

Chemie und Kristallzüchtung

Von Jürg Hulliger *

Professor Hanns Thomas Arend zum 70. Geburtstag gewidmet

Einkristalline Werkstoffe gehören neben anderen Formen kondensierter Materie (Keramiken, Polymere, Flüssigkristalle, etc.) zum Fundament der modernen Technik. Die grundlegende Erforschung und das gezielte Erzeugen physikalischer Festkörpereigenschaften neuer Stoffe setzt daher sowohl die eigentliche chemische Synthese als auch die Herstel-

lung von Einkristallen bestimmter Morphologie (Volumen-, Dünnschichtkristalle) und definiertem Defektzustand (Dotierungen) voraus: In der vorliegenden Arbeit wird versucht, den traditionellen Synthesebegriff der Chemie um den Schritt der Einkristallsynthese zu erweitern. Der daraus resultierende festkörperspezifische und eigenschaftsbezo-

gene Ansatz wird anhand einfacher experimenteller Anordnungen zur Lösung vielfältiger chemischer Kristallisationsprobleme diskutiert. Neuere Ergebnisse zur Einkristallzüchtung von Hochtemperatur-Supraleitern, organischen nichtlinear optischen Verbindungen sowie Proteinen werden zusammengefaßt.

1. Einleitung

Solve et Coagula!^[1]

1.1. Chemie und Kristallzüchtung – Entwicklung und Bedeutung der Kristallisation

Das Bestreben, flüssige und gasförmige Stoffe in den festen und reinen Zustand zurückzuführen, sie darin zu fixieren (Koagulation), durchzieht die gesamte Chemie, ausgehend von den vagen Anfängen der Alchemisten^[1, 2] bis hin zur Reinsynthese und Kristallzüchtung^[3, 4] unserer Tage (Abb. 1). Koagulation modern verstanden heißt: Verbinden von Atomen, Ionen und Molekülen zu supramolekularen Festkörperstrukturen^[5]. Die Bildung von Kristallkeimen molekularer Stoffe erscheint dabei als Modellfall der molekularen Selbstorganisation^[6], wobei die Entstehung der systembedingten Vielfalt morphologischer Erscheinungsformen unter anderem im Rahmen von Patternformation-Theorien gedeutet werden kann^[7].

Im Verlauf der Entwicklung haben sich Chemiker vor allem mit der Synthese von nieder- und makromolekularen Stoffen sowie dem Aufbau ausgedehnter Festkörperstrukturen beschäftigt, wobei als Leitgedanke der molekulare Ansatz überwog.

Dies führte dazu, daß „... crystal nucleation and growth, ... remained virtual areas of darkness on the map of chemical knowledge“^[8]. Mit einer gewissen Verspätung ging daraus in neuester Zeit das große Interesse an der supramolekularen Chemie hervor, das beispielsweise die Entwicklung funktioneller Werkstoffe stark gefördert hat (molekulare Elektronik^[9], Sensoren^[10] sowie Stoffen mit bestimmten, z.B. mechanischen Eigenschaften^[11]). Traditionell standen die physikalischen Eigenschaften einkristalliner Stoffe (kooperative Phänomene wie der Magnetismus^[12], die Ferroelektrizität^[13] oder die Supraleitung^[14] etc.) nicht im Zentrum des Interesses. In diesem Sinne bemerkte Lüttringhaus^[15]: „In dem Maße, in dem die Chemie sich ausweitete, beschäftigten den Chemiker mehr und mehr die Umsetzungen, immer weniger aber der Zustand seiner Substanzen. Speziell das Studium der Krystalle überließ er den Krystallographen oder Strukturphysikern.“

Mit der Entdeckung der Richtungsabhängigkeit physikalischer Phänomene in Kristallen trat jedoch die Besonderheit des physikalischen Verhaltens einkristalliner Körper ins Blickfeld der Physik. Das Neumann-Prinzip^[16] ermöglichte die qualitative Klassifikation (Punktsymmetriegruppen) einer wachsenden Anzahl von durch Tensoren beschreibbaren Eigenschaften. Der Weg der Festkörperphysik, der durch bedeutende Erfindungen wie die Hochfrequenz-, Halbleiter-, Magnetspeicher- und Laser-Technik ins High-tech-Zeitalter und in die durch nichtlineare Eigenschaften gekennzeichnete Physik fester Phasen geführt hat, wäre ohne ein Experimentieren mit zunehmend komplizierteren Einkristallen nicht denkbar gewesen. Dementsprechend hatte sich die für die Experimente erforderliche Kristallzüchtung im Umfeld der Kristallphysik, neben Kristallographie und experimenteller Mineralogie, entwickelt.

* Prof. Dr. J. Hulliger
 Eidgenössische Technische Hochschule
 Institut für Quantenelektronik
 neue Adresse:
 Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
 der Universität
 Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)
 Telefax: Int. + 31/631-3993

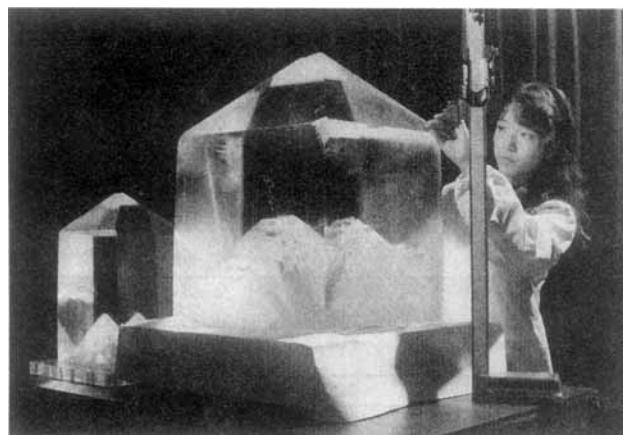
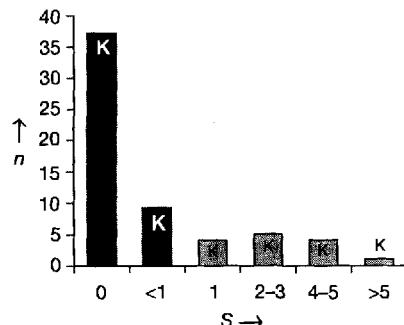


Abb. 1. Kristallisation im Wandel der Zeit. Oben: mittelalterliche Salzgewinnung [2c]: Das Sieden und Auskristallisieren von Vitriolwasser; unten: hochentwickelte Kristallzüchtung großer und reinster KH_2PO_4 -Kristalle für die optische Frequenzverdopplung [4].

Bezeichnenderweise findet sich der obige Passus in der Einleitung zur allgemeinen Laboratoriumspraxis (Kristallisieren) im Band I des Lehrbuchs *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl)^[15], denn auch der heutige Chemiker sieht das Kri-

stallisieren nicht als „sein Thema“ an. Selbstverständlich haben in der Chemie Kristallisationsverfahren stets eine wichtige Rolle gespielt und die ältere Chemie-Literatur hat das „Krystallisieren“ ausführlich beschrieben^[17, 18]. Trotzdem zählt das Kristallisieren nach dem überkommenen Selbstverständnis der Chemie auch heute noch zu den nützlichen Labortechniken, wogegen die eigentliche Kristallzüchtung, d. h. die Wissenschaft von der gezielten Herstellung großer Einkristalle, vorwiegend der physikalischen Forschung zugeordnet wird. Ein Blick in die Vielzahl der heute aufliegenden allgemeinen Chemie-Lehrbücher bestätigt diesen Eindruck (Schema 1). Die relative Häufigkeit, mit



Schema 1. Präsenz der Kristallzüchtung in der „Selbstdarstellung“ der Chemie: 60 neuere allgemeine Lehrbücher der Organischen, Anorganischen und Physikalischen Chemie wurden hinsichtlich Kristallisation, Umkristallisieren, Kristallzüchtung und Kristallwachstum durchgesehen [19]. Das Histogramm zeigt die Häufigkeit, mit der Wissen zu diesem Bereich der Chemie zur Zeit vermittelt wird. S = Anzahl Seiten über Kristallisation (K); n = Anzahl der Bücher: auf rund 43000 Buchseiten kommen ca. 50 Seiten zum Thema ($c_K \approx 0.12\%$). Vergleicht man c_K mit dem entsprechenden Wert von 50 älteren Lehrbüchern der organischen Chemie, ist der heutige c_K -Wert deutlich kleiner.

der Wissen zum Thema Kristallisation vermittelt wird, liegt im Durchschnitt bei nur etwa 0.1 Prozent^[19]. Der Hauptanteil der aktuellen Chemie-Lehrbücher weiß darüber nichts zu berichten, auch nicht über die zuvor angesprochenen Festkörpereigenschaften interessanter Stoffklassen. (Die Durchsicht bekannter Chemie-Zeitschriften (1968–1991) hat ein ähnliches Bild ergeben.) Im Vergleich zu Lehrbüchern, die vor 20 bis 40 Jahren publiziert wurden, hat in neuerer Zeit der Anteil an beschriebinem Fachwissen bezüglich der Kristallisation zudem klar abgenommen. Man ist geneigt anzunehmen, daß die Situation in der Literatur zur Festkörperchemie besser ist, doch neulich zu-



Jürg Hulliger wurde 1953 in Zürich geboren. Er studierte Chemie an der ETH Zürich und diplomierte in der Physikalischen Chemie. Die Promotion erfolgte am anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich bei Prof. J. H. Ammeter. Nach einjährigem Aufenthalt an der Pennsylvania State University trat er an der ETH Zürich am Institut für Festkörperphysik (später Quantenelektronik) die Nachfolge von Prof. H. Arend an. Als Oberassistent leitete er dort 1987–1993 eine Gruppe für Kristallzüchtung. 1993 folgte er einem Ruf ans Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern. Seine Forschungsgebiete sind: Chemie, Kristallzüchtung und physikalische Eigenschaften von anorganischen und organischen Festkörpern; Entwicklung spezieller Methoden der Kristallzüchtung und in-situ-Charakterisierung des Kristallwachstums.

sammengenfaßte Meinungen^[20] zum Thema „Is Everything O.K. with Solid-State-Chemistry?“ weisen nicht darauf hin: „... there is no text-book on solid-state chemistry adequate for modern science...“^[20]. In den Schlußfolgerungen faßt der Rezensent die geäußerten Ansichten in einer Umfrage unter 50 Fachleuten der Festkörperchemie folgendermaßen zusammen:

„It is high time to recognize that besides classical chemistry, which deals with individual molecules and atoms or ions, there exists chemistry where chemical transformation has a collective character. This chemistry cannot be equated with classical chemistry nor extrapolated from it^[20].“

Im Falle der Festkörperchemie wird der kollektive Charakter der Prozesse, die zur Bildung komplizierter Festkörper führen, zwar betont, doch blieb selbst bei dieser Gelegenheit die generelle Bedeutung von Verfahren und Mechanismen des Kristallwachstums sowie deren instrumentalanalytische Charakterisierung unerwähnt. Wir dürfen ohne Übertreibung behaupten, daß Festkörpereigenschaften im Sinne der Physik in Verbindung mit Kristallzüchtung (Einkristallsynthese – im Gegensatz zur Molekül- oder herkömmlichen Festkörpersynthese) in der Chemie bisher nicht oder nur am Rande behandelt wurden.

Wie verlaufen demgegenüber die Entwicklungen im Bereich der Materialwissenschaften (vgl. beispielsweise die 1988 neu gründete Zeitschrift *Advanced Materials*, VCH, oder *Issues and Opportunities in Materials Research*^[21]), zu deren Erfolge die chemische Synthese maßgeblich beiträgt? Der Begriff crystal engineering wurde nach 1945 durch von Hippel^[22] geprägt und ist in seiner weiteren Entwicklung (Hahn^[23], Kitaigorodski^[24], Arend^[25], Willet^[26], F. Hulliger^[27], Kaldus^[28], Leiserowitz et al.^[29], Schmidt^[30], McBride et al.^[31], Desiraju^[32], Etter^[33], Fagan et al.^[6] u.a.) als Festkörperchemie-Analogon zum molecular engineering, der Syntheseplanung, zu verstehen. Eine der großen Herausforderungen der modernen Chemie besteht darin, gewisse Denkweisen zu fördern und Methoden zum Aufbau supramolekularer Strukturen weiterzuentwickeln, im speziellen die Synthese einkristalliner Werkstoffe mit maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften (siehe Tabellen in Lit.^[3, 34]).

In diesem Zusammenhang verdienen insbesondere neue topochimische Ansätze, die als Nanochemie^[35] bezeichnet werden, besondere Beachtung (z.B. Ozin^[36]). Dem heutigen Kristallsynthesechemiker steht eine Reihe äußerst vielfältig einsetzbarer Methoden zur Verfügung, die den gezielten Aufbau von Festkörperstrukturen oder gezielte Synthesen von Molekülen ermöglichen, die auf dem klassischen Weg nicht herzustellen waren. Dazu gehören (neben den von Ozin^[36] diskutierten Möglichkeiten sowie den Fulleren synthesen) insbesondere die Molekularstrahlepitaxie (MBE)^[37], die Abscheidung aus der Gasphase (MOCVD, CBE) unter Verwendung von metallorganischen Ausgangsverbindungen^[38] oder dem Plasma, das Langmuir-Blodgett-Verfahren^[39] sowie spezielle Ansätze der Topochemie^[40]. Auch besteht eine Analogie zwischen mechanistischen Konzepten der Molekülsynthese und der kontrollierten Kristallisation: Kahr et al.^[31] haben beispielsweise das Entstehen von wachstumsgenuine Stellen eines Keimkristalls mit dem Startpunkt einer Radikalkettenreaktion verglichen (siehe Abschnitt 2.1). Der Begriff Chemospezifität entspricht bei

der Kristallisation der selektiven Auswahl einzelner Gastmoleküle, Regiospezifität zeigt sich in der Veränderung des Habitus und Stereospezifität in der räumlichen Verteilung von Fehlstellen.

Gerade die aktuellen Errungenschaften der Synthesechemie wie supraleitende Oxide^[41], magnetisch ordnende organische oder metallorganische Verbindungen^[42], Fullerene^[43] und ihre Derivate sowie organische, stark nichtlinear optische Verbindungen^[44] interessieren hinsichtlich ihrer besonderen, ausgeprägten physikalischen Festkörpereigenschaften, zu deren detaillierten Untersuchung einwandfrei definierte Einkristalle, zunehmend auch epitaktische Dünnfilme erforderlich sind. Ganz allgemein gilt, daß nach der Entdeckung (klassische Synthese) neuer Stoffe erst mit der Herstellung einkristalliner Proben (von bekannter Realstruktur) eine detaillierte Untersuchung der physikalischen Eigenschaften möglich wird. Einkristalle, epitaktische Dünn schichten und Fasern einer steigenden Anzahl der unterschiedlichsten Verbindungen gehören heute unbekritten zum Fundament der materialwissenschaftlich ausgerichteten Forschung und Technik. Hier resultieren die Erfolge weitgehend aus einer interdisziplinären Denk- und Arbeitsweise, bei der die Lösung komplizierter Materialforschungsvorhaben das Ineinandergreifen von Chemie und Physik erfordert. Im aussichtsreichen „Durchdringungsgebiet“ von Chemie und Physik ist die moderne Kristallzüchtung tätig, d.h. sie untersucht Wachstumsvorgänge und entwickelt spezielle Züchtungsverfahren für Volumeneinkristalle, epitaktische Schichten und Fasern mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Um hier nur ein Beispiel hervorzuheben: „Materials are really the key to new solid state lasers“ (Chai^[45]). Nach der ersten Entwicklungsphase von Festkörperlasern in den sechziger und siebziger Jahren hat neuerdings eine verstärkte Suche nach weiteren Wirtsgitterkristallen^[46] eingesetzt, die, neben Halbleiterlaserdiode mit höherer Leistung und kürzerer Wellenlänge vor allem abstimmbare und Up-conversion-Systeme^[47] zum Ziel hat. Dies ist für Fluoridgläser^[48] sowie die Kristallzüchtung von Fluoriden (LiYF_4 , KYF_4 etc.) und Oxiden (Silicate, Grana te etc.) von Bedeutung.

Beschäftigt man sich mit den Perspektiven, müssen sich Chemiker jetzt die grundlegende Frage stellen, inwieweit sie Festkörpereigenschaften und die Einkristallsynthese künftig als eines ihrer neuen Leitmotive in Forschung und Lehre akzeptieren und integrieren.

Doch nicht nur im Kontext komplexer Materialforschung spielen Einkristalle eine entscheidende Rolle: Nach wie vor ist für den Chemiker die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Strukturbeweis, von dem die Diskussion molekularer und anderer Eigenschaften abhängt (insbesondere für einen Vergleich mit quantenchemisch berechneten Strukturen).

Auf der Basis des Umrissenen wird in den folgenden Abschnitten zweierlei versucht: 1) Dem Chemiker die grundlegenden Prinzipien des Kristallisierens und der Einkristallzüchtung aus moderner Sicht einführend darzustellen (vgl. speziell Lit.^[3, 34, 49]) sowie 2) methodische Ansätze anhand von Beispielen aus der Praxis zu diskutieren, die zum Fortschritt in der chemischen Massenkristallisation (im Labormaßstab), der Herstellung kleiner (für die Strukturforschung) und größerer (für die physikalische Festkörperforschung) Einkristalle beitragen könnten.

1.2. Vom Kristallisieren zur Einkristallzüchtung

Das Kristallisieren ist eine der vollkommensten Reinigungsoperationen ... [17b]

Für die Organische Chemie war die Kristallisation über lange Zeit eines der wirkungsvollsten Verfahren zur Reinsynthese von Stoffen, insbesondere bei der Trennung von Enantiomeren (Racematspaltung). Mit der Entwicklung chromatographischer und anderer Trennverfahren (einschließlich chiraler stationärer Phasen) hat die Kristallisation selbst als Labortechnik an Bedeutung verloren (dies dürfte der Hauptgrund sein, warum sie von den neueren Lehrbüchern der Allgemeinen Chemie nur kurz oder nicht mehr behandelt wird), wogegen Methoden zur Herstellung von kleineren Einkristallen oder Polykristalliten hauptsächlich für die vollständige Kristallstrukturanalyse mit Röntgen- oder Neutronendiffraktion gebräuchlich blieben.

Insgesamt haben zumindest die im Schema 2 zusammengestellten Fachbereiche, für die Kristallisationsverfahren entwickelt wurden oder in denen solche Anwendung fanden, innerhalb der chemischen Forschung und Technik Bedeutung erlangt. Der

1. Industrielle Kristallisation [50–53]

Umsatz an a) polykristallinen Massengütern mit schätzungsweise mehr als 10^6 t pro Jahr für einzelne Produkte wie NaCl, Harnstoff, Zucker oder Zeolith Linde A mit 10^5 t pro Jahr [54]; b) Einkristallherstellung von Elementen (z.B. Si, dislokationsfrei: 10^4 t pro Jahr) [55] und Verbindungen (z.B. kubisch stabilisiertes ZrO_2 : 300 t pro Jahr) [56]

2. Kristall- und Moleküllstrukturbestimmung

(ca. 8000 neue Kristallstrukturen pro Jahr)

3. Trennung, Reinsynthese und Reinheitsprüfung von Feinchemikalien, Pigmenten und Naturstoffen

4. Racematspaltung, absolute Konfigurationsbestimmung [29, 57]

5. Kristallisation makromolekularer Stoffe (Proteine, Polymere) [58, 59]

6. Messung physikalischer Eigenschaften mit spektroskopischen und physikalischen Methoden

7. Biokristallisation (auch medizinischer Bereich: Osteoporose (zit. Lit. in [3], Nieren- und Gallensteine) [60]

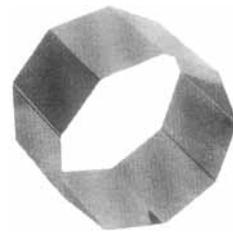
8. Synthese unter topochemischer Kontrolle [40, 61] (z.B. Crack-Katalysator auf Zeolithbasis [54])

Schema 2. Fachbereiche, in denen Kristallisationsverfahren innerhalb der chemischen Forschung und Technik Bedeutung erlangt haben.

industriellen Kristallisation^[50] kommt zweifellos die größte Bedeutung zu: Bei der Produktion von Massengütern bedingen Reinheitsansforderungen und die Bildung einer verfahrenstechnisch geeigneten, verbraucherfreundlichen Kristallmorphologie^[51, 52] oder Partikelgrößenverteilung von Agglomeraten^[53] eine Prozeßführung, bei der die keimbildenden und wachstumskinetischen Mechanismen für ein gegebenes hydrodynamisches Regim und der Einfluß von oberflächenaktiven Komponenten (maßgeschneiderte Trachtmofifikatoren^[62]) weitgehend bekannt sind. Was die industrielle Herstellung von meist größeren Einkristallen mit definierter Realstruktur betrifft, sind einerseits hochreine Ausgangsstoffe, andererseits feinst gesteuerte Züchtungstechnologien erforderlich (Abb. 2)^[3, 4, 55, 63].

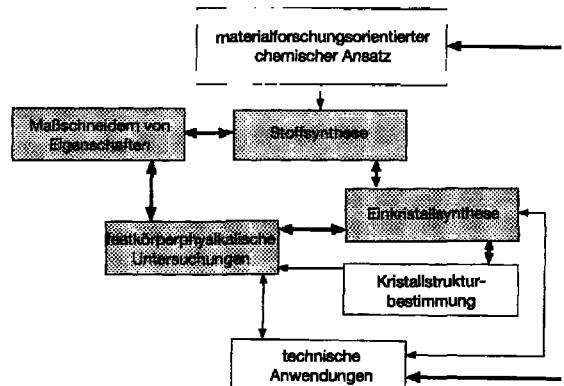
Für Laboratorien dürfte hinsichtlich des Bedarfs an kleinen (lineare Abmessungen d kleiner als ein mm) Einkristallen die Strukturaufklärung mit gegenwärtig etwa 8000 neuen Kristallstrukturen pro Jahr an zweiter Stelle stehen, gefolgt von der Reinsynthese und Racematspaltung. Da eine nähere Diskussion aller heute für die Kristallisation relevanter Gebiete weit über

Abb. 2. Spezialtechnologie (edge-defined film-fed growth) zur ökonomischen Produktion von Si-Solarzellen. Acht- oder neuneckige, dünnwandige Einkristallkörper von mehreren Metern Länge werden aus der Schmelze durch einen Ziehprozeß erhalten [63].



die Möglichkeiten dieser Arbeit hinausginge, wird jeweils auf neuere Literatur verwiesen.

Zusammenfassend kann die chemische Kristallisation in drei Bereiche mit methodisch unterschiedlichen Arbeitsweisen eingeteilt werden: a) die Massenkristallisation, b) das Kristallisieren kleiner Einkristalle (d kleiner als ein mm) und c) die Einkristallzüchtung ($1 \text{ mm} \lesssim d \lesssim 1 \text{ m}$). Da die moderne Materialforschung und Kristallzüchtung sich an denselben Vorgehensweisen orientiert, sei diese Einteilung für den methodologischen Aufbau von Abschnitt 3 verbindlich. Dies bedeutet, daß von neu synthetisierten Verbindungen die angestrebten Festkörper-eigenschaften zuerst an polykristallinen, z.B. keramischen, und kleinen einkristallinen Proben untersucht und schließlich über die Entwicklung von spezifischen Verfahren der Einkristallzüchtung (Volumen-, Dünnschicht- und Fasereinkristalle) fein erfaßt werden (Schema 3). Ausgehend vom materialfor-



Schema 3. Chemic und Kristallzüchtung: Vernetzung der Prozesse im materialwissenschaftlichen Ansatz unter Berücksichtigung der Einkristallsynthese.

schungsorientierten chemischen Ansatz geht hier die herkömmliche Stoffsynthese unter dem Gesichtspunkt der zu erzielenden Festkörpereigenschaften schließlich in die Einkristallsynthese über.

Angesichts der ständig wachsenden Zahl von neuen Verbindungen, die möglichst umfassend charakterisiert werden sollen, stellt sich die Frage nach einfachen, aber erfolgssicheren Strategien des Kristallisierens. Eine theoretische Abschätzung des Aufwands (manyyears investments) von Tiller^[49] (seine Terminologie ist in Klammern angegeben), die sich auf die Antwort-(response)-Theorie stützt, ergab zweierlei. 1. Das verbreitete Bild über die Kristallzüchtung (black box system) führt wegen des hochdimensionalen ($j + k$)-Parameterraums ($j = \text{Zahl der}$

Materialparameter, k = Zahl der experimentellen Parameter) in der praktischen Durchführung zur Sammlung von Anleitungen, wobei die Kristallzüchtung als eine Mischung aus Kunst und Zufall betrachtet wird (art-based-technology). 2. Ein systematischer Ansatz, der eine Modellvorstellung über die zu lösenden Probleme (clustering) voraussetzt, führt zu einer wissenschaftlich orientierten Vorgehensweise und damit zur Minimierung der Zahl der Experimente (science-based-technology). Für die Praxis einer intelligent durchgeführten Kristallisation im Labormaßstab resultiert daraus ein Ansatz, der in den Abschnitten 3.2 und 3.3 diskutiert wird. Dieser beinhaltet die explorativen Methoden des Kristallisierens und die fortgeschrittenen Methoden der Einkristallzüchtung.

Als explorativ sind all jene Methoden zu bezeichnen, die systematisch phänomenologische Erfahrungen durch einen minimalen experimentellen Aufwand nutzen, etwa durch das gezielte Einsetzen von Selbstregelmechanismen. Damit können in vielen Fällen erste Kristalle gewonnen werden, die in einer zweiten Stufe als Keime für die fortgeschrittene Einkristallzüchtung verwendbar sind. Die sogenannte Temperaturdifferenz-Methode der Lösungszüchtung (siehe Abschnitt 3.2) ist als einfaches Beispiel einer science-based-technology anzusehen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß H. T. Arend im Laufe seiner Tätigkeit als Kristallzüchter an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich viel zur Entwicklung und Verbreitung explorativer Strategien des Kristallisierens beigetragen hat.

Künftig dürfte die elektronische Handhabung von methodischem und stofflichem Wissen dem Chemiker eine Datenbank, in der das Wissen über die Kristallisation gespeichert ist, (computer knowledge base for crystallization^[64]) bereithalten. Seit 1990 liegt eine erste Datenbank^[64] in dieser Fachrichtung vor; man darf hoffen, daß durch vielfältige Anwendung die Brauchbarkeit und die Mängel erkennbar werden. Dennoch werden Datensysteme den Fachmann in absehbarer Zeit nicht ersetzen können. Stellt sich ein Problem selbst für den Kristallzüchter, den Experten als zu schwierig heraus, so wird die vorliegende elektronische Strategie dem Fall auch nicht beikommen: „The expert then falls back on his intuition and far more wide background knowledge“^[64]. Für die Kristallisation biologischer Makromoleküle kann eine weitere elektronische Datenbank zitiert^[65] werden, worin Daten über mehr als 1000 Kristallformen von mehr als 600 biologischen Makromolekülen gespeichert sind. Ansätze zur systematischen Proteinkristallisation (successive automated grid searches) werden von Weber diskutiert^[58].

Neben den elektronischen Medien ist nicht zu vergessen, daß vor allem in der älteren organisch-chemischen Literatur^[15, 18] ein reicher Erfahrungsschatz zur Lösung von Kristallisationsproblemen vorliegt, der heute in methodischer Hinsicht erweitert werden kann.

Die bisherigen Ausführungen hatten zum Ziel, die Bedeutung der Kristallisation in der Chemie zu beleuchten sowie die Gesamtproblematik gedanklich für die weitere Diskussion im Rahmen der Ansätze der modernen Kristallzüchtung vorzubereiten. Nach der theoretischen Übersicht (Abschnitt 2) wird in Abschnitt 3 eine stark praxisorientierte Systematik vorgestellt. In Abschnitt 4 schließlich ist die Kristallzüchtung dreier aktueller Stoffklassen kurz diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen des Kristallwachstums

2.1. Energetik und Kinetik der Keimbildung und des Volumenwachstums

A crystal is nothing but a large molecule.
Van Vleck^[66]

Die Kristallisation führt zum Aufbau von supraatomaren und supramolekularen Ordnungszuständen, deren mikroskopische Realstruktur und makroskopische Morphologie durch energetische, kinetische und Transport(Masse und Wärme)-Mechanismen der Anlagerung von Gitterbausteinen bestimmt werden. Das bedeutet: Als Nichtgleichgewichtsprozeß ($\Delta G(N \rightarrow K) = G_K - G_N < 0$; K = Kristall, N = Nährphase) eines heterogenen Systems ist der Endzustand eines makroskopischen Kristalls das Resultat des zeitlichen Verlaufs des Ausmaßes der lokal wirksamen, thermodynamischen Überschreitung (Zustand nahe oder fern vom Gleichgewicht) $\Delta G(x,y,z; \Delta p, \Delta T, \Delta X_i)$, der Ableitung der Kristallisationswärme sowie des Zuflusses von Bausteinen und des Rückflusses dispersiver und anderer Komponenten, die nicht oder nur in geringen Mengen ins Gitter aufgenommen werden^[49]. Erfolgt das Wachstum bei hoher oder tiefer Temperatur (auch Druck) sind bei der Überführung des Systems auf Normalbedingungen zusätzlich Defektgleichgewichte zu berücksichtigen (z.B. Schottky-Defekte^[67]). Das Kristallwachstum ist als komplexer (Neuhaus^[68]) Vorgang anzusehen, der – mechanistisch in Teilschritte zerlegt, – heute weitgehend erkennen läßt, welche Konsequenzen sich für experimentelle Verfahren ergeben, um Einkristalle mit maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften hervorzubringen.

Kinetische Effekte (bei großer Überschreitung, z.B. in der MBE- oder MOCVD-Technik^[69]) ermöglichen den Aufbau von heteroepitaktischen Schichten^[70], Übergittern oder mechanisch stark verspannter Dünnschichten^[70, 71], beeinflussen überdies das Verteilungsgleichgewicht von Dotierungen^[49] und dominieren die Morphologie^[72]. Als Beispiel für ein kinetisch kontrolliertes Kristallwachstum sei hier auf optisch anomale Kristalle hingewiesen^[31], wo ein regelmäßiger Einbau von Fremdkomponenten oder eine Fehlorientierung von Gitterbausteinen die Symmetrie einzelner Wachstumssektoren herabsetzt.

Während in den sechziger und siebziger Jahren das Kristallwachstum vor allem phänomenologisch studiert wurde^[73], hat die Entwicklung neuer experimenteller Techniken der in-situ-Wachstumsuntersuchung in den achtziger Jahren die Einblicknahme auf der atomaren/molekularen Ebene ermöglicht (Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^[74], hochenergetische Reflexionselektronendiffraktion (RHEED), tiefenergetische Elektronendiffraktion (LEED)^[75], Synchrotron- und Lichtstreuungsexperimente an der Kristall-Nährphasen-Grenzschicht (KNG)^[76], Tunnel- (STM)^[77] und Rasterkraftmikroskopie (AFM)^[78]). Lichtstreuungsexperimente haben beispielweise gezeigt, daß bei der Kristallisation aus einer unterkühlten Schmelze der wachsende Kristall von einer vorgeordneten Schicht umgeben ist^[76], die je nach Unterkühlungsgrad bis zu einigen μm dick werden kann. In-situ-Beobachtungen des An- und Umlagerungsverhaltens von Pt-, Au- und Pb-Metallclustern im Vakuum konnten mit TEM abgebildet werden^[79] (Videoaufnahmen).

In bezug auf die theoretischen Grundlagen^[73] (historische Angaben siehe Lit.^[2, 34]) wurden die frühen Erkenntnisse von Gibbs (1878), Wulff (1895), Volmer (1926), Kossel (1927), Stran-ski (1928) und anderen durch die Entdeckung des energetisch begünstigten Wachstums über Schraubenversetzungen (Burton, Cabrera, Frank (BCF-Theorie, 1949^[80])), die Behandlung morphologischer Stabilitäts/Instabilitäts-Kriterien (Mullins, Sekerka, 1963^[81]) für die Kristall-Nährphasen-Grenzschicht sowie bezüglich des Einbaus von Verunreinigungen (Burton, Prim, Slichter, 1953^[82]) grundlegend erweitert. In neuerer Zeit veranschaulichen Monte-Carlo-^[83], Molecular Modeling- und ab-initio-Simulationen (für Si, GaAs, Edelgase etc.)^[84] mit räumlicher und zeitlicher Auflösung die Schritte des Wachstums an einer Kristallfläche. Auch in der Berechnung der bindungsenergetisch zu erwartenden makroskopischen (hkl) -Flächen sind Fortschritte erzielt worden^[85] (zur Übersicht bezüglich theoretischer Modelle; siehe Lit.^[3]).

Von fundamentalem Interesse ist das Verständnis der mechanistischen Schritte der homogenen Keimbildung^[53, 86]: Ausgehend von der statistisch ungeordneten Nährphase N ($T > T_{\text{Gleichgewicht}}$) durchläuft im unterkühlten oder übersättigten Zustand die strukturbildende Selbstorganisation der Komponenten mehrere Stufen (Abb. 3)^[87] bis ein Reaktionsprinzip (unter Beteiligung molekularer Erkennungsmechanismen) in Kraft tritt, dessen Elementarschritte, unendlich oft wiederholt, zum Makromolekül Kristall führen. Homogene Keimbildung

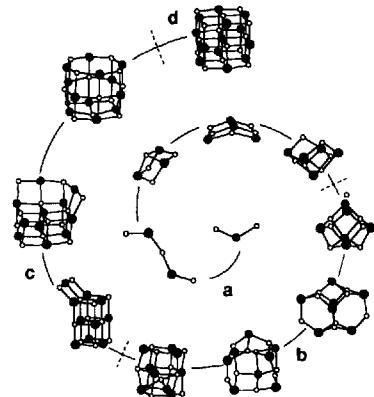


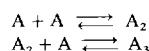
Abb. 3. Quantenmechanisch berechnete Strukturevolution der stufenweisen Entstehung der NaCl-Gitterzellenanordnung aus [87a]. Zusätze vom Verfasser. a) Kleinere Aggregate, b) Clusterbildung, c) Übergang zur NaCl-Gitterstruktureinheit, d) erste „Elementarzelle“.

und Kristallwachstum können in Analogie zu chemischen Reaktionen^[49, 86a] gemäß Schema 4 beschrieben werden. Als Illustration des stufenweisen Aufbaus bei der Keimbildung zeigt Abbildung 3 quantenmechanisch berechnete Strukturen^[87a] von Assoziaten und Clustern ($\text{Na}^+(\text{NaCl})_n$) bis hin zur Bildung einer ersten NaCl-Elementarzellenstrukturanzordnung (Gasphase).

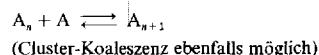
In der klassischen Kapillarapproximation geht mit dem Übergang von kleinen molekularen Agglomeraten zu Clustern (C) zunehmender Größe der Aufbau einer Phasengrenzfläche (Oberfläche) einher, womit sich die Clusterbildungsenergie ΔG_C aus je einem Volumen- und Grenzflächenterm zusammensetzt. Für einen als kugelförmig angenommenen Keim in Lösung wird

$\Delta G_C^{[53]}$ durch Gleichung (a) beschrieben, wobei der Clustradius r^* [Gl. (b)] die kritische Größe und ΔG_C^* [Gl. (c)] die Aktivierungsenergie zur Überwindung der kritischen Größe des Keims darstellt. v steht für das Molvolumen des Clusters; $\sigma = (X - X_0)/X_0$ für die (relative) Übersättigung^[88], X_0 für die Gleichgewichtskonzentration, γ für die Grenzflächenenergie pro Einheitsfläche und k_B für die Boltzmann-Konstante. Der Übergang ins Wachstum makroskopischer Kristalle (Reaktionen 3 und 4 in Schema 4) kann durch energetische Fluktuationen im System erfolgen, wobei r^* und ΔG_C^* überwunden werden.

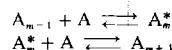
1) Bildung von Assoziaten aus Monomeren A



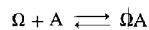
2) Aufbau von Clustern



3) Bildung des kritischen Keims A_m^* und dessen Wachstum



4) Anlagerung an makroskopischen Kristallflächen (Ω)



Schema 4. Reaktionsschema der homogenen Keimbildung.

Nach Larson et al.^[89] führt die Berücksichtigung der Oberflächenkrümmungsanisotropie (etwa bei der Anlagerung von Clustern an makroskopische Oberflächen) zu einer thermodynamischen Stabilisierung von kleinen Clustern mit $r < r^*$. In realen Systemen (im übersättigten Zustand) existiert demnach eine spezifische Verteilung metastabiler oder stabiler, aber unterkritischer Keime unterschiedlicher Größe r . Da r^* von σ abhängt, ist mit dem Erstellen der ersten Gitterzellenanordnung im allgemeinen noch nicht die kritische Keimgröße erreicht. Statistisch thermodynamische Modelle bestätigen die Kapillarapproximation [Gl. (a)] bis zu Clustergrößen von etwa 10–30 Atomen/Molekülen^[86a]. Gasphasenexperimente von Volmer et al. ergaben, daß kondensationsfähige Tröpfchen organischer Verbindungen einen Durchmesser von $r^* = 0.8\text{--}1.5\text{ nm}$ und $n = 30\text{--}130$ Moleküle aufweisen^[50], womit für das Kapillarmodell eine realistische Beschreibung zu erwarten ist. Für Flüssig-fest-Phasensysteme ist experimentell einiges über die Größenverteilung und Konzentration von Clustern bekannt; Strukturinformationen fehlen jedoch weitgehend. Die Größe von Clustern in Lösungen liegt im Bereich von 1–10 nm mit bis zu ca. 1000 Molekülen^[89].

Nach der Boltzmann-Statistik ist die Zahl der Cluster, die sich im Zustand mit ΔG_C^* befinden, proportional $\exp(-\Delta G_C^*/k_B T)$. Die Keimbildungsgeschwindigkeit J ist daher mit dem Arrhenius-Verhalten in Einklang. Dies gilt beispielsweise für Schmelzen, wenn die Keimbildung knapp unterhalb der Liquidustemperatur erfolgt, wo die Aktivierungsenergie für die Diffusion wesentlich kleiner als ΔG_C^* ist. Unter Berücksichtigung des Dif-

fusionsbeitrags ΔG_D^* kann (für Lösungen) J gemäß Gleichung (d) formuliert werden^[53], wobei hier v_L das Molvolumen des Lösungsmittels, \hbar die Plancksche Konstante ist.

$$J = k_B T / \hbar \cdot \exp(-\Delta G_D^*/k_B T) \cdot v_L^{-1} \cdot \exp(-\Delta G_C^*/k_B T) \quad (d)$$

Wie Messungen von Tammann (1898) und anderen zeigen^[18, 34, 86b], kann $J(\sigma)$ ein relativ scharfes Maximum aufweisen, womit die Temperaturbereiche für die maximale Keimbildung und die maximale Wachstumsgeschwindigkeit im allgemeinen nicht merklich überlappen. Bei der Proteinkristallisation ist eine der Hauptschwierigkeiten, die Bedingungen bezüglich der Keimbildung und des Wachstums separat zu optimieren^[58].

In vielen Systemen verläuft die Keimbildung meist heterogen, da Wechselwirkungen mit Feststoffteilchen oder Gefäßwänden die Aktivierungsenergie und die Keimbildungstemperatur herabsetzen. Ist die kritische Keimgröße einmal erreicht, zählt die weitere Materialanlagerung zum Wachstum makroskopischer Kristalle (Analogie zu Polymerisationsreaktionen), wofür verschiedene Mechanismen innerhalb der KNG wirksam werden können^[34, 86b, 73]. Experimentell und theoretisch wird unter anderem zwischen dem Wachstum an einer atomar/molekular rauen oder an einer glatten, aber gestuften Oberfläche sowie dem Wachstum durch Schraubenversetzungen unterschieden. Abhängig von den Transportmechanismen, die Bausteine energetisch bevorzugt in der Halbkristall-Lage (kink position) einbauen, sind die Stufengeschwindigkeit v und die makroskopisch messbare Flächenvorschubgeschwindigkeit R (R : linear oder nichtlinear) eine Funktion der Übersättigung σ . Im Falle der Anlagerung aus Lösungen unter dem Einfluß der Adsorption an der Wachstumsfläche sowie von Schraubenversetzungen (BCF-Theorie^[80]) wird R ^[90] durch Gleichung (e) beschrieben, wobei k_1 , k_2 kinetische, temperaturabhängige Konstanten sind.

$$R = k_2 \sigma^2 \tanh(\sigma^{-1} k_1/k_2) \quad (e)$$

Für kleine σ -Werte wird ein parabolisches und für größere ein lineares Geschwindigkeitsverhalten erwartet (v hängt linear von σ ab). Detaillierte Messungen^[91] von $R(\sigma)$ und $v(\sigma)$ an KH_2PO_4 beispielsweise haben für kleinere σ -Werte beträchtliche Abweichungen von dem zu erwartenden parabolischen Verhalten gezeigt, was dem Einfluß von Fremdstoffen zugeschrieben wird. Erst oberhalb einer kritischen Übersättigung σ' steigt die Geschwindigkeit R merklich an (Unterdrückung des Wachstums bei kleiner Überschreitung). Dies zeigt einmal mehr, welche wichtige Rolle der Vorreinigung von Stoffen zukommt, ehe Mechanismen der Kristallisation untersucht und interpretiert werden können. Da spezifische Verunreinigungen bis in den ppm-Bereich Wirkung zeigen, stellt sich hier für die präparative und analytische Chemie keine leichte Aufgabe. Dies hilft zu verstehen, warum in gewissen Fällen selbst bei Verwendung von Keimen und relativ hoher Überschreitung ($\Delta T, \sigma$) kein oder nur ein sehr langsames Kristallwachstum beobachtet wird. Aus der allgemeinen Erfahrung mit löslichen Stoffen verschiedentlicher Art kann gesagt werden, daß für die chemische Kristallisation zuweilen nicht das eigentliche Kristallwachstum problematisch verläuft, sondern die Keimbildung. Diese erfolgt in vielen Systemen bei zu hoher Übersättigung, womit das Volumenwachstum

dann zu schnell abläuft. Die separate Keimherstellung für eine nachfolgende Kristallisation wird daher empfohlen.

Fremdstoffe können selbst ohne Adsorption an wachstumsaktiven Plätzen eine Verlangsamung der Anlagerung verursachen. Mit $k_0 < 1$ (Nernstscher Verteilungskoeffizient $k_0 = X_K/X_N$) reichern sich während des Wachstums in der Nahzone die Fremdstoffe und auch die dispersiven Komponenten^[34] an, was gemäß dem Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems (siehe Abschnitt 2.2, Abb. 6, Typ I, III) beispielsweise zum Absinken der Liquidustemperatur führt, womit bei unverändert gehaltener Systemtemperatur (thermisch als homogen vorausgesetzt) die Unterkühlung ΔT oder die Übersättigung σ abnimmt, d.h. das Wachstum verlangsamt wird. Eine Verringerung der Nahzonenbreite durch ein entsprechendes Strömungsprofil in der Nährphase und eine gute volumenmäßige Durchmischung sind daher von Vorteil. Bezuglich des Gitterbaus von Fremdstoffen wird eine kinetisch bedingte Erhöhung der Konzentration X_K beobachtet. Abhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit R und dem hydrodynamischen Zustand ist $k_{\text{kinetisch}} > k_0$ und geht in extremen Fällen gegen 1, womit $X_K \approx X_N$. Analog dem Resultat vergleichbarer Ansätze beschreibt die Theorie von Burton et al.^[82] diesen Sachverhalt [Gl. (f)], wobei D die Diffusionskonstante, δ die Dicke der Kristall-Nährphasen-Grenzschicht und k_{KNG} den Nernstschen Verteilungskoeffizienten in der KNG (Näherung: $k_{\text{KNG}} \approx k_0$) bezeichnet.

$$k_{\text{kinetisch}} = k_{\text{KNG}} [k_{\text{KNG}} + (1 - k_{\text{KNG}}) \exp(-R\delta/D)]^{-1} \quad (f)$$

Die bekannte Regel, wonach bei der Reinigungskristallisation langsam kristallisiert werden soll, wird damit bestätigt. Da ein zu schnelles Wachstum zu einem makroskopischen Einschluß von Nährphase führen kann, ist ein hinreichend langsames Wachstum immer ratsam (vgl. vorangegangene Bemerkung über Keimbildung bei hohem σ -Wert).

2.2. Phasendiagramme und Systematik der allgemeinen Methoden der Kristallzüchtung

Die experimentelle Kristallzüchtung erfordert genaue Kenntnisse der entsprechenden Phasendiagramme, zumindest im Existenzbereich ($\Delta p, \Delta T, \Delta X$) der zu kristallisierenden Primärprodukte. Da die nötigen thermodynamischen Daten nur in relativ wenigen Fällen bekannt sind oder bezüglich der Genauigkeit der Größen p , T und X nicht ausreichen, sind Phasendiagramme oft ausschnittsweise unter vergleichbaren Bedingungen wie die für die spätere Kristallzüchtung (Behälter, Reinheitsanforderungen, Zeitmaßstäbe^[92] etc.) eigens zu bestimmen (zu den experimentellen Methoden^[93]; Daten vgl.^[94]). Bei thermoanalytischen Verfahren empfiehlt sich eine Kombination aus einer Bestimmung energetischer Umsätze und der visuellen Beobachtung der Verflüssigungs- und Kristallisationsprozesse. Damit werden spezifische Informationen gewonnen, die für die reine Phasendiagrammerstellung von nebensächlicher, für das Kristallwachstum jedoch von wesentlicher Bedeutung sein kann (Vorhandensein kleiner Mengen an ungelösten Feststoffen, etwa Trübungen, auch Entmischungen von Schmelzen/Lösungen; morphologische Aspekte; wachstumsbedingte Farbeffekte etc.).

Als Anwendungsbeispiel aus der Hochtemperatur-Lösungszüchtung sei hier eine experimentelle Vorgehensweise kurz besprochen, die als explorative Technik (vgl. Abschnitt 3.2) bei der Bestimmung der Wachstumsbedingungen zur Abscheidung epitaktischer $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ -Schichten eingesetzt wurde^[95].

Hochschmelzende Stoffe (beispielsweise ABO_3 -Perowskite) können durch Fluxmittel (Flußmittel), d. h. tieferschmelzende Oxide oder Halogenide, bei erheblich niedrigeren Temperaturen als dem Schmelzpunkt der reinen Stoffe in Lösung gebracht und kristallisiert^[96, 97] werden. Hierzu ist zumindest ausschnittsweise das quasibinäre Phasendiagramm zu kennen (siehe Abb. 6, 7). Durch den in Abbildung 4 schematisch gezeigten Versuchsaufbau können für Temperaturen bis ca. 1200 °C durch visuelle Beobachtung und/oder thermoanalytische Messungen Auflösungs- und Kristallisationsvorgänge in situ untersucht werden.

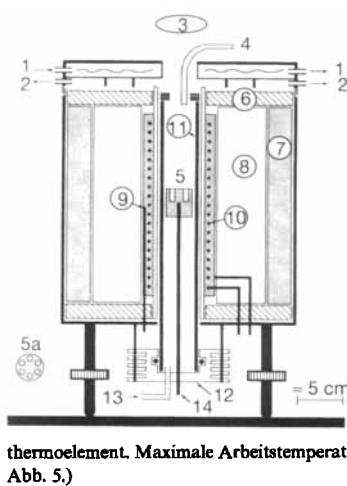


Abb. 4. Hochtemperatofen zur visuellen Beobachtung von Auflösungs- und Kristallisationsphänomenen [95]. Im dargestellten Ofeneinsatz können sechs Pt-Tiegel simultan mit Proben beschickt werden. Komplementäre Aufstellung: zwei Tiegel + DTA. 1: Wasserkühlung, 2: Abzug für Emissionsgase, 3: Stereolupe, 4: Quarzlichtleiter zur Beleuchtung der Proben, 5: Inconel-600-Tiegelhalter, 6–8: Isolierstoffe (Keramikpulver und Watte), 9: Regelthermoelement, 10: Kanthal-A1-Heizwicklung, 11: Inconel-600- oder Keramik-Schutzrohr, 12: austauschbare Bodenplatte (abgedichtet), 13: Gaseinlaß, 14: Proben-thermoelement. Maximale Arbeitstemperatur: 1200 °C. (Anwendungsbeispiel siehe Abb. 5.)

Durch den simultanen Einsatz von sechs Platintiegeln ($\varnothing = 8$, $l = 15$ mm), die mit einem Lichtleiter beleuchtet werden, können nicht nur morphologische und stoffliche Information gewonnen, sondern auch farbliche Effekte beobachtet werden. Im Falle des erwähnten $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ führte dies zu einer einfachen Bestimmung des Phasendiagramms (Typ I in Abb. 6), wobei Kaliumfluorid als Lösungsmittel verwendet wurde.

Durch Epitaxieversuche an KTaO_3 -Substraten, die mehrere mm^2 groß waren, wurde überdies wertvolle Primärinformation

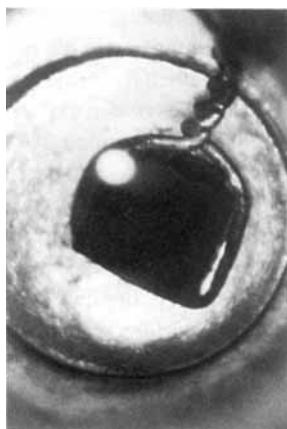


Abb. 5. In-situ-Beobachtung (vgl. Ofen in Abb. 4) des epitaktischen Wachstums von dunkelblauen $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ -Kristallschichten auf einem KTaO_3 -Substrat aus dem KF-Flux bei 920 °C nach 10 min; (110)-Orientierung mit makroskopisch rauher Wachstumsfläche [95]. Tiegel-durchmesser 8 mm.

für die nachfolgende Entwicklung eines Epitaxieverfahrens^[98] gewonnen. $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ -Schichten wachsen unter Ausbildung einer starken Blaufärbung, die bereits im frühen Stadium des Wachstums erkennbar ist (Abb. 5).

Für das Verständnis der weiteren Diskussion sind in den Abbildungen 6 und 7 drei für die Kristallzüchtung vieler Stoffe relevante Phasendiagramme (T, X sind variabel; $p = \text{konstant}$) schematisch dargestellt: 1) Das Zweikomponentensystem A/B

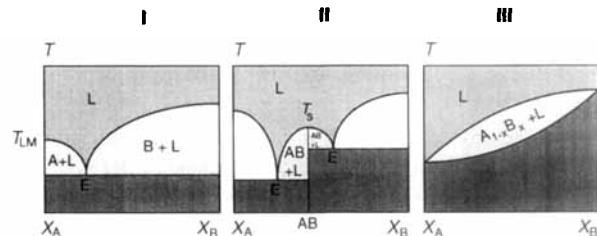


Abb. 6. (T, X)-Phasendiagramme für A/B-Zweikomponentensysteme als Grundlage für die Lösungszüchtung von B (I; vgl. auch Abb. 7), die Schmelzzüchtung oder Fluxzüchtung einer kongruent schmelzenden Verbindung AB (II), die Züchtung von Mischkristallen A_{1-x}B_x (III). L: flüssige Phase; E: eutektischer Punkt; T_{LM} , T_S : Schmelzpunkt des Lösungsmittels bzw. des Stoffes AB.

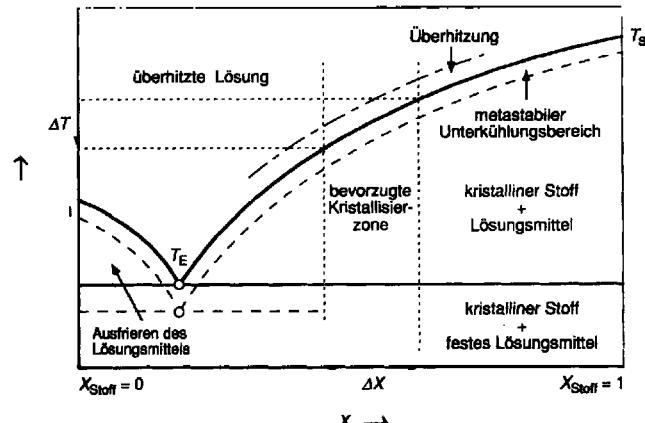


Abb. 7. (T, X)-Phasendiagramm der Lösungszüchtung. Angaben zur optimalen Kristallisationszone ($\Delta T, \Delta X$), zum metastabilen Bereich der Übersättigung sowie der Überhitzung. Links: Bereich für ein Ausfrieren des Lösungsmittels (vgl. Abschnitt 3.1.4). T_{LM} , T_S : Schmelzpunkt des Lösungsmittels bzw. des Stoffes S; T_E : Eutektikumstemperatur.

ohne Bildung fester Lösungen als Grundlage für die Lösungszüchtung aus verdünnter oder konzentrierter Lösung, 2) das Schmelzdiagramm zur Züchtung einer kongruent schmelzenden Verbindung AB aus der reinen Schmelze oder aus dem Eigenflux (nichtkongruent schmelzende Verbindungen werden zumeist aus nichtstöchiometrischen Schmelzlösungen, d. h. Überschuss an einer Komponente (Eigenflux) erhalten) sowie 3) das Zweikomponentensystem unter Bildung fester Lösungen A_{1-x}B_x , das zur Züchtung makroskopischer homogener Mischkristalle spezielle Techniken erfordert. Das für die häufigst angewendete Lösungszüchtung erforderliche Diagramm (Abb. 7) sei näher diskutiert: Um möglichst breite T - und ΔT -Bereiche der Löslichkeitkurve in der Praxis nutzen zu können, sollte im A/B-System (ohne Bildung fester Lösungen) die Eutektikumstemperatur T_E bei kleinen Konzentrationen X_{Stoff} liegen. Unterhalb der

Liquiduskurve grenzt ein metastabiler Zustand an, bei dessen Überschreitung spontane Keimbildung eintritt. Im metastabilen Bereich des Phasendiagramms spielen sich die experimentell noch wenig untersuchten Reaktionen von Schema 4 ab. Komplexe Vorgänge und Parameter (Abkühlungsgeschwindigkeit, hydrodynamischer Zustand, Konzentration an gelösten und ungelösten Fremdstoffen, Art des Lösungsmittels und des Solvationszustands, Haltezeiten etc.) bestimmen die Breite der wichtigen metastabilen Zone. Bei der Massenkristallisation (vgl. Abschnitt 3.1) sollte versucht werden, das System ohne allzu große Überschreitung der metastabilen Zone zur Keimbildung zu bringen. Verwendet man vorhandene Keime, ist dies von Vorteil, da das System zuerst überhitzt und danach stets innerhalb der metastabilen Zone gehalten werden kann, wodurch kontrolliertes Wachstum ohne Sekundärkeimbildung möglich ist.

Bezüglich einer Einteilung der nachstehend zu besprechenden Kristallisierungsverfahren wäre zu den Phasendiagrammen noch zu sagen, daß Kristallisation, verstanden als Phasenübergang eines Ein- oder Mehrkomponentensystems, zu einer Systematik der allgemeinen Methoden (Laudise^[99], Arend^[100]) führt. Auf einzelne Verfahren wird in den Abschnitten 3 und 4 näher eingegangen.

2.3. Morphologie als Eigenschaft

Wachstumsprozesse führen nicht nur zum Aufbau der Realstruktur eines Kristallvolumens – wodurch physikalische Eigenschaften weitgehend festgelegt werden –, sondern auch zum Aufbau einer Morphologie, die über die Wachstumsmechanismen einzelner Flächen die Realstruktur bestimmt und zusätzliche Eigenschaften hervorbringt. Die Skala reicht dabei von den dreidimensionalen Volumenkristallen mit spezifischem Habitus, über epitaktische zweidimensionale Dünnsschichten, eindimensionalen Faserkristallen oder Wiskern oder zu den nulldimensionalen Quantenpunkten. Seit ungefähr 15 Jahren haben Verfahren der zweidimensionalen Kristallisation (Flüssigphasenepitaxie (LPE), MBE und MOCVD) den Aufbau funktioneller Halbleiterstrukturen ermöglicht^[70, 71]. Homo- und Heteroepitaxie schließt neuerdings zunehmend andere Materialbereiche wie Oxide (ABO_3 -Ferroelektrika^[98, 101], magnetooptische Granate^[102]) und selbst organische Verbindungen ein. Auch im Bereich der dreidimensionalen Kristalle hat die prozeßmäßige Steuerung der Morphologie Bedeutung erlangt. Das Stephanov-Verfahren^[103] ermöglicht beispielsweise das Kristallziehen von Platten, Röhren und anderen Formen aus Saphir, auch LiNbO_3 ; Silicium-Einkristalle für Solarzellen werden neuerdings im Querschnitt als dünnwandige Polygone produziert (siehe Abb. 2)^[63].

In der industriellen Massenkristallisation und der allgemeinen Kristallzüchtung sind jene molekularen Prozesse von Interesse, die eine spezifische Wachstumsmorphologie fördern. Dabei ist zu unterscheiden zwischen den Mechanismen für reine Stoffe und solchen unter dem Einfluß oberflächenaktiver [(hkl)-, site-spezifische] Fremdstoffe. Für reine Stoffe wird die Morphologie durch Stabilitäts/Instabilitäts-Kriterien in der Kristall-Nährphasen-Grenzschicht (KNG) festgelegt und ist wesentlich kinetisch gesteuert. Abhängig vom Ausmaß der Überschreitung

sowie dem Massen- und Wärmefluß wird polygonales, hopperförmiges, dendritisches^[49] oder irreguläres (auch fraktales^[77]) Wachstum beobachtet (Abb. 8)^[72].

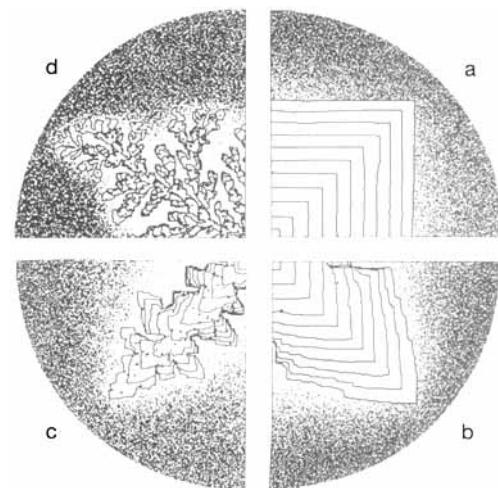


Abb. 8. Monte-Carlo-Simulationen des Wachstums in zwei Dimensionen als Funktion des treibenden Potentials (aus [72]). a) Polygonales Flächenwachstum, b) Übergang zu hopperförmigem Wachstum, c) dendritisches Wachstum, d) irreguläres Wachstum.

Generell ist die Endmorphologie eines facettierten Kristalls durch die am langsamsten wachsenden Flächen bestimmt. Zur Vorhersage ebener Kristallflächen kann die Theorie von Hartman und Perdok (periodic bond chains, sogenannte PBC-Vektoren^[104]; neuere Entwicklungen, siehe^[85]) herangezogen werden, wonach die (hkl)-Flächen mit kleinster Energie der Anlagerung einer Belegungsschicht die kleinste Flächenvorschubgeschwindigkeit R aufweisen.

Bereits kleine Konzentrationen (bis ppm) von geeigneten Fremdstoffen können ins Wachstum eingreifen und den Aufbau an sich schnell wachsender Flächen hemmen. Mit der Synthese maßgeschneiderter Additive (habit modifiers) wird in der industriellen Kristallisation die Bildung eines gewünschten Habitus einzelner Kristalle oder Formen von Agglomeraten erreicht^[52, 62b], wodurch Pulvereigenschaften von unzähligen Produkten gesteuert werden können (Reinheitsgrad, Schüttdichte, Auflösungsgeschwindigkeit etc.). Experimentell wird die Wirksamkeit von Fremdstoffen aus der Form der Funktion $R(\sigma, X_{\text{Fremdstoffe}})$ erschlossen. Hier wird mit Sicherheit die in-situ-Rasterkraftmikroskopie^[78] in den nächsten Jahren interessante Aufschlüsse liefern. Neben dem Effekt der Fremdstoffe auf R ist der Einfluß auf die Keimbildungsgeschwindigkeit J vom praktischen Gesichtspunkt aus ebenso wichtig wie von grundlegendem Interesse. Die Mehrzahl der in der organischen Synthesechemie bekannten Kristallisationsprobleme dürften durch kleinere und größere Mengen an meist unbekannten Fremdstoffen mitverursacht werden.

Erhebliche Fortschritte im Verständnis molekulärer Erkennungsprozesse^[29, 35], die im letzten Jahrzehnt erzielt worden sind, haben nach Davey et al. zur Folge, daß „Tailor-made additives for control of specific processes are now a reality“^[62b].

3. Experimentelle Methoden der Kristallisation

Crystal growth is a science and an art.

The scientists' role in the crystal growth process is that of an assistant who helps molecules to crystallize. Most molecules, after all, are very good at growing crystals. The scientific challenge is to learn how to intervene in the process in order to improve the final product.

Eiter^[105]

Nach der Einteilung, die wir im Abschnitt 1 vorgenommen haben, werden die Techniken der Massenkristallisation und die eigentlichen Methoden der Einkristallzüchtung (explorative und fortgeschrittene) gesondert behandelt. Dabei sei so verfahren, daß wir die in der chemischen Literatur beschriebenen Kristallisationstechniken zusammenstellen, kurz diskutieren und die an sich bekannten Grundprinzipien für die am meisten eingesetzte Lösungskristallisation verdeutlichen. Die für eine Massenkristallisation im Labormaßstab offensichtlich sich ergebenden methodischen Konsequenzen werden in den Abschnitten 3.1 und 3.2 vorgestellt. Als Anwendungsbeispiele seien in Abschnitt 3.3 drei Verfahren der Kristallzüchtung beschrieben, die in der Materialforschung molekularer Stoffe, z. B. für die nichtlineare Optik, eingesetzt werden.

3.1. Massenkristallisation im Labormaßstab

Gemäß der umfangreichen Literatur über industrielle Kristallisation^[50, 106] und über die chemische Laborpraxis^[15, 17, 18] sind die in den Abschnitten 3.1.1–3.1.5 aufgelisteten Verfahren in Gebrauch.

3.1.1. Kristallisation aus der Lösung

Die Kristallisation aus Lösungen hat vor allem zwei Zielrichtungen: die Isolierung eines Feststoffs, der in Lösung synthetisiert wurde, und die schrittweise Reinigung eines löslichen Feststoffs.

Isolierung: Kristallisation durch 1. vollständiges, meist rasches (isothermales) Eindampfen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer), 2. teilweises oder vollständiges, meist langsames (isothermales) Eindampfen des Lösungsmittels (Kristallisierschalen, offen oder im Exsikkator), 3. langsames oder schnelles Absenken der Temperatur einer gesättigten Lösung (ohne Verdampfung), 4. Ausfrieren des Lösungsmittels, 5. Fällung, d. h. durch (isothermale) Zugabe reaktiver Komponenten oder von Löslichkeitssenkenden Lösungsmittelkomponenten (Zugabe über Diffusion oder unter Rührung), 6. Aussalzen, d. h. durch (isothermale) Zugabe eines starken Elektrolyten, 7. Zerstäubungstrocknen, d. h. durch rasches Verdampfen des Lösungsmittels im Druckgefälle, 8. Gefriertrocknen, 9. Elektrokristallisation, 10. Salzschmelzsynthese^[107] (bei hohen Temperaturen), 11. Hydrothermalsynthese^[108].

In der Praxis wird bei diesen Verfahren wesentlich schneller kristallisiert als bei der entsprechenden Einkristallzüchtung, womit die erzielte Reinheit der Substanzen eher gering und die Kristallitate oft Lösungsmitteleinschlüsse aufweisen. Der Er-

folg hängt maßgeblich von der Wahl der Lösungsmittel^[109] und von der Art der vorhandenen Verunreinigungen ab. Van der Sluis et al.^[110] haben anhand einer statistischen Untersuchung bekannter organischer Verbindungen ermittelt, welche Lösungsmittelmoleküle bevorzugt in Kristallgitter eingebaut werden: Wasser zu 61 %, Dichlormethan zu 6 %, Benzol zu 5 %, Methanol zu 4 %, Acetonitril zu 2 % und Dimethylsulfoxid zu 0.5 % (%: Anteil der Strukturen, in die Lösungsmittelmoleküle eingebaut wurden oder die als Solvate vorliegen). Zu diesen Angaben ist zu bemerken, daß die Konzentration der eingelagerten Moleküle und auch die Häufigkeit des Einbaus stark von den Wachstumsbedingungen abhängen (kinetische Effekte, vgl. Abschnitt 2.1), die in diesem Zusammenhang meist nicht diskutiert werden.

Selbst wenn das Ziel der Kristallisation die Isolierung einer Verbindung ist, gilt der Grundsatz, daß vor der Kristallisation die Stoffe nach Möglichkeit durch andere Methoden gereinigt werden sollten (einschließlich einer Kontrolle durch Spurenanalyse).

Soll eine Verbindung schrittweise gereinigt werden, so kann dies durch Umkristallisieren unter Verwerfen der Mutterlauge oder durch fraktionierende Kristallisation unter Verwendung der Mutterlauge erreicht werden.

3.1.2. Kristallisation aus der Schmelze

Kristalle, die sich aus geschmolzenen Substanzen bilden, können durch einmaliges oder wiederholtes Zonenschmelzen, durch Bridgman-Techniken oder durch Erstarren einer unterkühlten Schmelze erhalten werden. Während die Lösungsverfahren bei nahezu allen Stoffklassen Anwendung finden, ist die Schmelzkristallisation an die Lage des Schmelzpunkts und die thermische Stabilität der Verbindungen im flüssigen Zustand sowie an die Verfügbarkeit chemisch inerter Behälter (problematisch für Hochtemperatursupraleiter, vgl. Abschnitt 4.2) gebunden. Zur Reinsynthese thermisch stabiler Stoffe hat das Zonenschmelzen große Bedeutung erlangt^[111]. Bridgman-Techniken wurden häufig eingesetzt^[34].

3.1.3. Kristallisation aus der Gasphase

Kristalle bilden sich aus dem gasförmigen Zustand durch 1. Sublimation und Desublimation im Vakuum oder Gasfluß, 2. chemischen Transport, 3. reaktive Abscheidung aus der Gasphase (CVD, MOCVD). Die Anwendbarkeit einer quantitativen Kristallisation aus der Gasphase wird meist durch einen zu geringen Dampfdruck der zu transportierenden Komponenten eingeschränkt. Bedeutung hat die CVD-Abscheidung von Halbleitermaterialien (Si, ZnSe, ZnS, SiC etc.) erlangt.

3.1.4. Kristallisation im festen Zustand

Aus Feststoffen können sich ebenfalls Kristalle bilden, und zwar durch 1. Rekristallisation, 2. Entglasung (z.B. langsames Kristallisieren unterkühlter organischer und anorganischer Gläser), 3. reaktive Festkörperdiffusion und keramische Synthese, 4. Sol-Gel-Synthese keramischer Stoffe^[112].

Die häufig als schwierig beschriebene Kristallisation sogenannter Öle organischer Verbindungen, d. h. glasartiger, hochviskoser Kondensate, sei näher diskutiert. Die grundlegenden Untersuchungen Tammanns zum Keimbildungsverhalten organischer Schmelzen (vgl. Abschnitt 2) haben zur Aufstellung von Regeln^[15, 18] geführt, wonach für kompliziertere molekulare Stoffe die Temperatur T_K der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit J wesentlich tiefer liegen kann, als die Temperatur T_w der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit. Wie das Beispiel Glycerin zeigt, kann diese Differenz in Ausnahmefällen bis zu ca. 65 K betragen^[34]. Allgemein ist bekannt, daß viele thermisch hinreichend stabile organische Schmelzen, wie die von Benzophenon, Salol und Benzil, stark unterkühlt werden können^[113], ohne daß in kürzerer Zeit wachstumsfähige Keime entstehen. Da die Keimbildungsgeschwindigkeit J im allgemeinen durch artfremde gelöste Stoffe verlangsamt wird, haben die Reinigung der Verbindungen und die Spurenanalyse höchste Priorität, wobei wirkungsspezifische Verunreinigungen bis in den ppm-Bereich einzuschränken sind. Um analytisch reine, stabile, aber schwer nucleierende (keimbildende) unterkühlte Schmelzen zum Kristallisieren zu bringen (siehe Lit.^[15], dort Abb. 1, 2), werden die Proben über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, langsam (1 K min^{-1} bis 1 K h^{-1}) unterkühlt und wiederholt Temperaturzyklen ausgesetzt, die bis zu Temperaturen knapp (5–20 K) unter dem Schmelzpunkt reichen und im Unterkühlungsbereich nicht zum völligen Erhärten der ölichen Substanz führen sollen (zu geringe Diffusion, Gl. (d), Abschnitt 2.1). Durch langsames Aufheizen und Abkühlen sowie durch Haltephasen (Stunden bis Tage) bei unterschiedlichen Temperaturen (Induktionsperiode) können die eventuell nichtüberlappenden Bereiche für T_K und T_w ermittelt werden. Da für die meisten realen Systeme (Stoff und Umgebung) die Wahrscheinlichkeit für eine heteronucleare Keimbildung gegenüber der der homogenen überwiegt, sind die Schmelzen nur hinsichtlich gelöster Fremdstoffe zu reinigen. Die Einführung einer Matrix mit ähnlicher Gitterstruktur kann über heteroepitaktische Prozesse die Kristallisation einleiten. Über weitere Möglichkeiten der Induktion (z.B. mit Ultraschall) siehe Lit.^[18, 50].

3.1.5. Kristallisation durch Derivatbildung

Manche organischen Verbindungen können besser 1. als Salze (Alkalimetall- oder Ammoniumsalz), 2. als Hydrochlorid, 3. als Metallsalzkomplex, 4. als Molekülverbindung (diastereomere Reaktionspartner zur Racematspaltung), 5. als Einschlusverbindungen^[114] kristallisieren.

3.1.6. Grundprinzipien der chemischen Kristallisation aus Lösungen

Trotz mannigfacher Verfahren werden bei der Mehrzahl der neu synthetisierten Stoffe nur die Kristallisation aus einer Lösung (Temperaturabsenkung oder Verdampfung) angewendet (zur vergleichenden Diskussion der Kristallisation aus Lösungen und Schmelzen, siehe Matz^[50]). Die weitere Entwicklung effizienter und vielfältig einsetzbarer Laborverfahren der Lösungskristallisation, die gesicherte Erkenntnisse der Keimbil-

dungs- und Wachstumsmechanismen umsetzen, sind daher für die Synthesechemie nach wie vor von Bedeutung.

Will man effizient Kristalle aus Lösungen erhalten, sollte man folgende Punkte beachten:

- 1) Wahl eines chemisch stabilen Zwei- oder Mehrkomponentensystems, das keine festen Lösungen bildet und das eine Eutektikumstemperatur T_E bei kleinen X_{Stoff} -Konzentrationen aufweist (vgl. Phasendiagramm Abb. 7; Lösungsmittel: siehe Lit.^[34, 109]).
- 2) Ausschluß von keimbildungs- und wachstumshemmenden Komponenten (kann auch für das Lösungsmittel gelten).
- 3) Geeigneter Konzentrationsbereich für die Kristallisation: $5 \lesssim X_{\text{Stoff}} \lesssim 30 \text{ Gew.-\%}$ (bei gutem Keimbildungsverhalten nach der Sättigung kurzfristig 5–20 K überhitzen; sonst eher nicht). Für die Züchtung größerer Einkristalle ist eine möglichst hohe X_{Stoff} -Konzentration anzustreben.
- 4) Die optimalen Keimbildungs- und Wachstumstemperaturen (besonders bei Kristallen von Molekülverbindungen) liegen im allgemeinen deutlich tiefer als die Schmelztemperatur des reinen Stoffs und deutlich höher als die Eutektikumstemperatur oder die Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels.
- 5) Nach erfolgter Keimbildung bei $T_K < T_w$ (nach Abb. 7) erfolge das Volumenwachstum nahe der Sättigungstemperatur (aber stets innerhalb des metastabilen Bereichs) und mit zunehmender Verarmung der Lösung bei kontrolliert abnehmender Temperatur unter vollständiger Durchmischung (Aufrechterhaltung einer konstanten Übersättigung). Hierfür reichen normalerweise die üblichen chemischen Laborgeräte nicht aus (temperaturprogrammiertes Wärmebad erforderlich, siehe Abschnitt 3.2).
- 6) Beim Arbeiten mit spontaner Keimbildung sind für eine Erstkristallisation die Lösungen nicht von geringen Mengen unlöslicher Feststoffe zu säubern, da diese die Keimbildungsschwelle im allgemeinen herabsetzen. Für die weitere Kristallisation führen feste Partikel hingegen zu Makrodefekten (Lösungsmittel- und Partikeleinschlüsse) und sind zu vermeiden.

Unter sorgfältiger Beachtung der komplexen Zusammenhänge der Kristallisation, sowie deren methodisch-systematische Handhabung dürften viele – gelegentlich vorschnell – als schwierig eingestufte Probleme zu lösen sein. Dies setzt allerdings voraus, daß Sachkenntnisse in bezug auf die Kristallisation weiterhin (besser vermehrt) Gegenstand der theoretischen und praktischen Ausbildung von Chemikern bleiben!

In der konsequenten Weiterführung der Grundprinzipien resultiert für die chemische Massenkristallisation folgender Ansatz:

- 1) Mit explorativen Methoden der Kristallzüchtung werden erste Keime hergestellt (siehe Abschnitt 3.2).
- 2) Unter vergleichbarer Prozeßkontrolle wie für die Einkristallzüchtung wird die Massenkristallisation (Labormaßstab) durchgeführt. Dies erhöht im Sinne von Abschnitt 1 die Chance, daß dem Synthesechemiker im Durchschnitt bedeutend größere Kristalle anfallen als bislang, die – in speziellen Fällen – für eine erste Abklärung festkörperphysikalischer Eigenschaften verwendet werden können.

Über diesen methodischen Kunstgriff mögen der Interessensbereich und die Methoden der traditionellen Syntheseforschung

in Richtung Einkristallsynthese und Festkörpereigenschaften interessanter Stoffklassen erweitert werden. Sogenannte explorative Methoden der Kristallzüchtung können hier weiterhelfen, weil diese mit minimalem Aufwand eine maximale Kontrolle der Prozeßführung anstreben.

3.2. Explorative Methoden der Kristallzüchtung

Compared with the major improvements of the last decade in almost all structure-determination steps of X-ray crystallography, crystallization lags behind.

Van der Sluis et al.^[115]

Nach der Einschätzung der Bedeutung der Kristallisation für die Chemie in Abschnitt 1 dürfte die Kristallstrukturforschung heute der größte, nichtindustrielle Abnehmer von kleinen Einkristallen sein. Die Herstellung geeigneter Proben ($d \approx 0.1\text{--}0.3\text{ mm}$, möglichst isometrisch) erweist sich dabei zunehmend als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Erste Ansätze zu einem brauchbaren Instrumentarium der gezielten Kristallisation liegen bereits vor^[100, 115, 116].

Explorative Techniken haben den Vorteil, daß sie im Chemielabor mit relativ einfachen Mitteln durchführbar und nur geringe Substanzmengen notwendig sind. Die Prozeßführung ist unter bestmöglicher Kontrolle der Kristallisierungsparameter möglich, manchmal sogar selbstregulierend. Wenn immer möglich, sollten Auflösungs- und Kristallisierungsphänomene visuell beobachtet werden. Die Kristalle können mechanisch und thermisch schonend, sowie ohne die Oberflächen stark zu kontaminiieren, entnommen werden.

Möglichst viele Verbindungen und Verbindungsklassen sollen mit explorativen Methoden kristallisierbar sein. Dazu werden folgende Verfahren eingesetzt:

1) isothermale Verdampfung (Abb. 9), 2) Temperaturabsenkung (auch im Gel, Abb. 10), 3) Temperaturdifferenzverfahren (Abb. 12, 13), 4) isothermale Diffusion (im Tropfen (Abb. 14a), mit Membranen (Abb. 14b), im Gel (Abb. 14c), durch Überschichtung), 5) Schmelzzüchtung in Kapillaren, 6) Sublimation/Desublimation (Verdampfung aus Knudsen-Zellen, Abb. 17), 7) chemischer Transport und reaktive Verdampfung, 8) Hochtemperatur-Lösungszüchtung (vgl. Abschnitt 2.2, Abb. 4), 9) hydrothermale Lösungszüchtung (miniaturisierte Auslegung, Abb. 18).

Für die Methoden 1–5 sind entsprechend temperaturgeregelte, homogen beheizte und atmosphärenkontrollierte Kammern erforderlich (kommerzielle Wärmeschränke nur zum Teil verwendbar), die für eine visuelle Beobachtung mit einer Stereoloupe und für die Entnahme von kleinen Kristallen zugänglich sind.

In den Abbildungen 9, 10, 12–19 wurde versucht, das prinzipiell Wichtige hervorzuheben. Beispielsweise: Zur kontrollierten isothermalen Verdampfung (Abb. 9) sollen nur Gefäße verwendet werden, deren Wände nicht zum Hochkriechen der Lösungen führen (silaniertes Glas oder Teflon), außer man will gerade dieses wirkungsvolle Prinzip zur Erleichterung der Keimbildung einsetzen. Der Übergang Wand-Boden sollte eine weite Rundung aufweisen, und es ist von Vorteil, wenn der Boden leicht konvex geformt ist (senkrechte Aufstellung mit Ring möglich) und die Lichtweite des nur lose aufsitzenden Deckels

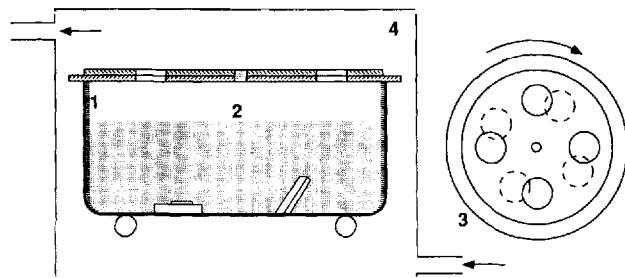


Abb. 9. Kristallisiergefäß mit glattem bis leicht konvexem Boden zur isothermalen Verdampfung des Lösungsmittels. 1: Silanisierung zur Verhinderung des Hochkriechens von Lösung, 2: übersättigte Nährphase, 3: Deckelaufsatz mit drehbarer Locheinstellung zur Regulierung der Verdampfungsgeschwindigkeit, 4: Aufstellung in durchströmter, homogen beheizter Kammer mit Zugang für Beobachtung und Probenentnahme; $T = \text{konstant}$.

durch eine Drehscheibe eingestellt werden kann. Die zu kristallisierende Lösung soll in einem separaten Gefäß bei der Verdampfungstemperatur gesättigt und vor dem Einfüllen durch Zugabe von ca. 5–10 Vol.-% Lösungsmittel untersättigt werden. Nach dem Sichtbarwerden erster Kristalle ist normalerweise die Lösung zu stark übersättigt, so daß zu Beginn ein schnelles Wachstum eintritt, das durch eine leichte Erhöhung der Temperatur gebremst werden sollte (bei $\partial X_{\text{Stoff}}/\partial T > 0$). Gleichzeitig ist der Gasdurchfluß in der Verdampfungskammer zu reduzieren. Es empfiehlt sich, die ersten Kristalle in der Lösung wieder nahezu aufzulösen, um sie danach, so langsam wie angezeigt, wachsen zu lassen. Die Entnahme kleiner Kristalle ($d \approx 0.1\text{--}0.3\text{ mm}$) erfordert besondere Sorgfalt. Hierfür kann eine dünnwandige Kapillare verwendet werden, die durch eine mechanische Saugvorrichtung (steuerbare Feindosierung) den kleinen Kristall samt einer minimalen Menge Lösung aufnimmt. Die Nährphase und der Kristall werden anschließend in ein größeres Volumen einer in der Kammer vorgetemperten Flüssigkeit, in der sich die kristallisierte Verbindung nur wenig löst, ausgestoßen (nur für stabile Hydrate und Solvate). Nach geringfügigem Anätzen wird der Kristall erneut aufgenommen und auf die saugfähige Unterlage eines vorgewärmten Behälters gelegt, der gleichfalls zur Entnahme und zur langsamen Abkühlung des Kristalls dienen kann. Indessen sollte das Wachstum der verbliebenen Kristalle weitgehend ungestört verlaufen. Vergleichbare Sorgfalt erfordern auch die anderen Kristallisierungsmethoden. Die isothermale Verdampfung ist im allgemeinen das Verfahren der Wahl, wenn $\partial X_{\text{Stoff}}/\partial T < 0$. Die Hochtemperatur-Varianten werden bei Elwell et al.^[196] oder Wanklyn^[97] diskutiert.

Kristallisation im Gel durch Temperaturabsenkung (Abb. 10 rechts): Kristallisation aus Gelen (mit Gegendiffusion) wird mehrheitlich für schwerlösliche Salze angewendet^[34, 117, 118].

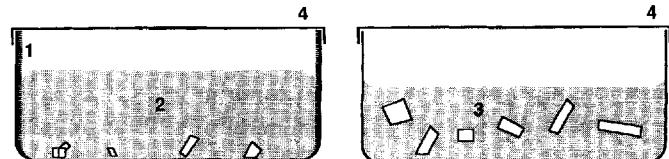


Abb. 10. Kristallisiergefäß für die Temperaturabsenkung einer Lösung (links) oder einer gelösten Lösung (rechts). 1: Silanisierung, 2: Lösung, 3: im überhitzten Zustand gelöste Lösung, 4: Deckel mit Durchsicht für Beobachtung (Aufstellung analog Abb. 9).

Für Stoffe mit normaler Löslichkeit kann im übersättigten Zustand die Lösung, z.B. eine wässrige oder Alkohol/Wasser-Lösung, durch Zugabe von 5–10 Vol.-% Tetramethoxysilan (Arend et al.^[119]) gelöst werden. Im zumeist stark unterkühlten Zustand kommt es zur Keimbildung, die durch eine Temperaturerhöhung gebremst und in ein langsames Wachstum einzelner Kristalle überführt werden kann. Die Kristallisation aus Gelen durch Temperaturniedrigung hat den Vorteil, daß der Stofftransport ausschließlich diffusionskontrolliert abläuft und somit schichtungs- und konvektionsbedingte Phänomene entfallen (ohne Gel wachsen die Kristalle bevorzugt am Boden der Gefäße, d.h. die Stoffanlieferung erfolgt aus nur einem Halbraum). Aus demselben Grund besteht in Gelen eine höhere Wahrscheinlichkeit dafür, daß benachbart wachsende Keime einen größeren Abstand aufweisen (Selbstregelmechanismus), so daß weniger Agglomerate entstehen. Die typischen Wachstumszeiten nach der Induktionsphase liegen im Bereich von Wochen und Monaten. Kleine Kristalle werden hier zusammen mit einem Stück Gel entnommen und in der beschriebenen Weise weiterverarbeitet. Werden flache, verschließbare Schalen und eine relativ dünne Gelschicht verwendet, ist das weitere Wachstum der verbliebenen Kristalle möglich. Gelzüchtung wurde kürzlich mit Erfolg auf nichtlinear optische organische Verbindungen angewendet^[120a] (Abb. 11). Als äußerst einfache

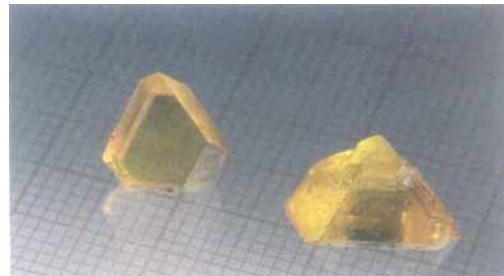


Abb. 11. Lösungszüchtung von PNP (B. Březina, ETH-Zürich): Gelzüchtung unter Temperaturabsenkung (links: maximaler Kristalldurchmesser etwa 1 cm) und durch Wachstum in laminar strömender Lösung (vgl. Abb. 21) unter Absenkung der Temperatur (rechts: ausgehend von einer *b*-Keimplatte wuchs der Kristall bevorzugt in Richtung des pyroelektrisch negativen Pols ($\Delta T > 0$) der polaren zweizähligen Achse). Verwendung: Messung nichtlinear optischer und elektrooptischer Effekte [169].

Methode macht das Wachstum molekularer Stoffe im Gel Kristallisationsexperimenten im Weltraum (Ausschaltung gravitationsbedingter Konvektionen) ernsthafte Konkurrenz^[120b]. Auch zur Untersuchung der Abweichungen in der Gleichverteilung von D- und L-Kristallen (chiral symmetry breaking, vgl.^[121]) wären Experimente in Gelen aufschlußreich, weil hier die Mobilität von Sekundärkeimen stark herabgesetzt wird.

Temperaturdifferenz-Methode (Abb. 12): Hiermit liegt ein System mit breitem Anwendungsspektrum vor (Voraussetzungen: $5 \lesssim X_{\text{Stoff}} \lesssim 30$ Gew.-%, $\partial X_{\text{Stoff}} / \partial T > 0$ ^[122]). Die bei T_2 separat gesättigte Lösung wird in das Glasgefäß – beschickt mit einem kleinen Überschuß an fester Phase – gegeben, wobei die aufsteigende Lösung sich im Temperaturgradienten $\Delta T = T_1 - T_2 < 1 - 5$ K durch natürliche Konvektion übersättigt und zur spontanen Keimbildung gebracht wird (Selbstregelmechanismus). Es ist von Vorteil, wenn der mittlere Teil des ver-

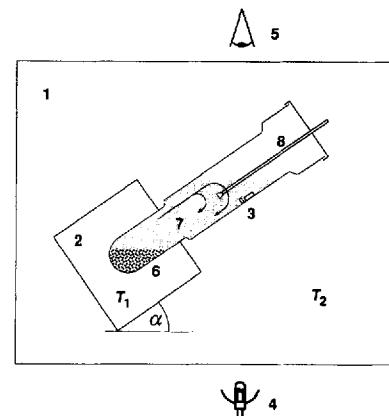


Abb. 12. Kristallisation mit dem Temperaturdifferenz(ΔT)-Verfahren (aus [122], modifiziert). Aufbau zur Beobachtung der spontanen Kristallisation sowie des Wachstums an Keimen. 1: Thermostatisiertes Luftbad, 2: T -geregelter Al-Block, Neigungswinkel $\alpha = 10-30^\circ$ ($\Delta T = T_1 - T_2 = 1-5$ K), 3: Glasgefäß mit Vierkant-Mittelteil [123] und Schraubdeckel, 4: Kaltlichtbeleuchtung, 5: Beobachtung mit Stereomikroskop, 6: Vorrat an fester Phase, 7: thermisch induzierter Konvektionsstrom, 8: Keimhalter (exzentrisch montiert) mit Keimkristall für weiterführende Experimente.

schlossen gehaltenen Gefäßes aus glattem, vierkantigem Glas besteht^[123] (Innenabmessungen: 12, 15, 23 mm), damit das facettenartige Wachstum der Kristalle nicht durch eine Krümmung der Gefäßwand behindert wird. Zur Bestimmung günstiger Kristallisationsparameter sind zwei Aufstellungen zu empfehlen: a) Einzelbetrieb mit Beobachtung unter einer Stereolupe und langsamer Erhöhung von ΔT , d.h. ein einzelnes Experiment wird, wie in Abbildung 11 beschrieben, durchgeführt; b) Serienbetrieb mit Kristallisationsmatrix (Abb. 13). Et-

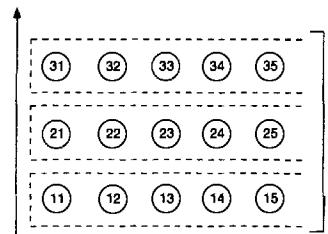


Abb. 13. Kristallisationsmatrix zur Bestimmung optimaler Wachstumsbedingungen; auf der y -Achse wird die Temperaturdifferenz, auf der x -Achse das Lösungsmittel variiert. Serienbetrieb unter Einsatz mehrerer matrixartig angeordneter Probenrohre [123] PR_{ij} (i : ΔT ; j : Lösungsmittel) in einem Wärmeschrank [122]. Die einzelnen Blöcke (durch gestrichelte Linien symbolisiert) sind individuell beheizt, so daß gegenüber der Umgebungstemperatur (Wärmeschrank) ein konstantes $\Delta T(i)$ resultiert. Die Blöcke haben mehrere Einsteklöcher (numeriert) für die Probenrohre PR_{ij} . ΔT beeinflußt Übersättigung und Strömungsgeschwindigkeit.

wa 50 Kristallisiergläser können in herkömmlichen, aber umgerüsteten Wärmeschranken untergebracht werden. Wie gezeigt kann auch mit einem Keim kristallisiert werden, wobei die typischen Kristallisationszeiten mehrere Wochen betragen. Die Entnahme kleiner Kristalle erfolgt wie beschrieben.

Da dieses Verfahren nach dem Erreichen eines stationären Zustands bei konstanter Übersättigung arbeitet, werden damit auch makroskopisch homogene Einkristalle fester Lösungen erhalten^[122]. Aufgrund der langjährigen Erfahrung (Arend, Hüllicher) mit den unterschiedlichsten Stoffklassen liegt die Erfolgchance bei der Kristallisation mit der ΔT -Methode bei über

90%. Die Erweiterung des Verfahrens auf größere Kristalle^[122a] sowie auf Hochtemperatur-Varianten (etwa hydrothermal im unterkritischen Druckbereich) sind möglich.

Die isothermale Diffusionsmethode (Abb. 14) hat ebenfalls ein breites Anwendungsspektrum, wobei die Sitting-drop-Variante als besonders geeignet beschrieben wird^[115]. Darunter

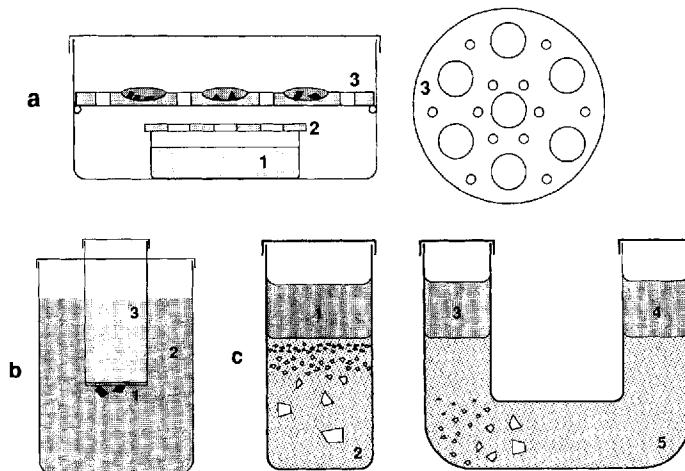


Abb. 14. Kristallisation durch isothermale Diffusion. a) Sitting-drop-Methode. 1: Füllungsmittel, 2: Verdampfungsregulierung, 3: Platte zur Aufnahme (Vertiefungen) der Tropfen (vgl. auch kommerzielle Produkte für die Proteinkristallisation); b) Diffusion durch eine Membran. 1: Membran, 2/3: Lösung/Füllungsmittel; c) zwei Arten der Diffusion im Gel (vgl. auch [34, 117]: Einweg- (links; 1: Füllungsmittel oder zweite Komponente) oder Gegendiffusion (rechts; 3, 4: Komponenten A, B in Lösung); 2: Gel mit Stoff; 5: anfänglich reines Gel.

fällt auch die Gelkristallisation durch Gegendiffusion zweier Komponenten (verlangsame Fällungsreaktion), allgemeiner als das Eindiffundieren von löslichkeitssenkenden oder pH-verändernden Komponenten bekannt (Stoffbeispiel^[124], Abb. 15). Auch das Arbeiten mit einer Membran ist möglich^[125].



Abb. 15. Gelzüchtung von Silber-periodaten durch pH-Absenkung (AgNO_3 , H_3IO_6 und Natriumsilicatgel). Gelbe Kristalle: $\text{Ag}_3\text{H}_3\text{IO}_6$; rotbraune (hier schwarze) Kristalle: Ag_2IO_5 [124].

Die Schmelzzüchtung in Kapillaren mag zur Anwendung gelangen, wenn z.B. nur geringe Stoffmengen vorhanden sind. Die entstehenden zylinderförmigen Kristallisate können mit der Kapillare (Lindemann-Glas) oder nach dem Abätzen für rönt-

genographische Zwecke verwendet werden. Eine moderne Anwendung des Schmelzwachstums in Glaskapillaren ist die Herstellung nichtlinear optischer organischer Fasern (Abb. 16)^[126].

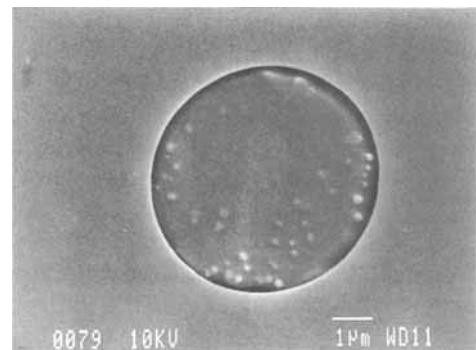


Abb. 16. Moderne Anwendung der Schmelzzüchtung in Glaskapillaren. Fasereinkristall von 4-(*N,N*-Dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzol (DAN). Innendurchmesser $\varnothing = 6 \mu\text{m}$. Für DAN-Fasern konnte in optischen Frequenzverdopplungsexperimenten (Nd: YAG, 1064 nm) eine hohe Effizienz erreicht werden (Kerkoc et al. [126]).

Sublimation und Desublimation (Abb. 17): Neben bekannten Varianten der Gasphasenkristallisation sei hier auf die kontrollierte Verdampfung aus Knudsen-Zellen hingewiesen^[127]. Der in Abbildung 17 gezeigte Aufbau kann für die Kristallisation durch Derivatbildung, aber insbesondere zur Herstellung makroskopisch homogener fester Lösungen verwendet werden (andere Verfahren siehe Lit.^[34] und Karl^[111]).

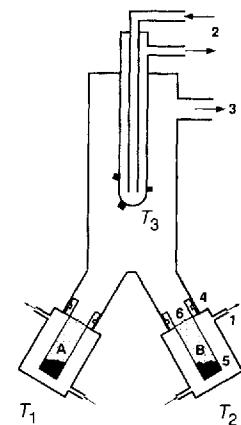


Abb. 17. Wachstum aus der Gasphase durch kontrollierte Verdampfung aus Knudsen-Zellen [127]. (T_1 , T_2 : Zelltemperaturen, T_3 : Abscheidungstemperatur am Kühlfinger). Geeignet für die Züchtung von Mischkristallen $A_{1-x}B_x$ durch separate Verdampfung von A (T_1) und B (T_2), auch bei tieferen Temperaturen (instabile Verbindungen). 1: Ein- oder Auslaß für Heizflüssigkeit; 2: Anschlüsse für Kühlflüssigkeit; 3: zur Hochvakumpumpe mit Kühlgefäß; O-Ring gedichtete, einsteckbare Knudsen-Zellen; 5: Vorrat an fester Phase; 6: Lochblende für definerten Verdampfungsfluß beim Zellendruck $p(T)$.

Bezüglich der Möglichkeiten der Kristallzüchtung mit chemischen Transportreaktionen sei auf die bekannten Arbeiten von Schäfer^[128] verwiesen.

Die hydrothermale Kristallisation ist mit erheblichem Aufwand verbunden^[34, 129]. Moret^[130] hat für den explorativen Ansatz Kleingeräte entwickelt (Abb. 18), die durch reaktive Gegendiffusion bei der Bildung von Einkristallen einer Reihe von Verbindungen, z.B. NiFe_2O_4 , KFeF_4 , Te_4O_9 , PbCu_6O_8 , Cu_2I_2 , eingesetzt wurden (zur Konstruktion von Autoklaven, vgl. Lau-dise et al.^[131]). Zur Hydrothermalsynthese anorganischer Stoffe siehe Rabenau^[108].

Die praxisbezogene Diskussion der explorativen Kristallzüchtung orientierte sich bewußt nicht an Stoffklassen, sondern

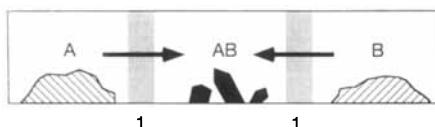


Abb. 18. Schematische Darstellung eines Hydrothermalreaktors zur Synthese von z.B. AB durch Gegendiffusion der Edukte A, B über ein Diaphragma (1). Nach Moret [130] haben sich miniaturisierte, betriebsfreundliche Ausführungen zur Synthese und zur Einkristallzüchtung kleiner Kristalle bewährt (Reaktordimensionen: $l \approx 15 \text{ cm}$, $\varnothing_{\text{innen}} \approx 0.7 \text{ cm}$; vgl. auch [108]).

hat versucht, ein ausbaufähiges Grundinstrumentarium vorzustellen, dessen apparative Auslegung im Einzelfall zu optimieren ist. Eine gewisse Einteilung nach Stoffklassen kam dabei nur durch Unterscheidungen wie tief-/hochschmelzend, stabil/instabil etc. zustande. Der stoffbezogene Ansatz, der dem chemischen Denken näher kommt, hat sich in der Kristallzüchtung nicht bewährt. Chemisch unbedeutende Unterschiede im Molekülbau oder stoffbegleitende Verunreinigungen können sich bezüglich des Kristallwachstums unverhältnismäßig stark auswirken und die Wahl des Vorgehens entscheidend beeinflussen. Der vorliegende und damit zur Diskussion gestellte Ansatz sei eine Orientierungshilfe, wobei die Kristallisation als letzter Syntheseschritt mit möglichst adequaten Mitteln ausgeführt werden soll. Damit dürfte in der Mehrheit der Fälle die Reproduzierbarkeit von Kristallisationsresultaten zunehmen.

3.3. Diskussion aktueller Methoden der fortgeschrittenen chemischen Kristallisation

Eine nahezu vollständige Übersicht der fortgeschrittenen Methoden, die momentan eingesetzt werden, diskutieren Gilman (Hrsg.)^[132], Pamplin (Hrsg.)^[133], Laudise^[99], Elwell et al.^[96], Dryburgh et al. (Hrsg.)^[134], Wilke et al.^[134], Arend et al. (Hrsg.)^[135] und Hurle et al. (Hrsg.)^[136].

An dieser Stelle sei auf drei Verfahren näher eingegangen, die wir gegenwärtig bei der Einkristallzüchtung nichtlinear optischer Molekulkristalle einsetzen. Die Anwendbarkeit auf andere Verbindungsklassen hängt von stoffspezifischen Eigenschaften ab, die nicht allgemein diskutiert werden können.

3.3.1. Kristallisation aus leicht unterkühlten organischen Schmelzen

Unter den folgenden Voraussetzungen kann die zuweilen beobachtete starke Unterkühlbarkeit organischer Schmelzen (Abschnitt 3.1.4.) erfolgreich für die Einkristallsynthese cm^3 -großer und weitgehend kristallographisch perfekter Einkristalle eingesetzt werden. Hierzu sind reine, thermisch genügend langzeitstabile (Tage bis Wochen) Stoffe erforderlich, die aufgeschmolzen (am besten entgast), überhitzt (10–20 K) und danach leicht unterkühlt ($\Delta T \approx 0.1$ –2 K) durch vollständiges Eintauchen eines Keimkristalls kristallisiert werden können. Scheffen-Lauenroth et al. und Klapper^[137] zeigten neulich an Hand von Salol, Benzophenon und Benzil die Nützlichkeit dieser Methode. Mit einer Einrichtung wie in Abbildung 19 links konnte eine stark nichtlineare optische Verbindung (COANP: 2-Cyclooctylamino-5-ni-

tropyridin)^[138] kristallisiert werden (Abb. 19 rechts). Kristallziehen aus leicht unterkühlter Schmelze ergab cm^3 -große COANP-Einkristalle, die bislang durch keine andere Methode erhalten werden konnten^[139]. Dieselbe Züchtungsart hat überdies zur Entdeckung des ersten rein organischen, photo-refraktiven Kristalls geführt^[139, 140]. (Zur Untersuchung des physikalischen Zustands (Glaszustand und Clusterbildung) von unterkühlten COANP-Schmelzen siehe Kind et al.^[141].) Kri-

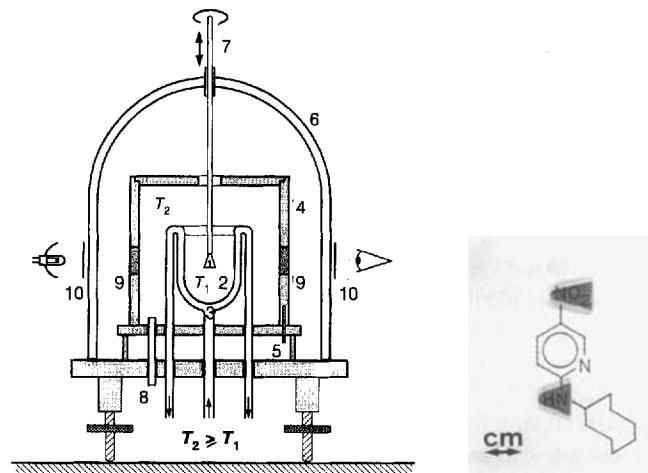


Abb. 19. Links: Kristallisation aus einer unterkühlten Schmelze (Hulliger et al. [138]). 1: Keimkristall (vollständig eingetaucht; Kristallziehen ebenfalls möglich), 2: isothermal beheizte Schmelze, 3: Wasser-durchflossener Glastiegel, 4: Heizung für Gasatmosphäre, 5: Pt-100-Regelfühler, 6: Vakuumhaube, 7: Keim-Translation oder -Rotation, 8: Inertgasseinlaß, 9: Rotglas (Schutz vor kurzwelligem Licht), 10: Polarisator, Analysator und Kaltlichtbeleuchtung (IR-Filter nicht eingezeichnet). Rechts: COANP-Einkristalle (1 mm dicke Platten), hergestellt durch Kristallwachstum aus leicht unterkühlter Schmelze durch vollständiges Eintauchen der Keime, auf einer Formel der Verbindung [138]. Wachstumszeit: 1–2 Wochen; Verwendung: Frequenzverdopplungsexperimente und Messung des elektrooptischen Effekts [169].

stallzüchtung aus unterkühlter Schmelze hat gegenüber herkömmlichen Verfahren (Zonenschmelzen und Bridgman-Techniken^[34]) zumindest zwei entscheidende Vorteile: Der wachsende Kristall ist nur von der flüssigen Phase (sowie der Keimaufhängung) umgeben, und das Wachstum erfolgt unter nahezu isothermalen Bedingungen.

3.3.2. Kristallisation durch isothermale Verdampfung mit Nachsättigung

Das Prinzip der kontrollierten isothermalen Verdampfung und Nachsättigung weist gegenüber der Temperaturabsenkungsmethode attraktive Vorteile auf: Diese Methode ist 1) für $\partial X_{\text{Stoff}} / \partial T \lesssim 0$ und für relativ kleine Konzentrationen X_{Stoff} möglich; 2) die Einkristallsynthese erfolgt bei konstanter sowie möglichst tiefer Verdampfungstemperatur (instabile Verbindungen). Bösch et al.^[142] und später Hesse et al.^[143] kristallisierten damit Alkalimetallhyper- und -peroxide sowie Ozonide aus flüssigem Ammoniak. Fuith et al.^[144] diskutieren einen apparativen Aufbau (sowie die Züchtung von Sulfaten), der in Abbildung 20 modifiziert dargestellt ist und von uns ebenfalls für organische Verbindungen eingesetzt wird.

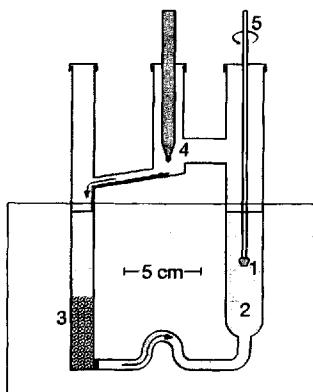


Abb. 20. Kristallzüchtung durch isothermale Verdampfung (Aufstellung in einem thermostatisierten Wasserbad) mit Nachsättigung (nach Fuith et al. [144], modifiziert). 1: Keimkristall, 2: Lösung unter hydrostatischem Ausgleich, 3: Nährmaterial, 4: Kühlfinger (Thermostat oder Peltierelement) zur Kondensation von Lösungsmittel. 5: Drehbewegung des Kristalls (bei relativ schnellem Wachstum). $T = \text{konstant}$.

3.3.3. Kristallisation in laminarer Strömung durch Absenkung der Temperatur einer Lösung

Konvektionsphänomene oder andere unkontrollierte Strömungszustände der Nährphase können einerseits die Breite des metastabilen Bereichs der Unterkühlung^[68] verringern, andererseits zu einer unvorteilhaften Belieferung wachsender Kristallflächen^[91, 145] führen (Defektbildung und morphologische Instabilitäten). Durch eine gerichtete, nahezu laminare Anströmung eines Keims (ruhend oder alternierend rotiert; Abb. 21) wird der hydrodynamische Zustand des Systems besser kontrollierbar. Durch die speziell gewählte Art des Vorschubs der Lö-

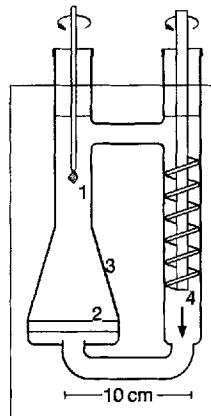


Abb. 21. Kristallwachstum durch Temperaturabsenkung (Aufstellung in einem thermostatisierten Wasserbad) unter gerichteter Strömung. 1: Keimkristall in einer Zone mit nahezu laminarem Fluß, 2: Diaphragma oder Glaskugeln (Aufbrechen der Strömungslinien), 3: Konus (glätten, komprimieren der Strömung), 4. Antriebsspirale (Delrin).

sung bleibt zudem die völlige Durchmischung gewährleistet. Bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit (mehrere cm s^{-1}) kann in geeigneten Fällen die Wachstumsgeschwindigkeit bei der Lösungszüchtung wesentlich angehoben werden, was für die relativ schnelle Züchtung^[146] sehr großer KH_2PO_4 -Kristalle (siehe Abb. 1) ausgenutzt wurde. Überdies verstärkt eine gerichtete Anstrahlung im Falle eines stark anisotropen Wachstums die vermehrte Anlagerung an langsam wachsenden Flächen. Die Anwendbarkeit im kleineren Maßstab dürfte vielfältig sein. Gegenwärtig kristallisieren wir damit nichtlinear optische Verbindungen wie 2-(N-(L)-Prolinol)-5-nitropyridin (PNP) (Abb. 11) sowie 4'-Dimethylamino-N-methylstilbazonium-p-tosylat (DAST; eine der stärksten elektrooptischen organischen Verbindungen, die man heute kennt).

4. Fortschritte in der Einkristallzüchtung aktueller Stoffklassen

4.1. Spezielle Literaturhinweise

Eine breitangelegte Übersicht zum Fortschritt in der Kristallzüchtung von etwa 2000 Verbindungen liegt mit der Neuauflage (1988) des weithin geschätzten Standardwerks (349 Seiten Literatur- und Substanzerzeichnis) von Wilke und Bohm vor^[34]. Mit der Herausgabe eines ersten Handbuchs der Kristallzüchtung^[136], das auch neuere Methoden und Materialien (MBE, MOCVD; Supraleiter, Proteine etc.) mit einschließt, wird ab 1993 ein weiteres Kompendium greifbar werden. Aktuelle Ergebnisse sind unter anderem (z.B. CA selects, crystal growth) dem *Journal of Crystal Growth* zu entnehmen, das auch die Konferenzberichte der ICCG (International Conferences on Crystal Growth; alle 3–4 Jahre) veröffentlicht. Zudem können Journale nationaler Fachgruppen^[147] von Interesse sein, die in gewissen Abständen Sammellisten zur Einkristallzüchtung spezieller Stoffe sowie Namensverzeichnisse publizieren.

4.2. Hochtemperatur-Supraleiter: Oxocuprate

Oxocuprate wurden vor einigen Jahren einfach nur als chemische Stoffe wie unzählige andere auch angesehen.
Müller-Buschbaum^[148]

Mit der Entdeckung^[149] der relativ hohen Sprungtemperatur von $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ geriet die lange Zeit schon zuvor bekannte Supraleitfähigkeit einiger Oxide [NbO , SrTiO_3 (dotiert), LiTi_2O_4 ($T_c = 13.7$ K), $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ ($T_c = 13$ K)] sozusagen über Nacht ins Zentrum des Interesses der Festkörperwissenschaften^[41, 150]. Wo liegt die Herausforderung bei der Kristallzüchtung derartiger Stoffe?

Wie $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) und die Folgeverbindungen der Zusammensetzungen Y-Ba-Cu-O, Bi-Ca-Sr-Cu-O, Tl-Ca-Ba-Cu-O und andere Systeme bald erkennen ließen, erfordert das kontrollierte dreidimensionale Kristallwachstum (Abschnitt 2.3) der Oxocuprate eine detaillierte Kenntnis der Stabilitätsbereiche (primäre Kristallisationsfelder) inkongruent schmelzender Stoffe innerhalb eines pseudo-ternären oder -quaternären Phasendiagramms, einschließlich des Sauerstoffdrucks, so daß im allgemeinen aus nichtstöchiometrischen Schmelzlösungen der Eigenkomponenten zu kristallisieren ist^[151a]. Die Bestimmung von Phasendiagrammen sowie die Züchtung selbst werden durch komplizierte, kinetisch langsame Reaktionsgleichgewichte erschwert^[152]. Insbesondere zeigt die Ba-Cu-O-Flüssigphase ausgeprägte Korrosionseigenschaften, was die Entwicklung resisterter Tiegelmaterialien erfordert^[153]. „Corrosion of the crucible is the most basic problem for crystal growth of the high T_c superconductors“ (Chang-kang^[151a]). Die Phasendiagrammsbestimmung von YBCO hat zu stark unterschiedlichen Resultaten geführt (Abb. 22)^[152e]. Auch die Verwendung von Fremdfluxmitteln lieferte in Analogie zum herkömmlichen Vorgehen in der Fluxzüchtung weitgehend negative Resultate. Watanabe^[154a] hat etwa 100 Fluxzusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen getestet, mit dem Resultat: „The present results suggest that a more

extensive and detailed search for a suitable flux may be worthwhile; but there may be no suitable flux^[154a] (außer dem Eigenflux^[154b]).

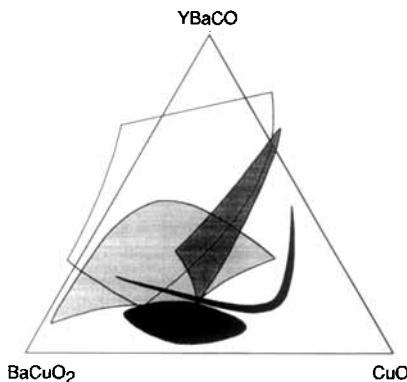


Abb. 22. Figurative Graphik der Schlüssel zur YBCO-Kristallisation? Primäre Kristallisationsfelder nach Arbeiten mehrerer Autoren (aus [152e]).

Dennoch gelang verschiedentlich die Herstellung mm-großer Einkristalle. Der noch ausstehende Durchbruch in der Oxocupratzüchtung wird demnach abhängen von: 1) der chemischen Stabilität der zu entwickelnden Tiegelmaterialien^[151b] gegenüber der flüssigen Phase (Kalttiegelverfahren denkbar), 2) der Kenntnis des Phasendiagramms (T , X_i , p) und der Phasenreinheit (Einfluß von Verunreinigungen), 3) der Gleichgewichtseinstellung (Sauerstoffdruck) und der Homogenisierung der flüssigen Phase (mischen, überhitzen), 4) der Kontrolle der Wachstumskinetik innerhalb des metastabilen Bereichs der Unterkühlung. Nicht nur für die Praxis erhält die Lösung des Tiegelproblems die erste Priorität: Nebenreaktionen stören die Äquilibrierung des Oxocuprats, so daß relativ schmale Existenz- und Stabilitätsbereiche sich während der Phasendiagrammsarbeit oder des Wachstums laufend verändern.

Selbst wenn all diese Probleme lösbar wären (einschließlich der Probleme mit Phasenumwandlungen beim Abkühlen), technologisch dürften größere Oxocupratkristalle eher eine geringe Bedeutung haben; nicht so epitaktische (sowie polykristalline) Dünnsfilme. In diesem Bereich wurden (neben LPE^[155]) vor allem Gasphasentechniken^[156] (laser ablation^[157], r.f.-sputtering^[158], MBE^[159] und MOCVD sowie die Sol-Gel-Technik) eingesetzt, was zur Folge hatte, daß damit auch der Fortschritt in der Epitaxie anderer Oxide, etwa der Ferroelektrika^[101], katalysiert wurde. In gleicher Weise wie dies für die Epitaxie anderer Stoffe (Halbleiter, magnetooptische Granate) zu leisten war, erfordert das Dünnsfilmwachstum der Oxide eine parallelverlaufende Substrateinkristallentwicklung^[160].

Die erkennbaren Hürden in der drei- und zweidimensionalen Kristallzüchtung der Oxocuprate erweisen sich primär als eine chemische Aufgabe, zu deren Lösung die Hochtemperatur- und Festkörperchemie Wesentliches wird beitragen können. Zum Abschluß sei hier erwähnt, daß in den letzten zwölf Jahren auch in der Kristallzüchtung organischer Supraleiter^[161] (ambient pressure, T_c (max.) = 11.4 K) Fortschritte erzielt wurden^[162]. Gerade aus dem Zusammenwachsen der Teilbereiche der Chemie dürften in Zukunft vermutlich die größten Überraschungen

hervorgehen (Alkalimetall-C₆₀, ...?)^[163]. Also eine echte Herausforderung für die (Kristall)-Synthese!

4.3. Nichtlineare optische Molekülkristalle

Spezielle donor- und acceptorsubstituierte π -Elektronensysteme^[44] zeigen bezüglich der optischen Frequenzverdopplung oder des elektrooptischen Effekts in Kristallen wesentlich höhere oder vergleichbare Güteziffern als lange bekannte anorganische Stoffe wie LiNbO₃^[164], KNbO₃^[165] oder KH₂PO₄^[4, 166] (siehe Abb. 1).

In den vergangenen 15 Jahren wurden etwa 300 unterschiedlich stark hyperpolarisierbare organische Verbindungen für die moderne Optik wiederentdeckt, zum Teil modifiziert oder neu synthetisiert (molecular and crystal engineering) und als Einkristalle^[44] oder Langmuir-Blodgett(LB)-Filme^[39b, 167] sowie in Form gepoler Polymere untersucht^[168]. In Frequenzverdopplungsexperimenten mit dem Nd:YAG-Laser ($\lambda_0 = 1064$ nm) wurden z.B. für drei-^[138, 169] und eindimensionale Kristalle^[126, 170] (vgl. Abb. 16 und 19 rechts) Effizienzen von über 25% an grünem Licht erreicht. Übersichten zu Verbindungen, Kristallzüchtung und optischer Charakterisierung geben Zyss et al.^[44a] sowie Lit.^[171].

In der dreidimensionalen Kristallzüchtung mußte aus Stabilitätsgründen hauptsächlich mit Lösungen (auch im Gel^[120]) gearbeitet werden. Durch die Verfahren der Temperaturabsenkung und der isothermalen Verdampfung sind teilweise cm³-große Kristalle von MBANP (2-(α -Methylbenzylamino)-5-nitropyridin)^[171c], POM (Methyl-3-nitro-4-pyridin-1-oxid)^[171a], NPP (N-(4-Nitrophenyl)-(L/D)-prolinol)^[171a], PNP^[172], DAST^[173] und anderen Verbindungen erhalten worden. Schmelzzüchtung kam nur vereinzelt zur Anwendung (z.B. *m*-Dinitrobenzol, *m*-Nitroanilin, Methyl-(2,4-dinitrophenyl)-amino-2-propanoat^[171a], COANP^[138], DAN^[126]), wobei hinsichtlich der zu erzielenden optischen Qualität das langsame Wachstum aus der homogen unterkühlten Schmelze die besten Voraussetzungen bieten dürfte (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Analog zu anderen aktuellen Gebieten steigt auch hier das Interesse an der zweidimensionalen Kristallisation. Neben dem realisierten Wachstum μ m-dünner Kristallplättchen^[174] in einem ebenen (manchmal keilförmigen) Spalt geht die Entwicklung klar in Richtung Heteroepitaxie aus der Gasphase (MBE)^[175].

Angesichts der großen Variabilität organischer Verbindungen stellt sich denn weniger die Frage, was alles erreicht werden könnte, als ob die genannte Stoffklasse nach dem Einbau in ein optisches Bauteil eine ausreichende Langzeitstabilität aufweisen wird. Bekannterweise liegt die optische Schadenschwelle organischer Verbindungen deutlich tiefer als bei Oxiden oder Halbleitern. Auch auf diesem Gebiet stellt sich eine weitere, chemisch interessante Aufgabe, nämlich hyperpolarisierbare Verbindungen zu finden, die photochemisch und thermisch bedeutend stabiler sind als die bislang eingesetzten amino- oder hydroxy- sowie nitro- oder cyansubstituierten π -Systeme. Dabei wird abschätzbar die resultierende Nichtlinearität kleiner werden, wodurch sich einer der entscheidenden Vorteile gegenüber den Oxiden verringert. Hinsichtlich elektrooptischer Anwendungen dürften aber organische Kristalle und Dünnsfilme hinreichend stabiler Verbindungen dennoch eine Chance haben (allgemeine

Diskussion über Anwendungsgebiete siehe^[176]). Noch wenig erforscht sind überdies die neulich entdeckten photorefraktiven Effekte in organischen Kristallen^[140].

4.4. Proteinkristallisation

Many protein crystallographers believe that the growth of protein crystals is much more complicated than the growth of inorganic crystals
Rosenberger^[177]

Daß es bei Proteinen so lange gedauert hat, bis Kristalle von genügendem Diffraktionsvermögen (Bernal und Crowfoot, 1934) hergestellt werden konnten, „...ist zweifellos durch Vor-eingenommenheit mitverursacht worden...“ (Lüttringhaus^[151]), obgleich 1840 erstmals über die Kristallisation von Hämoglobin berichtet wurde (McPherson, historische Übersicht^[178]).

Aus heutiger Sicht gilt als gesichert, daß sich die Keimbildung und das Wachstum von Proteinen nicht grundsätzlich von dem niedermolekularen Stoffe unterscheiden^[58, 179]. Deutliche Unterschiede entstehen aus der biologischen Herkunft der Proben und der Tatsache, daß ein Proteinkristall ca. 30–80 Vol.-% gebundenes Wasser enthält. Die Kristallisation erfolgt daher aus Wasser ($T \leq 30^\circ\text{C}$), meist unter definierter Zugabe eines Fällungsmittels [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2-Methyl-2,4-pentandiol, Polyethylenglykol etc.^[65, 180]], wodurch für ein gegebenes Gesamtsystem die Löslichkeitsfunktion des Proteins zur kritischen Größe der Prozeßführung wird. Bei Verwendung von Salzen fällt die Löslichkeit mit steigender Ionenstärke. Obwohl das Löslichkeitsverhalten untersucht worden ist, liegt noch kein Modell vor, das erklären könnte, was bei einer Änderung der Art des Fällungsmittels und dessen Konzentration vorgeht. Nach Sieker^[180] wurde bei der Kristallisation von 70 Proteinen in 60 % der Fälle Kristalle erhalten, wobei nur für 70 % der kristallisierbaren Proben nach weiterem Aufwand Kristalle der erforderlichen Qualitäten für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten.

Der Hauptunterschied zum Verhalten niedermolekularer Stoffe liegt in der oft erforderlichen hohen Übersättigung ($\sigma \approx 5–20$), begleitet von einer langsamen Induktionsperiode (Lysozym: 1–200 Tage, abhängig von der Protein- und NaCl-Konzentration^[181]). Aufgrund des Molvolumens ist bei Proteinen r^* etwa 500mal größer als für niedermolekulare Stoffe. Seit einigen Jahren wird die Induktionsperiode mit dynamischer Lichtstreuung untersucht, die zu Aussagen über die Diffusion und die Größe der Streuzentren geführt hat. Die Methode soll überdies diagnostisch zur Beurteilung der Wirksamkeit von Fällungsmitteln eingesetzt werden^[179].

Arbeiten zur Wachstumskinetik makroskopischer Proteinkristalle lassen den Schluß zu, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt durch Prozesse an der Wachstumsoberfläche verursacht wird. Gemessene Wachstumsgeschwindigkeiten R sind dabei von der Größenordnung einiger $10^{-3} \text{ cm pro Tag}$. Im Vergleich zu typischen R -Werten in der allgemeinen Lösungszüchtung wachsen Proteinkristalle nicht wesentlich langsamer. Auf der molekularen Stufe hingegen liegt ein etwa 10^{-3} mal kleinerer Materialfluß^[116b] vor (zur aktuellen Diskussion von Wachstumsmechanismen vgl. Weber^[58]). Eine der noch beste-

henden Schwierigkeiten bei der mechanistischen Untersuchung liegt in der schlechten Reproduzierbarkeit der Daten. Dies hat, neben dem Einfluß von Verunreinigungen (auch Bakterien), sicher auch mit einer langsamen Einstellung komplizierter Gleichgewichte (Faltungen und Wassereinlagerungen etc.) zu tun. Dank dem Einsatz der AFM-Methode konnte aber kürzlich von Durbin et al.^[182] gezeigt werden, daß der für niedermolekulare Stoffe bekannte BCF-Mechanismus^[80] in der Tat auch für Proteinkristalle Gültigkeit hat.

Experimentelle Methoden der Proteinkristallisation wurden verschiedentlich beschrieben^[58, 116b, 179, 180]. In Analogie zu den Methoden in Abschnitt 3 werden 1. die isothermale Diffusion [a] über die Gasphase (5–50 μL ; Hanging- oder Sitting-drop-Verfahren, sehr häufig), b) mit Membran, c) im Gel (Hanging-drop)^[183] und d) durch Grenzschichtdiffusion zwischen der Protein- und der Fällungslösung] und 2. Temperaturabsenkung (selten) eingesetzt. Neben der bereits angeführten Literatur sei auf die vier Konferenzberichte *Crystal Growth of Biological Macromolecules* (1985, 1987, 1989, 1992^[184]) verwiesen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

It has become increasingly evident in the last few years that scientific aspects of crystal growth have attracted the attention of physicists, chemists, metallurgists, ceramists, materials scientists, mineralogists, geologists, as well as a small number of biologists, and that a substantial number of these people regard crystal growth as their special field of competence and interest^[185].

Obgleich diese Zeilen vor 25 Jahren geschrieben wurden, haben die meisten Synthesechemiker bislang das Kristallwachstum noch nicht als Möglichkeit einer speziellen Synthese zum Aufbau supramolekularer Strukturen mit spezifischen physikalischen Eigenschaften aufgegriffen. Demgegenüber hat die Entwicklung unzähliger einkristalliner Werkstoffe seit dem allgemeinen Aufschwung in der Festkörperphysik und den Materialwissenschaften den Weg aufgezeigt, wo die Chancen für eine Chemie liegen, die die klassische Synthese neuer Verbindungen und die Bildung einkristalliner Phasen mit interessanten Eigenschaften als eine Einheit begreift. Neben der Darstellung der interdisziplinären Vernetzung und der theoretischen Seite der Wissenschaft des Kristallwachstums ging es mir in der Hauptsache darum, neuere Entwicklungen zur systematischen Lösung von Kristallisationsproblemen praxisbezogen zu diskutieren. Dabei wurde zwischen explorativen, d.h. möglichst einfachen und selbstregulierenden, sowie fortgeschrittenen Methoden der Kristallzüchtung unterschieden. Kristallisation sollte daher für den Chemiker keine „veraltete Labortechnik“ mehr sein, sondern ein moderner Weg, um die Idee der chemischen Stoffsynthese auf aktuellen Gebieten der Materialforschung originell fortzusetzen.

Ich möchte meinen Mitarbeitern Hermann Wüst, Marcel Ehrenspäger, Lucien Pauli, Dr. Roland Gutmann, Dr. Primoz Kerkoc und Dr. Bohuslav Březina (Prag) danken für ihr Mitwir-

ken bei der Entwicklung zahlreicher Methoden der Kristallzüchtung. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dr. hc. Hanns Arend, der mich in die Kristallzüchtung eingeführt hat und mir auch später hilfreich zur Seite stand. Der ETH Zürich und dem schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 5. Oktober 1992 [A 926]

- [1] H. Gebelein, *Alchemie*, Diederichs, München, 1991, S. 49.
- [2] a) J. J. Brissot, *Acta Electron.* 1973, 16, 285–290; b) J. Bohm, *Cryst. Res. Technol.* 1981, 16, 275–292; c) G. Agricola, *De Re Metallica* (Druck der Basler Ausgabe von 1556), zitiert nach: *Ausgewählte Werke I*, Dtsch. Verlag Wiss., Leipzig, 1956 (siehe auch Lit. [34]).
- [3] P. M. Dryburgh in *Advanced Crystal Growth* (Hrsg.: P. M. Dryburgh, B. Cockayne, K. G. Barracough), Prentice Hall, New York, 1987, S. 1–21.
- [4] T. Sasaki, A. Yokotani, *J. Cryst. Growth* 1990, 99, 820–826.
- [5] *Supramolecular Chemistry, II. NATO Science Form* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Plenum, New York, 1992; F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989.
- [6] P. J. Fagan, M. D. Ward, *Spektrum Wiss.* 1992, Nr. 12, 56–62; *Sci. Am.* 1992, 267, 28–34; H. Bock, *Acta Nova Leopoldina* 1993, 38, 221–233.
- [7] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, World Scientific, Singapore, 1989.
- [8] Aus der Laudatio für Prof. J. M. McBride (Prelog-Medaille-Preisträger, ETH Zürich, 1992).
- [9] *Molecular Electronics (Biosensors and Biocomputers)* (Hrsg.: F. T. Hong), Plenum, New York, 1989; C. R. A. Catlow, *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Academic Press, London, 1992; *Polymers for High Technology (Electronics and Photonics)* (ACS Symp. Ser. 1987, 346).
- [10] *Sensors (a Comprehensive Survey: Chemical and Biochemical Sensors, Part I, II)* Vol. 1, 2 (Hrsg.: W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel), VCH, Weinheim, 1992.
- [11] *Spektrum Wiss.* 1986, Nr. 12; *Sci. Am.* 1986, 255, 42–177.
- [12] C. Heck, *Magnetic Materials and their Applications*, Butterworth, London, 1974; J. S. Miller, *Adv. Mater.* 1991, 3, 110–112.
- [13] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon, Oxford, 1977; *Landolt-Bornstein, Neue Serie 28/Ferroelektrika und verwandte Substanzen, Teilände a (Nicht-Oxide) und b (Oxide)* (Hrsg.: E. Nakamura), Springer, Berlin, 1990.
- [14] P. J. Grant, *Adv. Mater.* 1990, 2, 232–253; W. Buckel, *Supraleitung*, VCH, Weinheim, 1990.
- [15] A. Lüttringhaus, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952, Bd. I/1, 1958, S. 345–389.
- [16] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals (their Representation by Tensors and Matrices)*, Clarendon, Oxford, 1985; S. Haussühl, *Kristallphysik*, Physik Verlag/Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [17] a) W. Eitel, *Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie*, Bd. 4, Berlin, 1926; b) H. Fürst, *Laboratoriumstechnik der organischen Chemie*, Akademie Verlag, Berlin, 1961, S. 233–271; c) *Textbook of Practical Organic Chemistry* (Hrsg.: B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell), Wiley, New York, 1978, S. 135–156; d) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 1988.
- [18] R. S. Tipson in *Technique of Organic Chemistry III (Part I: Separation and Purification)* (Hrsg.: A. Weissberger), Wiley-Interscience, New York, 1966, S. 395–562.
- [19] Durchsicht im Buchfachhandel, Zürich, Herbst 1991.
- [20] V. Boldyrev, *Adv. Mater.* 1992, 4, 70–72.
- [21] J. S. Langer, *Phys. Today* 1992, 45 (10), 24–31.
- [22] A. von Hippel, *Molecular Science and Molecular Engineering*, Wiley, New York, 1959; *Science* 1962, 138, 91–108.
- [23] T. Hahn, *Cryst. Growth Electron. Mater. Lect. Int. Summer Sch. Cryst. Growth Mater. Res.* 5th 1985, S. 299–306.
- [24] A. I. Kitagorodski, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, 1961; *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 1973.
- [25] H. Arend, *Cryst. Growth Electron. Mater. Lect. Int. Summer Sch. Cryst. Growth Mater. Res.* 5th 1985, S. 307–311.
- [26] R. D. Willett, *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (NATO ASI Ser. Ser. C 1985, 140, S. 389–420).
- [27] F. Hulliger, *Phys. Chem. Mater. Layered Struct.* 1976, 5, 1–392.
- [28] *Curr. Top. Mater. Sci.* 1977, 1 und folgende Ausgaben.
- [29] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Top. Stereochem.* 1986, 16, 1–85.
- [30] G. M. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* 1971, 27, 647–678.
- [31] B. Kahr, J. M. McBride, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1–28; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1–26.
- [32] G. R. Desiraju, *Mater. Sci. Monogr.* 1989, 54.
- [33] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4601–4610; M. C. Etter, S. M. Reutzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2586–2598.
- [34] K. T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Deutsch, Thun, 1988.
- [35] *Nanosstructures Based on Molecular Materials* (Hrsg.: W. Göbel, C. Ziegler), VCH, Weinheim, 1992.
- [36] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* 1992, 4, 612–649.
- [37] A. Y. Cho, *J. Cryst. Growth* 1991, 111, 1–13; W. T. Tsang, *ibid.* 1991, 105, 1–29; R. F. C. Farrow, *ibid.* 1990, 104, 556–577; W. T. Tsang, *ibid.* 1991, 107, 960–968; *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*. (NATO ASI Ser. Ser. E 1983, 87); T. Yoshimura, S. Tatsuura, W. Sotoyama, *Appl. Phys. Lett.* 1991, 59, 482–484.
- [38] H. Kukimoto, *J. Cryst. Growth* 1989, 95, 360–362; J. O. Williams, *Adv. Mater.* 1989, 1, 282–292; F. W. Ainger, K. Bass, C. J. Brierley, M. D. Hudson, C. Trundle, R. W. Whatmore, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1991, 22, 183–197; A. Erbil, W. Braun, B. S. Kwak, B. J. Wilkens, L. A. Boatner, J. D. Budai, *J. Cryst. Growth* 1992, 124, 684–689.
- [39] a) B. Tieke, *Adv. Mater.* 1990, 2, 222–231; H. Fuchs, H. Ohst, W. Prass, *ibid.* 1991, 3, 10–18; b) M. Flörshemer, M. Küpler, C. Bosshard, H. Looser, P. Günther, *ibid.* 1992, 4, 795–798.
- [40] B. S. Green, R. Arad-Yellin, M. D. Cohen *Top. Stereochem.* 1986, 16, 131–218; F. Toda in *Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates II (Top. Curr. Chem.* 1988, 149, 211–238).
- [41] A. Khurana, *Phys. Today* 1987, 40, 17–23; L. M. Sheppard, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1992, 71, 1242–1252; *Earlier and Recent Aspects of Superconductivity* (Springer Ser. Solid State Sci. 1990, 90).
- [42] D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio, *Adv. Mater.* 1991, 3, 161–163; O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *ibid.* 1992, 4, 718–728; O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993, im Druck; J. S. Miller, *Adv. Mater.* 1992, 4, 298–300; J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, *ibid.* 1992, 4, 498–501.
- [43] H. W. Kroto, *Angew. Chem.* 1992, 104, 113–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 111–129; F. Diederich, Y. Rubin, *ibid.* 1992, 104, 1123–1292 bzw. 1992, 31, 1101–1123.
- [44] a) *Nonlinear Opt. Prop. Org. Mol. Cryst.* 1987; b) *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* 1989, 69; c) *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1988, 971; *ibid.* 1990, 1147; *ibid.* 1991, 1337; *ibid.* 1991, 1560, siehe auch Bd. 682, 824, 971.
- [45] B. H. T. Chai, *Recent Developments of New Laser Crystals*, Vortrag auf der 10th Int. Conf. Crystal Growth, San Diego, USA, 1992.
- [46] *Growth, Charact. Appl. Laser Host Nonlinear Cryst.* (Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 1989, 1104).
- [47] F. E. Auzel in *Semiconductor Optoelectronics* (Hrsg.: M. A. Herman), Wiley, Warschau, 1978, S. 233–275; F. E. Auzel, *Proc. IEEE* 1973, 61, 758–785.
- [48] M. Oomen, *Adv. Mater.* 1991, 3, 403–406.
- [49] W. A. Tiller, *The Science of Crystallization: Macroscopic Phenomena and Defect Generation* (Vol. 1), *Microscopic Interfacial Phenomena* (Vol. 2), Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [50] G. Matz, *Kristallisation, Grundlagen und Technik*, Springer, Berlin, 1969.
- [51] J. Garside, *Chem. Eng. Sci.* 1985, 40, 3–26.
- [52] *Advances in Industrial Crystallization* (Hrsg.: J. Garside, R. J. Davey, A. G. Jones), Butterworth/Heinemann, Oxford, 1991.
- [53] J. A. Dirksen, T. A. Ring, *Chem. Eng. Sci.* 1991, 46, 2399–2427.
- [54] G. T. Kerr, *Spekr. Wiss.* 1989, Nr. 9, 94–100; *Sci. Am.* 1989, 261, 82–87.
- [55] W. Zulehner, *Mikroelektron.* 1988, 2, 154–157; W. Lin, K. E. Benson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1987, 17, 273–298; W. Zulehner, *J. Cryst. Growth* 1983, 65, 189–213.
- [56] V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prokhorov, V. M. Tatarintsev, *Curr. Top. Mater. Sci.* 1978, 1, 421–480; J. F. Wenckus, *J. Cryst. Growth* 1993, 128, 13–14.
- [57] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York, 1981; D. Wörsch, F. Vögtle in *Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates I (Top. Curr. Chem.* 1987, 140, 21–42); S. H. Wilen in *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* (Hrsg.: E. L. Eliel), Notre Dame, London, 1972; S. H. Wilen, *Top. Stereochem.* 1971, 6, 107–176.
- [58] P. C. Weber, *Adv. Protein Chem.* 1991, 41, 1–36.
- [59] a) *Crystal Growth in Science and Technology (NATO ASI Ser. Ser. B 1989, 210)*; b) C. E. Bugg in [59a], S. 239–251; D. C. Bassett in [59a], S. 267–273.
- [60] *Inorganic Biological Crystal Growth* (Hrsg.: B. R. Pamplin), Pergamon, Oxford, 1981; L. Addadi, S. Weiner, *Angew. Chem.* 1992, 104, 159–176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 153–169.
- [61] J. E. D. Davies, W. Kemula, H. M. Powell, N. O. Smith, *J. Inclusion Phenom.* 1983, 1, 3–44; E. Weber in *Biominerization* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. P. Williams), VCH, Weinheim, 1989; E. Weber in *Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates I (Top. Curr. Chem.* 1987, 140, 3–20); G. A. Ozin, S. Özkar, *Adv. Mater.* 1992, 4, 11–22.
- [62] a) M. van der Leeden, G. van Rosmalen, K. de Vreugd, G. Witkamp, *Chem. Ing. Tech.* 1989, 61, 385–395; b) R. J. Davey, L. A. Polywka, S. J. Maginn in *Advances in Industrial Crystallization* (Hrsg.: J. Garside, R. J. Davey, A. G. Jones), Butterworth/Heinemann, Oxford, 1991, S. 150–165.
- [63] *Mobil Solar Energy Corporation* (Broschüre 1992), Billerica, MA 01821-3980, USA; F. V. Wald, *Sol. Energy Mater.* 1991, 23, 175–182.
- [64] P. van der Sluis, A. M. F. Hezemans, J. Kroon, *J. Cryst. Growth* 1991, 108, 719–727.
- [65] G. L. Gilliland, *J. Cryst. Growth* 1988, 90, 51–59.

- [66] J. H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, 1932, S. 322.
- [67] A. M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids (Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors)*, Clarendon, Oxford, 1975.
- [68] A. Neuhaus, *Chem. Ing. Tech.* **1956**, 28, 155–161.
- [69] H. Watanabe, T. Mizutani, A. Usui, *Semicond. Semimet.* **1990**, 30, 1–52.
- [70] *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden* **1988**, 37, 179–282; G. W. Cullen, C. C. Wang, *Heteroepitaxial Semiconductors for Semiconductor Devices*, Springer, Berlin, 1978; R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, E. D. Specht, D. E. Zelmon, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 782–784; J. S. Harris, J. N. Eckstein, E. S. Hellman, D. G. Schlom, *J. Cryst. Growth* **1989**, 95, 607–616; J. Kwo, *ibid.* **1991**, 111, 965–972; J. N. Eckstein, I. Bozovic, D. G. Schlom, J. S. Harris, *ibid.* **1991**, 111, 973–977.
- [71] *Interfaces, Superlattices, and Thin Films* (Hrsg.: J. D. Dow, I. K. Schuller), Mater. Res. Soc., Pittsburgh, 1987; *Strained-Layer Superlattices (Semicond. Semimet.* **1990**, 32); F. Nguyen-Van-Dau, P. Etienne, J. Massies, *Rev. Phys. Appl.* **1990**, 25, 971–976.
- [72] Y. Saito, T. Ueda, *Phys. Rev. A Gen. Phys.* **1989**, 40, 3408–3419.
- [73] A. A. Chernov, *Z. Phys. Chem. Leipzig* **1988**, 269, 941–970.
- [74] *Electron Microscopy in Solid State Physics (Mater. Sci. Monogr.* **1987**, 40).
- [75] L. C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland, New York, 1986; L. M. Peng, M. J. Whelan, *Surf. Sci. Lett.* **1990**, 238, L446–L452; C. T. Foxon, *Appl. Surf. Sci.* **1991**, 50, 28–33; M. A. van Hove, W. H. Weinberg, C. M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction (Springer Ser. Surf. Sci.* **1986**, 6).
- [76] D. A. H. Cunningham, R. J. Davey, K. J. Roberts, J. N. Sherwood, T. Shripathi, *J. Cryst. Growth* **1990**, 99, 1065–1069; D. A. H. Cunningham, A. R. Gerison, K. J. Roberts, J. N. Sherwood, K. Wojciechowski in *Advanced Industrial Crystallization* (Hrsg.: J. Garside, R. J. Davey, A. G. Jones), Butterworth/Heinemann, Oxford, 1991, S. 105–130; R. Steininger, J. H. Bilgram, *J. Cryst. Growth* **1991**, 112, 203–226.
- [77] *Scanning Tunneling Microscopy 1 (General Principles and Applications to Clean and Adsorbate Covered Surfaces)* (Hrsg.: H. J. Güntherodt, R. Wiesendanger), Springer, Berlin, 1992; C. Ludwig, B. Gompf, W. Glatz, J. Peterson, W. Eisenmenger, M. Möbus, U. Zimmermann, N. Karl, *Z. Phys. B Condens. Matter* **1992**, 86, 397–404.
- [78] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1991; P. E. Hillner, S. Manne, A. J. Gratz, P. K. Hansma, *Ultramicroscopy* **1992**, 42/44, 1387–1393; J. Frommer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1325–1357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1298–1328.
- [79] R. Wallenberg, J. O. Bovin, D. J. Smith, *Naturwissenschaften* **1985**, 72, 539–541; J. O. Bovin, J. O. Malm, *Z. Phys. D* **1991**, 19, 293–298.
- [80] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1951**, 243, 299.
- [81] W. W. Mullins, R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **1963**, 34, 323–329.
- [82] J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1987–1991.
- [83] G. H. Gilmer, *J. Cryst. Growth* **1977**, 42, 3–10; R. F. Xiao, J. I. D. Alexander, F. Rosenberger, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1988**, 38, 2447–2455.
- [84] K. A. Jackson, G. H. Gilmer, D. E. Temkin, J. D. Weinberg, K. Beatty, *J. Cryst. Growth* **1993**, 128, 127–138; G. P. Srivastava, B. Jones, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 482–489.
- [85] Siehe Literatur in [62b]; E. S. Bock, D. Feil, W. J. Briels, P. Bennema, *J. Cryst. Growth* **1991**, 114, 389–410; *Morphology of Crystals, Part A, B* (Hrsg.: I. Sunagawa), Reidel, Boston, 1987.
- [86] a) B. Mutafchiev in [59a], S. 27–48; b) A. A. Chernov in *Modern Crystallography III (Crystal Growth)* (Hrsg.: A. Chernov), Springer, Berlin, 1984, Kap. 2.
- [87] a) T. P. Martin, *Mater. Sci.* **1988**, 6, 2–7; b) *The Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals, Vol. I, II* (Hrsg.: P. Jena, S. N. Khanna, B. K. Rao), Plenum, New York, 1991/1992.
- [88] P. M. Dryburgh, *Educ. Chem.* **1989**, 26, 24–25.
- [89] M. A. Larson, J. Garside, *J. Cryst. Growth* **1986**, 76, 88–92.
- [90] A. E. Nielson, *Croat. Chem. Acta* **1987**, 60, 531–539.
- [91] A. A. Chernov, *Contemp. Phys.* **1989**, 30, 251–276.
- [92] O. Söhnel, J. W. Mullin, *Chem. Eng. Res. Des.* **1988**, 66, 537–540.
- [93] A. Reisman, *Phase Equilibria*, Academic Press, New York, 1970; *Phase Diagrams 1970–1978*.
- [94] *Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I* (Hrsg.: M. K. Reser), Am. Ceram. Soc., Columbus, 1964 und folgende Ausgaben; I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances, Vol. 1, 2*, VCH, Weinheim, 1989.
- [95] a) J. Hulliger, R. Gutmann, *J. Cryst. Growth* **1990**, 99, 634–637; b) R. Gutmann, J. Hulliger, H. Wüest, *Ferroelectrics* **1992**, 134, 291–296.
- [96] D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London, 1975.
- [97] B. M. Wanklyn in *Crystal Growth* (Hrsg.: B. R. Pamplin), Pergamon, Oxford, 1975, S. 217–288.
- [98] R. Gutmann, J. Hulliger, *Cryst. Prop. Prep.* **1991**, 32–34, 117–122.
- [99] R. A. Laudise, *The Growth of Single Crystals*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, 1970; R. A. Laudise, *Cryst. Growth Proc. Int. Conf.* **1967**, 3–16.
- [100] H. Arend in [59a], S. 225–230.
- [101] S. L. Swartz, V. E. Wood, *Condens. Mater. News.* **1992**, 1, 4–13; *Ferroelectric Thin Films (Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 200)
- [102] W. Tolksdorf in [59a], S. 397–410.
- [103] A. V. Stephanov, *Zh. Tekh. Fiz.* **1959**, 29, 381–393; R. S. Feigelson in [59a], S. 275–302; B. S. Red'kin, V. N. Kurlov, V. A. Tatarchenko, *J. Cryst. Growth* **1987**, 82, 106–109.
- [104] P. Hartman, W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 49–52; *ibid.* **1955**, 8, 521–524; *ibid.* **1955**, 8, 525–529.
- [105] M. C. Etter, *Preprints Int. Workshop Cryst. Growth Org. Mater.*, Tokyo University, Tokyo, 1989, S. 1.
- [106] W. Asche, *CLB Chem. Labor Biotech.* **1991**, 42, 442–444; M. Mersmann, *Adv. Transp. Processes* **1992**, 7, 287–318.
- [107] *Molten Salt Chem. 1964*; H. Bloom, *The Chemistry of Molten Salts*, Benjamin, New York, 1967; *Molten Salt Chemistry and Technology (Mater. Sci. Forum* **1992**, 73–75).
- [108] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1026–1040.
- [109] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1988; R. A. Horne, *Water and Aqueous Solutions*, Wiley, New York, 1972.
- [110] P. van der Sluis, J. Kroon, *J. Cryst. Growth* **1989**, 97, 645–656.
- [111] N. Karl in *Crystals 4* (Hrsg.: H. C. Freyhardt), Springer, Berlin 1980, S. 1–100.
- [112] *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes* (Hrsg.: L. C. Klein), Noyes, Park Ridge, 1988.
- [113] A. Smakula, *Einkristalle (Technische Physik in Einzeldarstellungen, Bd. 14)*, Springer, Berlin, 1962, S. 58.
- [114] W. Schlenk, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1952, Bd. I/1, **1958**, S. 395–416.
- [115] P. van der Sluis, A. F. Hezemans, J. Kroon, *J. Appl. Cryst.* **1989**, 22, 340–344.
- [116] a) P. G. Jones, *Chem. Br.* **1981**, 17, 222–225; b) R. S. Feigelson, *J. Cryst. Growth* **1988**, 90, 1–13; c) R. Boese, M. Nussbaumer, *Organic Crystal Chemistry* (Hrsg.: D. W. Jones) (*Int. Union Crystallogr. Crystallogr. Symp.* **1993**, 6, im Druck) (speziell für Tieftemperatur-Röntgenstrukturbestimmung).
- [117] H. K. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, Pennsylvania State University Press, London, 1970; H. K. Heinisch, *Crystals in Gels and Liesegang Rings*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [118] M. C. Robert, F. Lefaucheux, *J. Cryst. Growth* **1988**, 90, 358–367.
- [119] H. Arend, J. J. Connolly, *J. Cryst. Growth* **1982**, 56, 642–644.
- [120] a) P. Andreazza, F. Lefaucheux, M. C. Robert, D. Josse, J. Zyss, *J. Appl. Phys.* **1990**, 68, 8–13; b) B. Březina, J. Hulliger, *Cryst. Res. Technol.* **1991**, 26, 155–160; b) A. Perigaud, F. Gonzalez, M. Cunisse, *Ann. Chim. Paris* **1991**, 16, 133–141.
- [121] D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh, *Science* **1990**, 250, 975–976.
- [122] a) H. Arend, R. Perret, H. Wiest, P. Kerkoc, *J. Cryst. Growth* **1986**, 74, 321–325; b) W. S. Wang, J. Hulliger, H. Arend, *Ferroelectrics* **1989**, 92, 113–119.
- [123] Glaswaren mit Vierkantquerschnitt zu beziehen über SOCIETE ATA, Genf, Schweiz.
- [124] H. Arend, J. Perison, *Mater. Res. Bull.* **1971**, 6, 1205–1210.
- [125] A. H. Madjid, A. R. Vaala, J. Pedulla, W. F. Anderson, *Phys. Status Solidi A* **1972**, 12, 575–579.
- [126] P. Kerkoc, J. Hulliger, *J. Cryst. Growth* **1990**, 99, 1023–1027.
- [127] J. Hulliger, Dissertation, Universität Zürich, 1984.
- [128] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, VCH, Weinheim, 1962; H. Schäfer, *J. Cryst. Growth* **1971**, 9, 17–30.
- [129] *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1991**, 21, 1–359.
- [130] J. Moret, unveröffentlicht.
- [131] R. A. Laudise, J. W. Nielson, *Solid State Phys.* **1961**, 12, 149–222.
- [132] *The Art and Science of Growing Crystals* (Hrsg.: J. J. Gilman), Pergamon, Oxford, 1963.
- [133] *Crystal Growth* (Hrsg.: B. R. Pamplin), Pergamon, Oxford, 1975.
- [134] *Advanced Crystal Growth* (Hrsg.: P. M. Dryburgh, B. Cockayne, K. G. Barracough), Prentice Hall, New York, 1987.
- [135] Siehe [59a].
- [136] *Handbook of Crystal Growth, Vol. I, II, III* (Hrsg.: D. T. J. Hurle), North-Holland, Amsterdam, 1993–1994, im Druck.
- [137] T. Scheffen-Lauenroth, H. Klapper, R. A. Becker, *J. Cryst. Growth* **1981**, 55, 557–570; H. Klapper, *Universitas* **1985**, 40, 11–20.
- [138] J. Hulliger, B. Březina, M. Ehrenspäßer, *J. Cryst. Growth* **1990**, 106, 605–610.
- [139] J. Hulliger, K. Sutter, Y. Schumacher, B. Březina, V. A. Ivanshin, *J. Cryst. Growth* **1993**, 128, 886–890.
- [140] K. Sutter, J. Hulliger, P. Günter, *Solid State Commun.* **1990**, 74, 867–870; J. Hulliger, Y. Schumacher, K. Sutter, B. Březina, H. Ammann, *Mater. Res. Bull.* **1991**, 26, 887–891.
- [141] R. Kind, O. Liechti, N. Korner, J. Hulliger, J. Dolinsek, R. Blinc, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1992**, 45, 7697–7703.
- [142] M. Bösch, W. Käenzig, *Helv. Phys. Acta* **1975**, 48, 743–785.
- [143] W. Hesse, M. Jansen, W. Schnick, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, 19, 47–110.
- [144] A. Fuith, H. W. Warhanek, *J. Cryst. Growth* **1984**, 69, 96–100.

- [145] S. Gits-Leon, F. Lefaucheux, M. C. Robert, *J. Cryst. Growth* **1978**, *44*, 345–355.
- [146] G. M. Loiacono, *Ferroelectrics* **1987**, *71*, 49–60; N. P. Zaitseva, F. S. Ganikhanov, O. V. Kachalov, V. F. Efimkov, S. A. Pastukhov, V. B. Sobolev, *Kristallografiya* **1991**, *36*, 1231–1236.
- [147] a) Mitteilungsblatt der deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (dgkk), Redaktion: F. Wallrafen; b) Groupe française de croissance cristalline (GFCC), Präsident: B. Mutaftschiev.
- [148] H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 723.
- [149] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B Condens. Matter* **1986**, *64*, 189–193.
- [150] *Advances in Superconductivity II* (Hrsg.: T. Ishiguro, K. Kajimura), Springer, Tokyo, **1990**.
- [151] a) C. Changkang, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1990**, *24*, 213–267; b) M. Berkowski, P. Bowen, T. Liechti, H. J. Scheel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1005–1007.
- [152] a) F. Holtzberg, P. Strobel, T. K. Worthington, *J. Magn. Magn. Mater.* **1988**, *76*–*77*, 626–630; b) H. Scheel, *J. Less Common Met.* **1989**, *151*, 199–211; c) F. Holtzberg, C. Feild, *J. Cryst. Growth* **1990**, *99*, 915–921; d) *Eur. J. Solid State Chem.* **1990**, *27*, 107–133; e) H. J. Scheel, F. Licci, *Thermochim. Acta* **1991**, *174*, 115–130.
- [153] F. Licci, C. Frigeri, H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth* **1991**, *112*, 606–610.
- [154] a) K. Watanabe, *J. Cryst. Growth* **1990**, *100*, 293–296; *ibid.* **1991**, *114*, 269–278; b) Selbstflux z.B. T. A. Vanderah, C. K. Lowe-Ma, D. E. Bliss, M. W. Decker, M. S. Osofsky, E. F. Skelton, M. M. Miller, *ibid.* **1992**, *118*, 385–395.
- [155] H. J. Scheel, M. Berkowski, B. Chabot, *J. Cryst. Growth* **1991**, *115*, 19–30; C. Klemenz, H. J. Scheel, *ibid.* **1993**, im Druck.
- [156] K. Wasa, H. Adachi, K. Hirochi, Y. Ichikawa, T. Matsushima, *J. Mater. Res.* **1991**, *6*, 1595–1604.
- [157] J. T. Cheung, H. Sankur, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1988**, *15*, 63–109; G. Korcn, A. Gupta, E. A. Giess, A. Segmüller, R. B. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *54*, 1054–1056; R. Ramesh, A. Inam, W. K. Chan, B. Wilkens, K. Myers, K. Remsching, D. L. Hart, J. M. Tarascon, *Science* **1991**, *252*, 944–946.
- [158] S. Miura, T. Yoshitake, S. Matasubara, Y. Miyasaka, N. Shohata, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 1967–1969.
- [159] D. G. Schlom, A. F. Marshall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessonneck, J. S. Harris, J. C. Bravman, *J. Cryst. Growth* **1990**, *102*, 361–375.
- [160] D. Mateika, H. Kohler, H. Laudan, E. Völkel, *J. Cryst. Growth* **1991**, *109*, 447–456; H. J. Scheel, M. Berkowski, B. Chabot, *Physica C Amsterdam* **1991**, *185*–*189*, 2095–2096.
- [161] T. Ishiguro, K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Springer, Berlin, **1989**.
- [162] G. Saito, T. Inukai, *Nippon Kessho Seicho Gakkaishi* **1989**, *16*, 2–16; H. H. Wang, A. M. Kini, L. K. Montgomery, U. Geiser, K. D. Carlson, J. M. Williams, J. E. Thompson, D. M. Watkins, W. K. Kwok, U. Welp, K. G. Vandervoort, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 482–484; H. Kusuhara, T. Mishima, Y. Sakata, Y. Ueba, M. Kaji, K. Tada, *Sumitomo Electr. Tech. Rev.* **1990**, *30*, 60–65; *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors* (Proc. Phys. **1990**, *51*).
- [163] D. Jérôme, *Condens. Mater. News* **1992**, *1*, 11–16.
- [164] R. S. Weiss, T. K. Gaylord, *Appl. Phys. A* **1985**, *37*, 191–203; B. C. Grabmaier, E. Willibald-Riha, E. Born, *Siemens Forsch. Entwicklungsber.* **1988**, *17*, 159–164.
- [165] W. Xing, H. Looser, H. Wüest, H. Arend, *J. Cryst. Growth* **1986**, *78*, 431–437; J. Hulliger, R. Gutmann, H. Wüest, *ibid.* **1993**, *128*, 897–902.
- [166] Y. Nishida, A. Yokotani, T. Sasaki, K. Yoshida, T. Yamanaka, C. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 420–421.
- [167] C. Bosshard, M. Flörsheimer, M. Küpfer, P. Günter, *Opt. Commun.* **1991**, *85*, 247–253.
- [168] A. Buckley, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 153–158; *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers (NATO ASI Ser. Ser. E* **1989**, *162*).
- [169] C. Bosshard, Dissertation (Nr. 9407), ETH, Zürich, **1991**; P. Günter, C. Bosshard, K. Sutter, H. Arend, G. Chapuis, R. J. Twieg, D. Dobrowolski, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *50*, 486–488; K. Sutter, C. Bosshard, W. S. Wang, G. Surmeily, P. Günter, *ibid.* **1988**, *53*, 1779–1781.
- [170] P. Kerkoc, M. Zgonik, K. Sutter, C. Bosshard, P. Günter, *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.* **1990**, *7*, 313–319.
- [171] a) J. Badan, R. Hierle, A. Perigaud, P. Vidakovic, *Nonlinear Opt. Prop. Org. Mol. Cryst.* **1987**, *1*, 297–356; b) B. J. McArdle, J. N. Sherwood in *Advanced Crystal Growth* (Hrsg.: P. M. Dryburgh, B. Cockayne, K. G. Barracough), Prentice Hall, New York, **1987**, S. 179–217; c) J. N. Sherwood, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1989**, *69*, 71–81; d) M. Samoc, J. O. Williams, D. F. Williams, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1981**, *4*, 149–172; e) G. J. Sloan, A. R. McGhie, *Techniques of Melt Crystallization*, Wiley, New York, **1988**; f) B. G. Penn, B. H. Cardelino, C. E. Moore, A. W. Shields, D. O. Frazier, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1991**, *22*, 19–51; g) R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, D. Pugh, J. N. Sherwood, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1991**, *47*, 145–155; H. Klapper, *Cryst. Growth Prop. Appl.* **1991**, *13*, 109–162.
- [172] J. Hulliger, W. S. Wang, M. Ehrensperger, *J. Cryst. Growth* **1990**, *100*, 640–642.
- [173] J. W. Perry, S. R. Marder, K. J. Perry, E. T. Sleva, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1991**, *1560*, 302–309; J. Hulliger, unveröffentlicht.
- [174] O. Sugihara, T. Toda, T. Ogura, T. Kinoshita, K. Sasaki, *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 702–704; T. Suhara, K. Suetomo, N. H. Hwang, N. Nishihara, *IEEE Phot. Technol. Lett.* **1991**, *3*, 241–243.
- [175] U. Zimmermann, G. Schnitzler, N. Karl, E. Umbach, *Thin Solid Films* **1989**, *175*, 85–88; T. Kobayashi, *Cryst. Growth Prop. Appl.* **1991**, *13*, 1–63; M. Hara, H. Sasabe, *Oyo Butsuri* **1991**, *60*, 1243–1246; H. Tada, A. Koma, *Kagaku Kogyo* **1991**, *44*, 2109–2112.
- [176] D. F. Eaton, G. R. Meredith, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 45–48; D. Bloor, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1989**, *69*, 3–21; D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637–650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690–703; S. Sudo, *Nonlinear Opt.* **1990**, *1*, 213–221.
- [177] F. Rosenberger, *J. Cryst. Growth* **1986**, *76*, 618–636.
- [178] A. McPherson, *J. Cryst. Growth* **1991**, *110*, 1–10.
- [179] R. Boistelle in *Advances in Industrial Crystallization* (Hrsg.: G. Garside, R. J. Davey, A. G. Jones), Butterworth/Heinemann, Oxford, **1991**, S. 131–147.
- [180] L. C. Sieker, *J. Cryst. Growth* **1988**, *90*, 31–38; A. McPherson, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *189*, 1–23; *Crystallization of Nucleic Acids and Proteins, A Practical Approach* (Hrsg.: A. Ducruix, R. Giegé), IRL, Oxford, **1992**.
- [181] M. Ries-Kautt, A. J. Ducruix, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 745–748.
- [182] S. D. Durbin, W. E. Carlson, *J. Cryst. Growth* **1992**, *122*, 71–79.
- [183] K. Provost, M. C. Robert, *J. Cryst. Growth* **1991**, *110*, 258–264.
- [184] *J. Cryst. Growth* **1986**, *76*; *ibid.* **1988**, *90*; *ibid.* **1991**, *110*; *ibid.* **1992**, *122*.
- [185] N. Cabrera, B. Chalmers, M. Schieber, *J. Cryst. Growth* **1967**, *1*, aus dem Editorial.

ABONNIEREN STATT FOTOKOPIEREN

Zeitschriften-Beiträge sind mit Sachverstand und Sorgfalt aus dem großen Berg von Informationen ausgewählt, geschrieben, zusammengestellt...

... ergeben zieltrechte Informationen: Erfahrungen, die man kaufen kann.

Denn uns liegt daran, daß Sie als Leser mit erweitertem Wissen und vermehrten Einsichten gut gerüstet sind.

Dies ist in Gefahr, wenn Zeitschriftenaufsätze kopiert werden!

Deutsche Fachpresse, Frankfurt am Main, Bonn

Fotokopien werden nicht abonniert...

... und das bedeutet langfristig, daß Fachzeitschriften und wissenschaftlichen Zeitschriften die wirtschaftliche Basis entzogen wird.

... und außerdem: Sie als Leser sollen immer ein komplettes Heft in die Hand bekommen, damit Ihr Wissen nicht einseitig wird...

... und damit IHRE ZEITSCHRIFT auch künftig für Sie da ist.