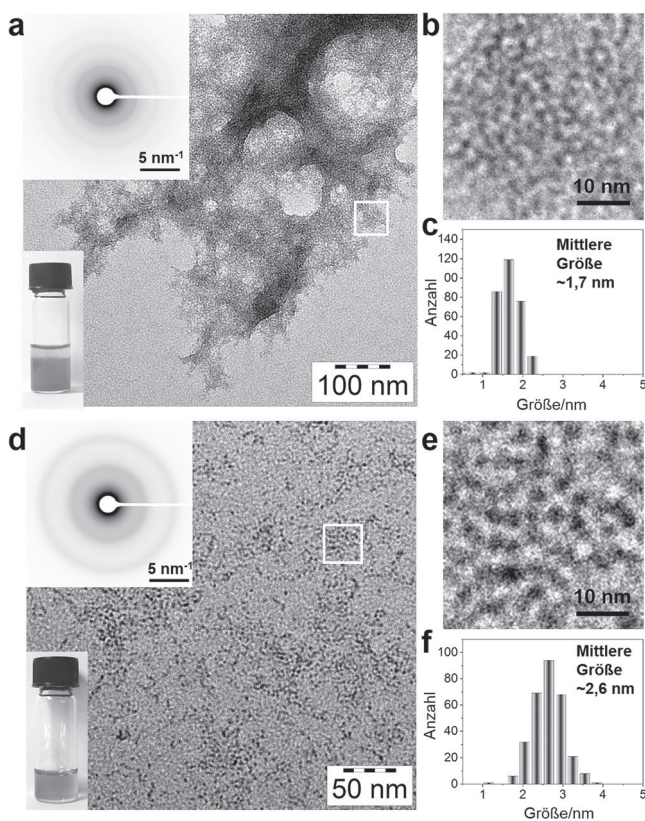


Abbildung 1. a) TEM Aufnahme, b) vergrößerter Ausschnitt (rechteckige Fläche) und c) Verteilung der Partikeldurchmesser ($N = 300$) von ligandenfreien AIO Clustern. Eingeschoben in (a) sind die entsprechenden SAED Elektronendiffraktogramme und ein Foto einer Dispersion von AIO Clustern in Ethanol. d) f) zeigen ligandengeschützte AIO PCDA Cluster. Die Einschübe in (d) zeigen das entsprechende SAED Elektronendiffraktogramm und ein Foto einer Dispersion von AIO PCDA Clustern in Toluol (1 mg mL^{-1}).

größte Spezies $\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OH})_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}:(\text{PCDA})_2$, womit die Struktur des AIO PCDA Cluster wie in Abbildung S16 gezeigt konstruiert werden kann. Der AIO Kern ist ungefähr 1.1 nm groß (Abbildung S17) und damit etwas kleiner als der ligandenfreie AIO Cluster (ca. 1.7 nm). Die Eisenzentren innerhalb des Oxyhydroxidkerns sind durch Oxo Brücken verknüpft, und durch Fe PCDA Chelatisierung knüpfen zwei PCDA Ketten an den Kern an. Wir vermuten, dass der sterische Effekt, der durch zwei lange und mobile PCDA Ketten verursacht wird, die weitere Hydrolyse der AIO Kerne verhindert und stattdessen wie mittels SAXS und AUC beobachtet in Toluol zylindrische Aggregation begünstigt. Während es schon zahlreiche Berichte von sehr kleinen Eisenoxid Nanokristallen^[17] oder AIO Partikeln^[11] gibt, zeigen wir hier die ersten Beispiele von stabilisierten AIO Clustern, sowohl ligandengeschützt als auch ligandenfrei. Wir nehmen zur Kenntnis, dass das einfache Modell für die interne Struktur des AIO Cluster, das hier vorgestellt wurde, in zukünftigen Arbeiten weiter verfeinert werden muss. Zu diesem Zeitpunkt kann es noch nicht zu bereits berichteten strukturellen Modellen von Eisen(oxyhydr)oxid Clustern in wässrigen Lösungen^[4a,b,5c,18] in Beziehung gesetzt werden, was auch eine Folge der unterschiedlichen Synthesebedingungen und Clusterzusammensetzungen sein kann.

Wie auch für andere AIOs bekannt,^[11a] können die AIO und AIO PCDA Cluster im Festkörper durch Temperaturerhöhung kristallisiert werden. Kalorimetrische Messungen mit Bulkproben (Abbildung S18) zeigen, dass die AIO und AIO PCDA Cluster bei 259°C beziehungsweise 237°C kristallisieren, d.h. bei Temperaturen, bei denen der zweite Schritt von Wasserverlust oder OH Zersetzung stattfindet (Abbildung S14). Offensichtlich fördert die Anwesenheit von Liganden die Kristallisation von AIO aufgrund der erhöhten Mobilität der Cluster. Wie in Abbildung S19 gezeigt, kann das Tempern der AIO oder AIO PCDA Cluster bei 360°C für 4 h diese vollständig kristallisieren, was in Magnetitpartikel mit hoher Magnetisierung resultiert (Einordnung des SAED Elektronendiffraktogramms in Abbildung S20 und Tabelle S1). Ausgehend vom SAED Elektronendiffraktogramm begünstigt die Anwesenheit von PCDA die Bildung von verunreinigungsfreien Magnetitkristallen.

Um die wärmeinduzierte Kristallisation weiter zu untersuchen, wurden die AIO und die AIO PCDA Cluster bei niedrigerer Temperatur von 200°C für 24 h unter N_2 auf TEM Gittern getempert. Beim Tempern bei 200°C können nicht alle Cluster kristallisieren, aber es können kristalline Magnetitpartikel mit einem Gitterparameter von 0.25 nm (entsprechend einer (311) Fläche) für sowohl AIO als auch AIO PCDA Cluster gefunden werden. (Abbildung 2a, Abbildung S21). Die Größe der Magnetitpartikel, die durch Tempern von AIO PCDA Clustern (Abbildung S22) entstehen, reicht von 3.7 bis 12.2 nm (8.8 nm im Durchschnitt). In den Clusteraggregaten können auch wenige kristalline Partikel beobachtet werden (umkreiste Region in Abbildung 2a, siehe auch die Abbildungen S21,S23). Auf den hochauflösenden TEM Aufnahmen (Abbildung 2b) können einige Übergangsphasen eindeutig identifiziert werden. Die kristallinen Domänen sind gegenseitig kaum ausgerichtet und in die amorphe Phase eingebettet (zusätzliches TEM Bild in

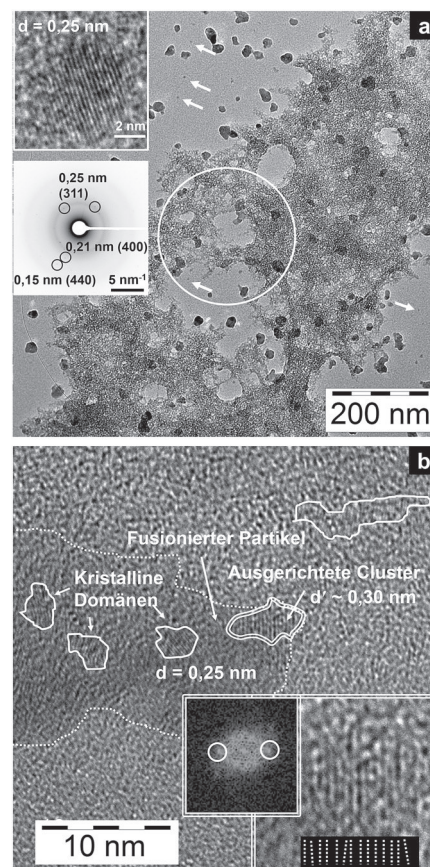


Abbildung 2. a) TEM Aufnahme der ligandenfreien AIO Cluster nach Tempern bei 200°C für 24 h unter N_2 . Die Einschübe zeigen eine hoch aufgelöste TEM Aufnahme eines Magnetitpartikels (durch Pfeile gekennzeichnet) und ein SAED Muster der umkreisten Region (teilweise kristallin). b) Hochauflösende TEM Aufnahme von Übergangsphasen (ausgerichtet, fusioniert und kristallin) von AIO Clustern beim Tempern. Die Einschübe zeigen vergrößerte Ausschnitte ausgerichteter Cluster (doppelt umrandete Region, Clusterausrichtung ist auch schematisch gezeigt) und das entsprechende FFT Profil, mit „falschen“ Beugungsmustern ($d' \approx 0.3$ nm).

Abbildung S24). Die Kristallisation könnte direkt innerhalb der AIO Phase stattfinden oder innerhalb der vorausgerichteten Domänen starten, die den kristallinen Domänen innerhalb des Bulk AIO in der Größe ähnlich sind. Dies unterscheidet sich von dem kürzlich berichteten Partikelanlagerungsmechanismus in Lösung^[5b] oder der orientierten Anlagerung von Nanokristallen^[19] und kann weiterhin durch die Beobachtung von sich entwickelnden Magnetit Nanokristallen aus der AIO Phase bestätigt werden (Abbildung S25).

Wir zeigen, dass AIO Bulkpartikel aus der Aggregation und Fusion von Clustern gebildet werden können. Häufig konnte die Ausrichtung von sowohl AIO als auch AIO PCDA Clustern innerhalb der Bulk AIO Partikel beobachtet werden (Abbildung 2b, Abbildung S21). Diese Anordnung kann zu Wiederholeinheiten von 0.3-0.45 nm führen, was „falsche“ Beugungsmuster bei der Fast Fourier Transformation (FFT) verursachen kann. Zu beachten ist die nicht perfekte Ausrichtung der Cluster wie im unteren Teil des Einschubs in Abbildung 2b schematisch dargestellt. Es kann

ebenfalls nicht darauf geschlossen werden, dass die vororientierten Cluster aus Kristallebenen bestehen oder solche beinhalten.

Die Koexistenz von AIO Bulkpartikeln, aufgebaut aus Domänen von ausgerichteten AIO oder AIO PCDA Clustern, und kristallinen Domänen ermöglicht aber nicht die eindeutige Bestimmung ihrer Beziehung in Bezug auf gegenseitige Vorläuferzustände. Die Bulk AIO Partikel können durch Koaleszenz von vororientierten Clustern entstehen, oder durch zufällige Clusteraggregation und Koaleszenz. Die kristallinen Domänen hingegen können direkt innerhalb der Bulk AIO Phase auftauchen, oder die Domänen der vororientierten Cluster liefern die Umgebung für das Einsetzen der Kristallisation. Tatsächlich ist im Fall von AIO PCDA die Kristallisation durch die erhöhte Beweglichkeit der Cluster begünstigt, was stark darauf hindeutet, dass die vororientierten Cluster direkte Vorstufen der Eisenoxiddkristalle sind. In der Tat können großflächige Ausrichtungen von Clustern im Fall von ligandenfreien AIO Clustern beobachtet werden (Abbildung S26), was auf eine kinetische Unterdrückung der Kristallisation aufgrund einer verminderten Clusterbeweglichkeit in Abwesenheit des Liganden hinweist, wodurch der Prozess auf der Stufe der vororientierten Cluster anhält. Dies alles wirft die Frage nach dem Mechanismus der Cluster Vororientierung auf. Aufgrund der geringen Größe wird vermutet, dass jegliche magnetische Wechselwirkung zwischen den Clustern sehr viel schwächer als die thermische Energie ist und diese daher wahrscheinlich keine Rolle spielt. Daher sollte die Ausrichtung der Cluster auf inhärenten strukturellen Charakteristiken beruhen. Kurzreichweitige Struktur motive der Cluster könnten die anisotrope Bindung von Wasser^[20] oder irgendeine anisotrope Verteilung der Ionen innerhalb der Cluster einbeziehen, sogar ohne dass der Ligand gebunden ist.^[21] Beide Szenarien könnten der Grund für die Bildung von Dipolen sein, die letztendlich der Selbstorganisation in vororientierte Clusterdomänen unterliegen. Doch auch ohne Dipolbindung könnte eine starre Verbindung zwischen zwei Clustern voraussichtlich zu Kettenbildung einschließlich Verzweigungen führen, wobei verschiedene Partikelwachstumsmechanismen wie Einzelpartikeladdition, Koagulation entsprechend Smoluchowski und ein Maximale Ketten Modell^[22] befolgt werden können. Jedes Szenario dieser gerichteten Aggregation würde im Fall gerichteter Dipole begünstigt werden. Die Cluster Vororien

tierung trat sowohl im Festkörper als auch in der Dispersion, in welcher die Kettenbildung beobachtet wurde, auf.

Sehr kleine AIO Cluster (< 2 nm) können sowohl ligandenfrei als auch ligandengeschützt unter Verwendung der Gasdiffusionsmethode in Ethanol synthetisiert werden. PCDA kann die AIO Cluster stabilisieren, woraus vollständige Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln resultiert. Obwohl die Cluster Strukturen aufweisen könnten, die sich von denen unterscheiden, die in primären Partikeln in Lösung gefunden wurden,^[5b] sind die hergestellten Cluster direkte Vorstufen der Eisenoxiddkristalle. Zweitens gilt der nichtklassische, aggregationsbasierte Pfad für Kristallisation von calciumbasierten Mineralen^[6a] auch für die wärmeinduzierte Kristallisation von Eisenoxid. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass Domänen von vororientierten Clustern eine direkte Vorstufe zu Eisenoxiddkristallen darstellen, wobei die Anwesenheit von PCDA die Clusterbeweglichkeit erhöht und dadurch die Kristallisation vereinfacht. Wir vermuten, dass die Vororientierung auf anisotropen strukturellen Merkmalen innerhalb der kurzreichweitigen Strukturierung der Cluster beruht. Eine entsprechende schematische Darstellung der clusterbasierten Kristallisation von Magnetit ist in Abbildung 3 vorgestellt. Es sei angemerkt, dass die Ausrichtung kleiner Cluster nicht vom Gesichtspunkt der „orientierten Anlagerung“ (OA) aus diskutiert werden kann, da OA auf Nanokristallen beruht. Wir vermuten, dass die Ausrichtung von kleinen amorphen Clustern auf der Grundlage von einfachen Aggregationsmodellen, die auf starren Bindungen zwischen den Clustern basieren^[22] und dipolaren Wechselwirkungen, welche von kurzreichenden strukturellen Merkmalen herrühren, erklärt werden kann, was in künftigen Untersuchungen im Detail erforscht werden muss.

Danksagung

S.T.S. bedankt sich für die finanzielle Unterstützung bei der Alexander von Humboldt Stiftung und der National Science Foundation of China (NSFC; No. 21604024). D.G. ist ein Research Fellow des Zukunftskollegs der Universität Konstanz und wird vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Diese Arbeit wurde auch vom Nanostrukturlabor der Universität Konstanz unterstützt. Wir danken Marina Krumova für die TEM Aufnahmen, Baohu Wu für die SAXS

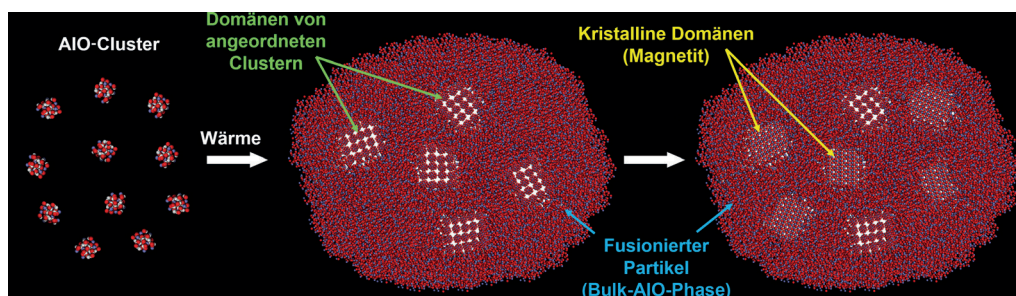


Abbildung 3. Mechanismus der wärmeinduzierten Kristallisation von AIO oder AIO PCDA Clustern, die einem nichtklassischen, aggregationsbasierten Pfad folgt. Die kristallinen Domänen rechts oben und links unten wurden direkt aus Bulk AIO gebildet, die anderen aus vororientierten Clustern.

Messungen, Martin Stärk für Magnetisierungsmessungen, Xuezhong Duan von der East China University of Science and Technology für XPS Analysen und Ulrich Nowak für wertvolle Diskussionen. Rose Rosenberg und Cornelia Schneider wird für die Durchführung der AUZ Experimente beziehungsweise der 2DSA Analyse gedankt. Wir danken auch dem Jülich Supercomputing Centre für die Vergabe von Rechenzeit für die Auswertung der AUZ Daten mit Ultrascan (Grant HKN000).

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Aggregation · Amorphes Eisenoxid · Cluster · Kristallwachstum · Selbstorganisation

-
- [1] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley, Hoboken, **2003**.
- [2] J. Scheck, B. Wu, M. Drechsler, R. Rosenberg, A. E. S. Van Driessche, T. M. Stawski, D. Gebauer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3123–3130.
- [3] D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2348–2371.
- [4] a) C. M. Flynn, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 31–41; b) S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344–361; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353–371; c) J. Baumgartner, D. Faivre, *Earth Sci. Rev.* **2015**, *150*, 520–530.
- [5] a) J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751–754; b) J. Baumgartner, A. Dey, P. H. H. Bomans, C. Le Coadou, P. Fratzl, N. A. J. M. Sommerdijk, D. Faivre, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 310–314; c) O. Sadeghi, L. N. Zakharov, M. Nyman, *Science* **2015**, *347*, 1359–1362.
- [6] a) D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, *Science* **2008**, *322*, 1819–1822; b) J. J. De Yoreo, P. U. P. A. Gilbert, N. A. J. M. Sommerdijk, R. L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J. D. Rimer, A. Navrotsky, J. F. Banfield, A. F. Wallace, F. M. Michel, F. C. Meldrum, H. Cölfen, P. M. Dove, *Science* **2015**, *349*, 6247; c) H. Cölfen, M. Antonietti, *Mesocrystals and Nonclassical Crystal Lization*, Wiley, Chichester, **2008**.
- [7] a) V. M. Yuwono, N. D. Burrows, J. A. Soltis, R. L. Penn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2163–2165; b) D. Li, M. H. Nielsen, J. R. I. Lee, C. Frandsen, J. F. Banfield, J. J. De Yoreo, *Science* **2012**, *336*, 1014–1018.
- [8] C. Frandsen, B. A. Legg, L. R. Comolli, H. Zhang, B. Gilbert, E. Johnson, J. F. Banfield, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1451–1458.
- [9] a) H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576–5591; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5714–5730; b) M. Niederberger, H. Cölfen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3271–3287.
- [10] S. Weiner, I. Sagi, L. Addadi, *Science* **2005**, *309*, 1027–1028.
- [11] a) L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4003–4018; b) X. Cao, Y. Koltypin, G. Katabi, R. Prozorov, I. Felner, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1007–1009; c) R. V. Kumar, Y. Koltypin, Y. S. Cohen, Y. Cohen, D. Aurbach, O. Palchik, I. Felner, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1125–1129; d) K. V. P. M. Shafi, A. Ulman, X. Yan, N. L. Yang, C. Estournès, H. White, M. Rafailovich, *Langmuir* **2001**, *17*, 5093–5097; e) H. Cohen, A. Gedanken, Z. Zhong, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15429–15438; f) L. Wang, X. Zhang, S. Wang, Y. Li, B. Qian, X. Jiang, G. Yang, *Powder Technol.* **2014**, *256*, 499–505; g) Z. Wang, L. Zhao, P. Yang, Z. Lv, H. Sun, Q. Jiang, *Chem. Eng. J.* **2014**, *235*, 231–235.
- [12] a) H. S. Lee, T. H. Ha, K. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *93*, 376–382; b) S. F. Chen, H. Cölfen, M. Antonietti, S. H. Yu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9564–9566; c) S. Sun, D. M. Chevrier, P. Zhang, D. Gebauer, H. Cölfen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12206–12209; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11939–11943.
- [13] P. Layrolle, A. Lebugle, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1996–2004.
- [14] M. Hajir, R. Graf, W. Tremel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6534–6536.
- [15] S. Sun, D. Gebauer, H. Cölfen, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1400–1405.
- [16] E. Brookes, W. Cao, B. Demeler, *Eur. Biophys. J.* **2010**, *39*, 405–414.
- [17] a) J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891–895; b) J. Park, E. Lee, N. M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2872–2877; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2932–2937.
- [18] a) F. M. Michel, V. Barrón, J. Torrent, M. P. Morales, C. J. Serna, J. F. Boily, Q. Liu, A. Ambrosini, A. C. Cismasu, G. E. Brown, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 2787–2792; b) H. Zhang, G. A. Waychunas, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 10630–10642; c) J. P. Jolivet, E. Tronc, C. Chanéac, *C. R. Geosci.* **2006**, *338*, 488–497.
- [19] H. Zhang, J. J. De Yoreo, J. F. Banfield, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6526–6530.
- [20] a) M. Farhadi Khouzani, D. M. Chevrier, P. Zhang, N. Hedin, D. Gebauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8117–8120; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8249–8252; b) C. Rodriguez Navarro, K. Kudłacz, Ö. Cizer, E. Ruiz Agudo, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 58–72.
- [21] A. Schreiber, M. C. Huber, H. Cölfen, S. M. Schiller, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6705.
- [22] D. N. Sutherland, *Nature* **1970**, *226*, 1241–1242.