

- [27] O. Yu. Chertov, A. N. Obukhov, V. M. Lipkin, *Bioorg. Khim.* 9 (1983) 633–640.
- [28] W. Schulz, W. Zillig, *Nucleic Acids Res.* 9 (1981) 6889–6906.
- [29] M. F. Shemyakin, A. G. Malygin, *Mol. Biol. (Moscow)* 14 (1980) 1392–1395.
- [30] C. Kessler, G. R. Hartmann, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 74 (1977) 50–56.
- [31] C. Leib, H. Ernst, G. R. Hartmann in F. Chapeville, A.-L. Haenni (Hrsg.): *Chemical Recognition in Biology*. Springer, Berlin 1980, S. 301–307.
- [32] J. S. Krakow, E. Fronk, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 5988–5993.
- [33] E. Wyss, W. Wehrli, *Anal. Biochem.* 70 (1976) 547–553.
- [34] C. F. Fox, R. I. Gumpert, S. B. Weiss, *J. Biol. Chem.* 240 (1965) 2101–2109.
- [35] H. Bremer, C. Yegian, M. Konrad, *J. Mol. Biol.* 16 (1965) 94–103.
- [36] C. Kessler, H. Mi, G. R. Hartmann, *Eur. J. Biochem.* 122 (1982) 515–518.
- [37] J. C. Handschin, W. Wehrli, *Eur. J. Biochem.* 66 (1976) 309–317.
- [38] K. O. Stetter, W. Zillig, *Eur. J. Biochem.* 48 (1974) 527–540.
- [39] G. R. Hartmann, *Hippokrates* 47 (1976) 3–15.
- [40] H. Heumann, *Dissertation*, Universität München 1978.
- [41] E. Eilen, J. S. Krakow, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 55 (1973) 282–289.
- [42] A. Sippel, G. Hartmann, *Biochim. Biophys. Acta* 157 (1968) 218–219.
- [43] L. Stryer: *Biochemistry*, 2. Aufl., Freeman, San Francisco 1981, S. 613.
- [44] H. Nikaido, *Biochim. Biophys. Acta* 433 (1976) 118–132.
- [45] M. Tropschug, G. R. Hartmann, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 361 (1980) 1351–1352.
- [46] B. J. Bachmann, *Bacteriol. Rev.* 36 (1977) 525–557.
- [47] M. Faelen, A. Toussaint, *J. Mol. Biol.* 104 (1976) 525–539.
- [48] H. Chen, G. Zubay, *Methods Enzymol.* 101 (1983) 674–690.
- [49] J. E. G. McCarthy, H. U. Schairer, W. Sebald, *EMBO J.* 4 (1985) 519–526.

## Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie

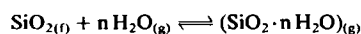
Von Albrecht Rabenau\*

Unter Hydrothermalsynthesen versteht man heute heterogene Reaktionen in wäßrigem Medium oberhalb 100°C und 1 bar. Die früher übliche Unterscheidung zwischen hydrothermalen und pneumatolytischen Bedingungen (unterhalb bzw. oberhalb des kritischen Punktes) wird nicht mehr gemacht, da beim Überschreiten kritischer Punkte keine Diskontinuitäten beobachtet werden. Unter hydrothermalen Bedingungen gehen sonst schwerlösliche Stoffe als Komplexe in Lösung, an deren Bildung Wasser selbst oder gut lösliche „Mineralisatoren“ beteiligt sein können. Dabei gelten die Gesetzmäßigkeiten chemischer Transportreaktionen, als deren Spezialfall die Hydrothermalsynthese angesehen werden kann. In den letzten Dekaden hat die Methode in den Geowissenschaften – in denen sie auch historisch angesiedelt ist – starke Impulse erfahren, deren Übertragung auf die präparative Festkörperchemie diskutiert wird.

### 1. Einleitung

Das Vorbild hydrothermaler Verfahren (wäßriges Medium oberhalb 100°C und 1 bar) liefert die Natur: Zahlreiche Mineralien haben sich unter diesen Bedingungen gebildet. Das hat frühzeitig die Geowissenschaftler veranlaßt, durch Simulierung hydrothermaler Mineralbildung im Laboratorium Einblick in die Bildungsbedingungen zu bekommen und damit zur Kenntnis geologischer Abläufe beizutragen. Heute noch gehören hydrothermale Untersuchungen zu den wichtigen Arbeitsgebieten in den Geowissenschaften. Daneben spielen hydrothermale Verfahren unter dem Begriff Hydrometallurgie in der Technik eine Rolle, z. B. das klassische Bayer-Verfahren zum Aufschluß von Bauxit. Hydrothermale Bedingungen treten auch in Heizkraftwerken auf und sind die Ursache vieler Korrosionserscheinungen. In die moderne Festkörperforschung fand die Methode nach dem zweiten Weltkrieg Eingang. Angeregt durch die von Nacken stimulierte industrielle

Züchtung von Oszillatorkristallen aus Quarz, konzentrierte sich das Interesse auf die Züchtung extrem reiner, perfekter Kristalle mit interessanten physikalischen Eigenschaften und von ausreichender Größe, diese Eigenschaften zu messen und anzuwenden. Diese Bedingungen haben trotz des großen Erfolges dieses Konzeptes in der Vergangenheit die außerordentlichen Möglichkeiten der Methode für die präparative Festkörperchemie in den Hintergrund treten lassen. Hier entfallen die extremen Anforderungen an Reinheit und Perfektion, wie sie z. B. in der Halbleiterphysik auftreten, ebenso wie die an die Volumina der Einkristalle, die sich auf eine für Kristallstrukturbestimmungen notwendige Größe beschränken. Diese ist in der Regel um Größenordnungen kleiner und wird durch neuere Entwicklungen wie durch Verwendung der Synchrotronstrahlung<sup>[2]</sup> weiter erniedrigt. Diese Übersicht soll den Einsatz der Hydrothermalsynthese für die Stoffsynthese darlegen. Ein Anknüpfungspunkt ist, daß die Hydrothermalsynthese als Spezialfall einer chemischen Transportreaktion<sup>[1]</sup> angesehen werden kann. In der Regel ist dabei eine chemische Reaktion mit einem Transportvorgang verbunden, z. B. einem SiO<sub>2</sub>-Transport:

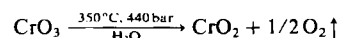
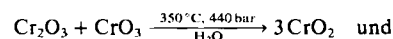


[\*] Prof. Dr. A. Rabenau  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Bei schwerlöslichen Verbindungen mit hohem Schmelzpunkt wird zur Erhöhung der „Löslichkeit“ ein Mineralisator genanntes, leicht lösliches Transportmittel zugesetzt.

Die Hydrothermalsynthese bietet gegenüber den konventionellen Methoden eine Reihe von Vorzügen, wie an einigen typischen Synthesebeispielen gezeigt werden soll:

1. Verbindungen mit Elementen in schwierig einstellbaren Oxidationsstufen, wichtig vor allem für Übergangsmetallverbindungen, lassen sich im geschlossenen System der Hydrothermalsynthese erhalten. Ferromagnetisches Chrom(IV)-oxid (Abschnitt 5) wird durch Oxidation von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CrO}_3$  im Überschuß nach



hergestellt. Die Zersetzung von überschüssigem  $\text{CrO}_3$  führt zu einem Sauerstoffdruck, der  $\text{CrO}_2$  gegenüber Wasser bei der hohen Reaktionstemperatur stabilisiert (Abschnitt 7). Die Reaktion verläuft in einem Schritt, das Produkt ist sehr rein, da daneben nur Sauerstoff entsteht, und bildet gleichförmige Kristallite<sup>[3]</sup>.

2. Auch für sogenannte Tieftemperaturphasen bietet sich der hydrothermale Weg an. Kristalle der wegen ihrer optoelektronischen Eigenschaften wichtigen Zinkblende-( $\gamma$ )-Modifikation von  $\text{CuI}$  ( $F_p = 605^\circ\text{C}$ ) lassen sich aus iodwasserstoffhaltigen Lösungen unterhalb der Umwandlungstemperatur von  $390^\circ\text{C}$  erhalten. Bei diesen niedrigen Temperaturen kommen chemische Transportreaktionen über die Gasphase nicht mehr in Betracht<sup>[4]</sup>.

3. Metastabile Verbindungen wie die Tellursubiodide  $\text{Te}_2\text{I}$  und  $\beta\text{-TeI}$  bilden sich beim Tempern tellurreicher Proben in Iodwasserstoff bei einem Temperaturgradienten von  $265/280$  bzw.  $192/198^\circ\text{C}$  und anschließender Temperatursenkung. Charakteristisch für die Struktur der nadelförmigen Kristalle sind unendliche Tellurketten, die offenbar in der Lösung vorgebildet sind<sup>[5]</sup>. Diese Synthesen von Tieftemperaturphasen und metastabilen Verbindungen können einfach in Glas- oder Quarzglasampullen durchgeführt werden. Auf zahlreiche weitere Beispiele wird im folgenden eingegangen.

In den letzten Dekaden sind eine Reihe von Übersichten erschienen, die die Hydrothermalsynthese vornehmlich vom Gesichtspunkt der Geowissenschaften oder der Kristallzüchtung aus behandeln<sup>[6]</sup> und über die die zahlreichen Originalarbeiten zurückverfolgt werden können. In diesem Fortschrittsbericht werden Originalarbeiten zitiert, soweit sie zu den Themen direkte Beziehung haben.

## 2. Historische Entwicklung

Für die Entwicklung der Hydrothermalsynthese wichtige Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Der wahrscheinlich erste Hinweis findet sich bei *Schafhäutl*<sup>[7]</sup>, wonach bei der Umsetzung frisch gefällter Kieselsäure in einem Papinschen Topf Quarzkriställchen beobachtet werden. *Bunsen*<sup>[8a]</sup> beschreibt die Verwendung dickwandiger Glas- oder Barometerröhren „... um in Flüssigkeiten ohne alle Gefahr einen leicht meßbaren Druck von 100–150 Atmosphären zu erzeugen“<sup>[8b]</sup>. Auf diese Weise hat er durch Ab-

kühlen einer ammoniakalischen Lösung von  $200^\circ\text{C}$  und 15 bar millimeterlange Kristallnadeln von  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$  erhalten<sup>[8b]</sup>. Dieser Versuch ist der Vorläufer der visuellen Hydrothermalsynthese, die heute wieder größere Bedeutung erlangt. Die Einführung der Hydrothermalsynthese in moderner Form in die Geowissenschaften ist *de Sénarmont* zuzuschreiben<sup>[9]</sup>. Sie ist bis heute wichtig, um die hydrothermale Mineralbildung im Laboratorium zu untersuchen. Als Reaktionsgefäß verwendete *de Sénarmont* abgeschmolzene Glasampullen (Abb. 1), die in einen Autoklav gebracht wurden, um Explosionen zu vermeiden. Er benutzte dazu teilweise mit Wasser gefüllte Gewehrläufe, die verschweißt bis Dunkelrotglut erhitzt werden konnten.



Je mettais en présence les divers agents chimiques dans des tubes de verre à demi remplis d'eau et scellés à la lampe, après qu'on y avait fait le vide. Si ces agents sont de nature à se décomposer immédiatement, on les place d'abord dans des tubes séparés A et B, et un retournement les mélange au temps opportun; on peut aussi enfermer l'une des dissolutions dans une ampoule très-mince avec une bulle d'air: la dilatation de cet air brise l'ampoule quand la chaleur est devenue assez forte.

Abb. 1. Ausschnitt aus der Veröffentlichung von *de Sénarmont* [9]. Die Ampulle B verhindert die Mischung miteinander reagierender Lösungen vor dem Abschmelzen von A.

Trotz zahlreicher Ausfälle hat er auf diese Weise eine Vielzahl mineralischer Oxide, Carbonate, Fluoride, Sulfate und Sulfide synthetisiert, darunter auch Proustite  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,

Tabelle 1. Hydrothermalsynthese: Daten.

Jahr	Name	Anordnung	Bemerkungen	Lit.
1845	<i>Schafhäutl</i>	Papinscher Topf	Mikroskopisch kleine Quarzkristalle	[7]
1848	<i>Bunsen</i>	Dickwandige Glasrohre	Synthese von Carbonaten; Vorläufer der visuellen Hydrothermalsynthese	[8b]
1851	<i>de Sénarmont</i>	Glasampullen in Autoklaven	Synthese von mineralischen Carbonaten, Sulfaten, Sulfiden, Fluoriden, Begründer der Hydrothermalsynthese in den Geowissenschaften	[9]
1873	<i>von Chrushchhoff</i>	Edelmetallauskleidung	Schutz gegen korrosive Lösungsmittel	[15]
1914	<i>Morey</i>	„Morey-type“-Autoklav	„Geschlossene“-Anordnung. Standard	[14]
1923	<i>Smith, Adams</i>	Innenbeheizter Autoklav	Sehr hohe Drücke und Temperaturen: > 10 kbar und > 1400°C	[35a]
1943	<i>Nacken</i>	Grundlagen für die industrielle Quarzzüchtung	Eingang der Hydrothermalsynthese in die Festkörperphysik	[61]
1949	<i>Tuttle</i>	„cold seal“- oder „test tube“-Anordnung	Druck-Einstellung und -Messung von außen. Gegenüber <i>Morey</i> erweiterter Arbeitsbereich. Standard	[16]
1973	<i>Capponi</i>	Modifizierte Belt-Apparatur	Extreme Drücke und Temperaturen: > 100 kbar, > 1500°C	[36a]

In der Folgezeit fand die Methode besonders in Frankreich weite Verbreitung<sup>[10]</sup>. Bis 1900 waren allein etwa 80 silicatische Mineralien auf diese Weise synthetisiert worden<sup>[11]</sup>. Die Verwendung abgeschmolzener Glasampullen, die zum Schutz gegen Explosion in Autoklaven erhitzt werden, wurde in der Folge weiter entwickelt<sup>[12, 13]</sup>. Sie sind für das Arbeiten in neutralen bis sauren Lösungen für präparative Zwecke besonders geeignet. Die apparative Entwicklung in der Hydrothermalsynthese wurde daneben durch das Aufkommen korrosions- und wärmefester Legierungen entscheidend bestimmt und führte zu der von *Morey*<sup>[14]</sup> vorgeschlagenen Version, die die Grundlage sogenannter „geschlossener“ Systeme werden sollte. Schon zuvor hatte *Chrustschoff*<sup>[15]</sup> die Auskleidung der Autoklaven mit Bunt- oder Edelmetallen eingeführt, auf die in vielen Fällen nicht verzichtet werden kann, indem er die Autoklavenwand mit einem galvanischen Goldüberzug versah. Neben dem Morey-Prinzip ist die „cold seal“-Technik<sup>[16]</sup> heute eine Standardmethode, während die Entwicklungen für höchste Drücke und Temperaturen auf spezialisierte Laboratorien beschränkt bleiben dürfte. Auch die Entwicklung spezieller Techniken, wie der Anordnung zur Züchtung großer Kristalle von *Spezia*<sup>[17]</sup>, setzte mit dem Aufkommen besserer Materialien ein. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts verlagerte sich der Schwerpunkt der Aktivitäten auf Länder wie Deutschland, Österreich und die USA, blieb aber bis zu Beginn des zweiten Weltkrieges eine Domäne der Geowissenschaftler<sup>[18]</sup>.

### 3. Wasser als Reaktionsmedium

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser und wäßrigen Lösungen sind in dem für Hydrothermalsynthesen in Frage kommenden Druck- und Temperaturbereich gut bekannt. Darüber informieren zahlreiche in den letzten Dekaden erschienene Übersichten, über die die Originalarbeiten leicht zugänglich sind<sup>[19]</sup>. Dieser Fortschrittsbericht beschränkt sich auf eine Diskussion der Eigenschaften, die für die Charakterisierung von Wasser und wäßrigen Lösungen im Zusammenhang mit Hydrothermalsynthesen wichtig sind. Die  $pVT$ -Daten von Wasser sind bis 1000°C und 10 kbar genügend genau – unter 1% Fehler – bekannt<sup>[19i,j]</sup>. Abbildung 2 zeigt das Temperatur-Dichte-Diagramm von Wasser mit dem Druck als Parameter. Innerhalb des gezeigten Bereiches nimmt das Ionenprodukt

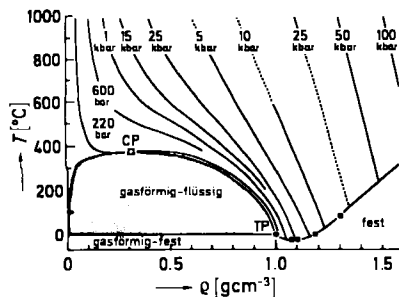


Abb. 2. Temperatur-Dichte-Diagramm von Wasser. Die gestrichelten Isobaren sind interpoliert. Um die Dichte von  $1 \text{ g cm}^{-3}$  zu erhalten, sind 9 kbar bei  $500^\circ\text{C}$  oder 20 kbar bei  $1000^\circ\text{C}$  erforderlich [19]. CP und TP bedeuten kritischer Punkt bzw. Tripelpunkt.

mit Druck und Temperatur stark zu. Bei 1000°C und 10 kbar erreicht  $-\log K_w = 7.85 \pm 0.3$ , und es gibt Anzeichen dafür, daß Wasser bei 150–200 kbar ( $\rho = 1.7\text{--}1.9 \text{ g cm}^{-3}$ ) und 1000°C voll in  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  dissoziiert ist und sich wie ein geschmolzenes Salz, isoelektronisch mit  $\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{NaOH}$ , verhält<sup>[19i]</sup>.

Die Viskosität nimmt mit der Temperatur ab, bei 500°C und 100 bar beträgt sie 10% des Wertes bei Normalbedingungen<sup>[19f]</sup>. Daher ist die Beweglichkeit von Molekülen und Ionen im überkritischen Gebiet sehr viel höher als unter Normalbedingungen<sup>[19d]</sup>. Für Wasser als Lösungsmittel ist die Dielektrizitätskonstante (DK) wichtig. Sie nimmt mit steigender Temperatur ab und mit steigendem Druck zu, wobei der Temperatureffekt überwiegt<sup>[19e]</sup> (Abb. 3). Die für Wasser typische hohe DK beschränkt sich zwar auf ein kleines Gebiet bei niedrigen Temperaturen und hohen Dichten (Drücken), aber selbst im überkritischen Gebiet gibt es einen großen Bereich mit Dielektrizitätskonstanten zwischen 10 und 25–30<sup>[19h, 20]</sup>. Elektrolyte, die bei Normalbedingungen vollständig dissoziiert sind, werden deshalb mit steigender Temperatur assoziieren<sup>[21]</sup>, und für eine große Anzahl Stoffe liegt dieser Übergang zwischen 200 und 500°C<sup>[22]</sup>.

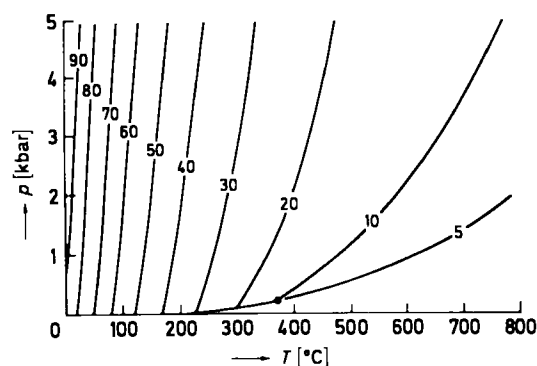


Abb. 3. Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Wasser von Temperatur und Druck. ● ist der kritische Punkt [25].

Abbildung 4 zeigt den Verlauf der Dissoziationskonstante vom NaBr. Bei konstantem Druck nimmt sie mit der Temperatur ab, dagegen bei konstanter Temperatur mit der Dichte – und damit mit dem Druck – zu. Da in diesem Bereich das Ionenprodukt von Wasser stark zunimmt, wer-

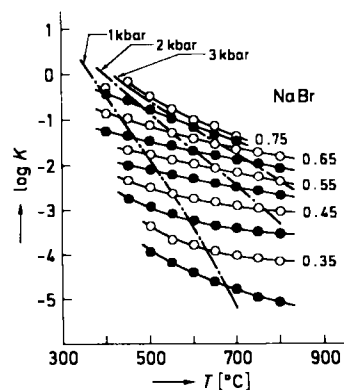
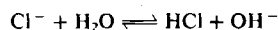


Abb. 4. Logarithmus der Dissoziationskonstante  $K$  von NaBr in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ] oder konstantem Druck [kbar] [21]. Die schwarzen Kreise entsprechen den Dichten 0,30–0,70  $\text{g cm}^{-3}$ .

den Hydrolysereaktionen begünstigt. So ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bei 500°C und 2 kbar um neun Größenordnungen höher als bei Normalbedingungen<sup>[19]</sup>.

Für die experimentelle Hydrothermalsynthese ist das Druck-Temperatur-Verhalten von Wasser (Abb. 5) wichtig. Der bei den Arbeitsbedingungen herrschende Druck wird vom Füllungsgrad bestimmt, d.h. vom Volumenanteil des Reaktionsgefäßes, der ursprünglich mit Lösungsmittel gefüllt ist. Bei einem Füllungsgrad über 32% – die kritische Dichte beträgt  $0.32 \text{ g cm}^{-3}$  – bewegt sich der Meniskus Flüssigkeit-Gas nach oben, und das Reaktionsgefäß ist unterhalb der kritischen Temperatur von 374°C vollständig mit flüssiger Phase gefüllt, z. B. 80% bei 245°C. Bei einem Füllungsgrad unter 32% ist das Verhalten umgekehrt, doch werden solch niedrige Füllungsgrade nur selten verwendet, z. B. beim Dehydrierungsverfahren (Abschnitt 4.3).

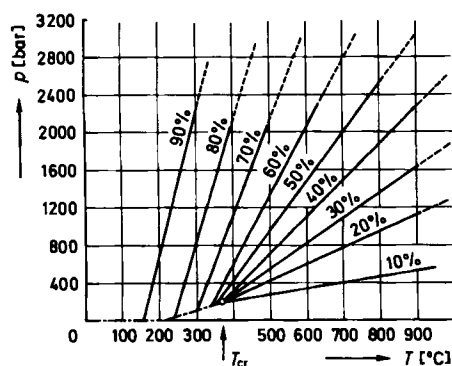


Abb. 5. Druck-Temperatur-Diagramm von Wasser mit dem Füllungsgrad als Parameter. Die strichpunktierte Linie ist die Koexistenzkurve von Dampf und Flüssigkeit,  $T_{cr}$  die kritische Temperatur. Bei den Hydrothermalverfahren arbeitet man üblicherweise mit Füllungsgraden zwischen 50 und 80% und Drücken zwischen 200 und 3000 bar [6].

Heute umfaßt der Begriff Hydrothermalsynthese den gesamten Bereich oberhalb 100°C und 1 bar. Der früher in den Geowissenschaften gemachte Unterschied zwischen dem hydrothermalen und pneumatolytischen Bereich (unter- bzw. oberhalb der kritischen Temperatur) ist entfallen, da keinerlei Diskontinuitäten im Verhalten der Lösung beim Übergang beobachtet wurden<sup>[23]</sup>. Außerdem ist über wäßrigen Lösungen der Dampfdruck im allgemeinen geringer als über reinem Wasser und der kritische Punkt zu höheren Temperaturen verschoben. Bei konzentrierten Lösungen kann die kritische Temperatur einige hundert Grad über der von reinem Wasser liegen<sup>[24]</sup>. Da diese Temperaturen für die in der Regel vorliegenden komplexen Lösungen nicht bekannt sind, kann man bei Reaktionen unterhalb etwa 800°C nicht zwischen unter- und überkritischen Systemen unterscheiden.

Für hydrothermale Reaktionen ist eine Mindestlöslichkeit der schwerlöslichen Komponenten von 2–5% erforderlich<sup>[6d]</sup>. Abbildung 6 zeigt einen isobaren Schnitt aus dem Druck-Temperatur-Konzentrations-Diagramm von Wasser und einer schwerlöslichen Komponente A mit sehr viel höherem Schmelzpunkt als 0°C. Der Bereich konventioneller Hydrothermalsynthesen ist schraffiert. Der Grund für den

vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich wird von den durch die Autoklaven gegebenen Grenzen verursacht. Unter diesen Bedingungen wird in reinem Wasser oft nicht die erforderliche Löslichkeit erreicht. Man fügt deshalb weitere leicht lösliche Komponenten wie Säuren, Basen oder andere komplexbildende Stoffe hinzu. Diese in den Geowissenschaften Mineralisatoren genannten Stoffe bilden andere, besser lösliche Komplexe als reines Wasser<sup>[6d, i, o, s. 25]</sup>.

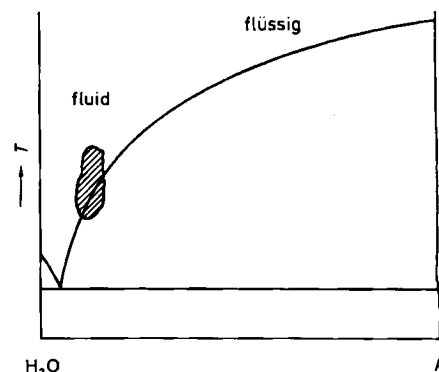


Abb. 6. Isobarer Schnitt aus dem Druck-Temperatur-Konzentrations-Diagramm von Wasser und einer schwerlöslichen Substanz A oberhalb des kritischen Druckes (schematisch). Das Gebiet der konventionellen Hydrothermalsynthese ist schraffiert [6g].

Die heutigen Kenntnisse der thermodynamischen Eigenschaften wäßriger Lösungen bei hohen Temperaturen und Drücken sind in den Übersichten von Helgeson<sup>[21]</sup>, Cobble<sup>[26a]</sup> und Khodakovsky<sup>[26b]</sup> zusammengefaßt, wobei der letztgenannte die zahlreichen, oft schwer zugänglichen russischen Beiträge behandelt.

## 4. Experimentelles

### 4.1. Autoklaven

Bei Hydrothermalsynthesen ist in der Regel die Verwendung von Autoklaven erforderlich. Sie dienen zum Schutz der Reaktionsgefäße, wobei häufig der Autoklav selbst das Reaktionsgefäß ist. Über die apparativen Hilfsmittel für Hydrothermalsynthesen bei hohen Drücken und Temperaturen liegt eine große Zahl von Arbeiten vor. Frühe Zusammenfassungen von Eitel<sup>[27a]</sup> und Koenigsberger<sup>[27b]</sup> enthalten viele wertvolle Anregungen; der gegenwärtige Stand ist in neueren Übersichten dargelegt<sup>[6c, i, p, r, 28]</sup>. Obwohl es eine Vielzahl Autoklaventypen für spezielle Anwendungen gibt, kann man sich für präparative Zwecke auf wenige Grundtypen beschränken.

Die von Morey angegebene<sup>[14, 29a]</sup> und in der Folge weiterentwickelte<sup>[29b]</sup> Anordnung ist wegen ihrer leichten Handhabung am geeignetsten für Arbeiten bis 400°C und 400 bar. Der Autoklav befindet sich einschließlich Dichtung innerhalb des Ofens; es kann sowohl isotherm als auch mit Temperaturgradienten gearbeitet werden. Als Material dient Werkzeugstahl mit planarer Dichtungsfläche (Abb. 7). Dies ermöglicht die vollständige Auskleidung mit Edelmetallen, so daß der Autoklav selbst als Reaktionsgefäß eingesetzt werden kann. Werden die Experimente mit Ampullen, die in den Autoklaven eingebracht wurden, durchgeführt, können auch konische Dichtungen

verwendet werden, die bis 500°C ausreichen. Einfache Ausführungsformen für Edelmetallauskleidung werden angegeben<sup>[30]</sup>. Auf eine für den Einsatz von Glas- oder Quarzglasampullen geeignete Anordnung wird in Abschnitt 9 eingegangen.

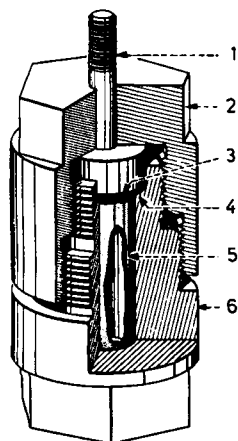


Abb. 7. Autoklav mit planarer Dichtungsfläche. 1: Oberteil des kolbenförmigen Verschlusses (auf das Gewinde werden die Werkzeuge zum Herausziehen des Kolbens geschraubt); 2: sechskantiger Verschlussring zum Ansetzen des Schraubenschlüssels (dabei wird der untere Sechskant am Boden des Autoklavs in eine feste Halterung eingespannt); 3: Dichtungsringe; 4: aufgewölbte Unterlage am Reaktionsbehälter für die Dichtungsringe; 5: Reaktionsbehälter (Durchmesser: 2,5 cm); 6: Autoklavenmantel [6p].

Die einfache Anordnung des Tuttle-„cold seal“-Autoklaven<sup>[16]</sup> besteht aus einem Stahlzylinder, in den ein axiales Loch gedreht ist. Das geschlossene Ende taucht in den Ofen ein, während sich der Verschluss – im einfachsten Fall mit einer konischen Dichtung – außerhalb befindet, woher sich der Ausdruck „cold seal“ herleitet, obwohl die Temperatur am Verschluss einige hundert °C betragen kann. Um eine hinreichend niedrige Temperatur des Verschlusses zu gewährleisten – und ohne den Autoklaven zu lang werden zu lassen – kann dieser mit einer Wasserkühlung versehen werden<sup>[68, 31]</sup>. Im Unterschied zur Morey-Anordnung dienen Ampullen als Reaktionsgefäße, und der Druck im Autoklaven muß von außen eingestellt werden, z. B. über ein Kompressorsystem (Abb. 8). Autoklaven

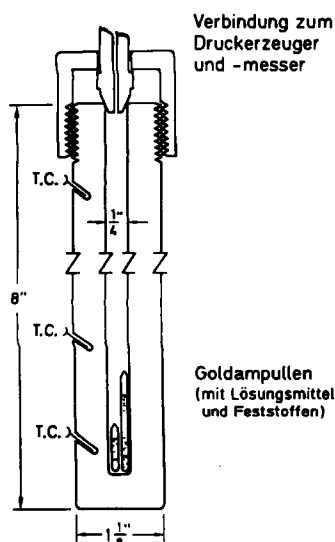


Abb. 8. „cold seal“-Autoklav. Der obere Teil befindet sich außerhalb des Ofens [6g]. T.C.: Thermoelement.

nach diesem Prinzip<sup>[6a, g, r, 32, 33]</sup> unter Verwendung von Stellite 25 sind bis 5000 bar bei 750°C verwendbar, bei niedrigeren Drücken auch zu etwas höheren Temperaturen. Eine Erweiterung des Arbeitsbereiches brachte die Verwendung von René 41 (900°C, 2 kbar). Die Bezeichnungen beziehen sich auf Legierungen auf Cobalt- oder Nickelbasis<sup>[6r, 33]</sup>. Kommerzielle Anlagen<sup>[34a]</sup> für Reihenversuche bis 1100°C und 3 kbar unter der Bezeichnung TZM-Apparaturen gehen auf eine Anordnung von Williams<sup>[34b]</sup> zurück (Abb. 9).

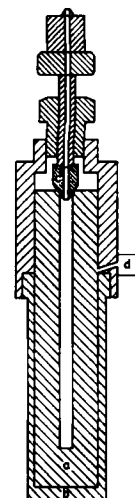


Abb. 9. TZM-Autoklav mit Edelgasspülung. a: Autoklavkörper aus TZM (Molybdän)-Legierung; b: Schutzmantel aus Inconel 750 (Nickellegierung); c: Konusdichtung; d: Eingangsventil für Inertgas [6r].

Für die meisten praktischen Zwecke sind die Anordnungen nach Morey und Tuttle ausreichend. Mit höheren Anforderungen erhöht sich der experimentelle Aufwand nicht unerheblich. Bei hohen Temperaturen wird eine Kühlung des Autoklavs erforderlich, weshalb die Heizung in Form eines kleinen Ofens in das Innere eines wassergekühlten Stahlmantels verlegt wird. Eine solche Anordnung wurde bereits von Smith und Adams 1923 beschrieben<sup>[35a]</sup> und später weiterentwickelt<sup>[35b]</sup>. Druck-Temperatur-Bedingungen, die so erreichbar sind, erfordern in der Regel Gas als druckübertragendes Medium. Eine ausführliche Beschreibung innenbeheizter Autoklaven einschließlich Druckerzeugung findet sich bei Holloway<sup>[35c]</sup>. Anlagen, die bis 1400°C und 10 kbar arbeiten, sind mit Druckerzeugung kommerziell erhältlich<sup>[34a]</sup>.

In den letzten Jahren wurde die Belt-Technik verwendet, um Hydrothermalsynthesen bis 1500°C und 100 kbar durchzuführen<sup>[36a]</sup>. Als Reaktionsgefäße dienen zylindrische Platinzellen mit 4 mm Durchmesser und 6 mm Höhe. Unter diesen extremen Bedingungen wurde eine Reihe neuer kristalliner Phasen hergestellt<sup>[36b]</sup>. Eine weitere Variante unter Verwendung von Teflon diente Herdtweck<sup>[36c]</sup> für Arbeiten in Flußsäure bei 250°C und 30 kbar. Eine große Zahl spezieller Autoklaven<sup>[6m, u, 19e, 20, 37, 38]</sup> wurde hauptsächlich für physikalisch-chemische Untersuchungen entwickelt. Sie spielen im allgemeinen für präparative Zwecke eine untergeordnete Rolle und erfordern höheren experimentellen Aufwand.

#### 4.2. Gefäßmaterialien

Eine wichtige Rolle bei hydrothermalen Reaktionen spielt das Gefäßmaterial<sup>[6c]</sup>. Dabei ist einerseits das Korro-

sionsverhalten unter Versuchsbedingungen, andererseits aber die Gefahr einer unerwünschten Kontaminierung der Reaktionsprodukte zu beachten. Nur in günstigen Fällen kann bei kohlenstoffarmen Stählen die Autoklavenwand als Reaktionsgefäß dienen. In NaOH-haltigen Lösungen kommt es zur Bildung einer Deckschicht aus schwerlöslichem Akmit  $\text{NaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , die protektiv wirkt. Dies ist für die industrielle Quarzzüchtung von Bedeutung, da in dieser Umgebung die Qualität der Quarzkristalle nicht beeinflusst wird. Die Freisetzung von Wasserstoff unter Bildung von Eisenoxiden kann zum Aufbau eines Wasserstoffdruckes führen, der beim Öffnen der Autoklaven beachtet werden muß, ebenso wie die Gefahr einer Korrosion durch Wasserstoff. In der Regel muß auf andere Materialien als kohlenstoffarme Stähle zurückgegriffen werden. Leider ist über das Korrosionsverhalten von Werkstoffen unter hydrothermalen Bedingungen wenig bekannt. So wurde ermittelt, daß bei 400°C besonders Kupfer und Nickel, aber auch Titan, Vanadium, Chrom und Eisen von alkalischen Lösungen angegriffen werden. In Gegenwart von Lösungen, die Schwefel, Selen oder Tellur, aber auch Arsen, Antimon und Bismut enthalten, haben sich Glas und Quarzglas (in neutralem und saurem Medium), daneben Graphit, Titan und besonders Teflon bewährt<sup>[31]</sup>.

Man unterscheidet zwischen einer Auskleidung mit einem Gefäßmaterial und dem sogenannten „schwimmenden Einsatz“<sup>[61]</sup>. Im ersten Fall wird die Innenwand des Autoklaven vollständig mit dem Gefäßmaterial, im allgemeinen einem Metall genügender Duktilität, ausgekleidet. Dabei nimmt der Autoklav den im Reaktionsraum entstehenden Druck direkt auf. Bei Verwendung von Ampullen hingegen, wie es bei nicht duktilen Werkstoffen wie Glas, Quarzglas, Kohlenstoff etc. erforderlich ist, aber auch beim Einsatz von metallischen Gefäßmaterialien bevorzugt wird, wird nur ein Teil des Autoklavenvolumens genutzt. Dabei muß man Sorge tragen, daß es nicht zur Bildung großer Unterschiede zwischen dem Druck im Inneren des Reaktionsgefäßes und dem im Autoklaven kommt.

Borosilicatgläser und Quarzglas sind weitgehend beständig gegenüber neutralen und sauren Lösungen, mit Ausnahme von Flußsäure, und korrosiven oxidierenden Medien. Das Redoxpotential (Abschnitt 8) wird wenig beeinflusst, und die Gefahr einer Kontaminierung durch metallische Verunreinigung ist gering. Das letztgenannte spielt besonders dann eine Rolle, wenn die Reaktionsprodukte physikalischen Messungen unterworfen werden sollen. Im neutralen und sauren Bereich sind daher Glas- und Quarzglasgefäße, falls Druck- und Temperaturbedingungen es zulassen, für Hydrothermalsynthesen besonders geeignet, und ihre Anwendungsmöglichkeiten sind bei weitem nicht ausgeschöpft.

Glas und Quarzglas haben den großen Vorteil, daß innerhalb eines begrenzten Druck- und Temperaturbereichs die Experimente direkt beobachtet werden können. Der Berstdruck hängt vom Durchmesser, der Wandstärke, der Temperatur und mechanischen Eigenschaften des verwendeten Glases ab<sup>[39a]</sup>. Dickwandige Glasrohre halten Drücke von vielen hundert bar aus<sup>[39b]</sup>, wovon bereits *Bunsen* Gebrauch machte<sup>[8a]</sup>. Der Anwendungsbereich ist nach höheren Temperaturen für Borosilicatgläser auf 250 bis 300°C beschränkt. Quarzglas – trotz seines hohen Erweichungspunktes von rund 1200°C – ist nur bis etwa 500°C ver-

wendbar, da bei höheren Temperaturen die Wandung angegriffen wird. Bei der visuellen Hydrothermalsynthese sind Sicherheitsmaßnahmen zu beachten, wie genügender Abstand von den – tabellierten<sup>[39b]</sup> – Berstdrücken und die Verwendung von Sicherheitsschilden aus Panzer- oder Plexiglas. Zur Beobachtung der Vorgänge in den Ampullen unter definierten Temperaturbedingungen eignet sich eine Vorrichtung, die zur Kontrolle des Kristallwachstums entwickelt wurde<sup>[40]</sup>.

Wird der Druck-Temperatur-Bereich für visuelle Hydrothermalsynthese überschritten, so muß durch Einbringen der Ampullen in einen Autoklaven, verbunden mit einer Druckkompensation, ein Zerplatzen verhindert werden. Damit geht die Beobachtbarkeit verloren, die übrigen Vorteile bleiben jedoch erhalten. Eine für präparative Zwecke besonders geeignete Anordnung der auf *de Sénarmont* zurückgehenden Methode wurde im Philips Forschungslaboratorium entwickelt<sup>[13]</sup> und für eine große Zahl von Synthesen auch bisher unbekannter Verbindungen eingesetzt<sup>[61]</sup> (Abschnitt 9).

Experimentelle Einzelheiten dieser Methode sind an anderer Stelle angegeben<sup>[41]</sup>. Quarzglasampullen für hydrothermale Untersuchungen werden auch von *Speed* und *Filice*<sup>[42]</sup> beschrieben. Mit den von den Autoren angegebenen Dimensionen liegen die experimentellen Berstdrücke bei 500°C oberhalb 300 bar. Obwohl für Reihenuntersuchungen entwickelt – zehn und mehr Ampullen werden unter gleichen Bedingungen gleichzeitig im Ofen erhitzt – sollten die Ampullen auch für visuelle Hydrothermalsynthesen geeignet sein. Die Druckeigenschaften abgeschmolzener Quarzglasampullen bis 1000°C werden von *Holland* angegeben<sup>[43]</sup>.

Vom Korrosionsverhalten her ist Teflon das ideale Gefäßmaterial<sup>[61]</sup>. Neben seiner Resistenz gegenüber Flußsäure ist Teflon im Unterschied zu Glas und Quarzglas auch im alkalischen Medium beständig. Jedoch ist Teflon nur in einem beschränkten Druck-Temperatur-Bereich verwendbar. Da es zu Porosität neigt, darf nur isostatisch verarbeitetes, möglichst porenfreies Material (Polytetrafluorethylen, PTFE) verwendet werden. Oberhalb 150°C wird das Kriechverhalten problematisch<sup>[44a]</sup>. Autoklaven mit Tefloneinsatz<sup>[44b]</sup> finden als Aufschlußbomben vielfache Anwendung, sind kommerziell erhältlich und bis 200°C und 200 bar einsetzbar<sup>[44c]</sup>. Nach dem gleichen Prinzip gibt es Anlagen, die bis 275°C und 350 bar arbeiten<sup>[44a]</sup>. Temperaturen bis 350°C lassen sich erreichen, wenn Teflon als schwimmender Einsatz verwendet wird<sup>[6m, 31, 45]</sup>. Darüber hinaus werden Teflondichtungen auch in Verbindung mit metallischen Einsätzen benutzt<sup>[37, 46]</sup>.

Einsätze aus pyrolytischem Graphit sollen sich bei schwefelhaltigen Lösungen bewährt haben<sup>[31]</sup>. Von den Eigenschaften her (Durchlässigkeit etc.) sollte glasartiger Kohlenstoff<sup>[47a, b]</sup> noch günstigere Eigenschaften aufweisen<sup>[47c]</sup>.

Die Wahl der Metalle als Reaktionsgefäße richtet sich in erster Linie nach der Verträglichkeit mit den ablaufenden Reaktionen und unter Umständen nach ihrer Durchlässigkeit für Wasserstoff (Platin und Silber-Palladium-Legierungen). Duktile Metalle eignen sich zur Auskleidung von Autoklaven, wodurch keine Probleme mit der mechanischen Stabilität auftreten. Dies ist auf Autoklaven vom *Morey*-Typ (Abschnitt 4.1) beschränkt, bei dem auch der

Verschuß ausgekleidet werden kann. Dabei wird eine dichte Verbindung durch den Kaltschweißeffekt erreicht. Weit häufiger werden Metalle als schwimmende Einsätze verwendet, entweder als verschlossene Tiegel – wobei der Verschuß der Autoklavendeckel sein kann – oder als Ampullen. In beiden Fällen ist ein möglicher Druckunterschied zwischen innen und außen zu berücksichtigen, der zum Zerplatzen des Reaktionsgefäßes führen kann. Im Falle von Ampullen ist eine einfache Kröpfung nur in den Fällen ausreichend, bei denen lediglich der Austritt der festen Komponenten verhindert werden soll, im übrigen aber flüchtige Bestandteile sich ausgleichen können. Der vollständige Verschuß von Ampullen durch Verschweißen erfordert materialspezifische Übung. Schweißvorrichtungen und -techniken werden beschrieben<sup>[33]</sup>. In vielen Fällen bereitet dabei der von der Füllung herrührende Innendruck Probleme. Dieser kann durch Ausfrieren während des Schweißvorganges vermindert<sup>[48a]</sup> oder durch die Verwendung der Kaltschweißtechnik ausgeschaltet werden<sup>[48b]</sup>. Nach der zweiten Methode können auch Ampullen aus Aluminium und Kupfer verhältnismäßig einfach verschlossen werden. Außer den in den vorangegangenen Abschnitten zitierten Arbeiten über die Verwendung von Metallen sind zu nennen: Titan<sup>[37, 45, 46]</sup>, Platin<sup>[6c, 46]</sup>, Silber<sup>[6c]</sup>, Gold<sup>[49]</sup>.

#### 4.3. Methoden der Hydrothermalsynthese

Die in den letzten Dekaden entwickelten Methoden der Hydrothermalsynthese dienen vornehmlich der Einkristallzüchtung, haben jedoch Bedeutung auch für präparative Fragestellungen. Sie werden in einigen Übersichten mit besprochen<sup>[6m, t, u]</sup>. Darin kommt zum Ausdruck, daß hydrothermale Kristallzüchtungen der Spezialfall einer chemischen Transportreaktion<sup>[1]</sup> sind, deren Prinzipien unmittelbar übernommen werden können.

Mit der *isothermen Methode* sind alle Anordnungen gemeint, bei denen nicht bewußt ein Temperaturgradient eingestellt wurde. Diese Methode ist wegen des einfachen experimentellen Aufwandes für präparative Zwecke in der Regel ausreichend, da es weniger auf die Transportleistung ankommt.

Bei der Standardmethode für Kristallzüchtungen, der *Temperaturgradienten-Methode*, werden die Reaktionsprodukte von Bereichen hoher Löslichkeit zu solchen niedriger Löslichkeit transportiert. Neben einem Transport von heiß nach kalt ist im Falle retrograder Löslichkeit die Transportrichtung umgekehrt, z. B. bei Elementen<sup>[50]</sup>. Auch eine Umkehr der Transportrichtung durch Änderung des Lösungsmittels wird beobachtet, z. B. beim Transport von  $ZrO_2$  und  $TiO_2$  in NaF bzw. KF und in  $NH_4F$ <sup>[51]</sup>. Da ein Temperaturgradient zur Trennung der Produkte führt, was ihre Isolierung erleichtert, ist diese Methode auch für präparative Arbeiten sehr gut geeignet. Es wurde beobachtet, daß bestimmte – metastabile – Phasen nur im Temperaturgradienten gebildet werden<sup>[5, 52]</sup>. Eine Anordnung für extreme Temperaturdifferenzen<sup>[6t, 53]</sup> und für eine räumliche Trennung der Lösungszonen<sup>[54]</sup> wird beschrieben.

Die *Temperaturabsenkungsmethode* ist eine Variante der Temperaturdifferenzmethode. Eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung scheidet beim Abkühlen die ge-

wünschte Phase ab. Diese Methode wird hauptsächlich in der Kristallzüchtung eingesetzt, ist aber auch brauchbar, wenn zum Beispiel eine nur im bestimmten Temperaturbereich stabile Modifikation erhalten werden soll, z. B.  $\gamma-CuI$ <sup>[4a, 55]</sup> (Abschnitt 1).

Üblicherweise werden die Autoklaven senkrecht oder mit einer kleinen Neigung zur Senkrechten aufgestellt. Eine *horizontale Anordnung* ist im Falle retrograder Löslichkeit zu bevorzugen. Auch können in dieser Anordnung die Reaktionsprodukte mehrfach von einer Zone in die andere transportiert werden, womit ein Reinigungseffekt verbunden ist<sup>[51a]</sup>. Eine weitere Anwendung besteht in den Fällen, in denen die Edukte in getrennten Zonen eingesetzt werden.

Bei der Hydrothermalsynthese reagieren die festen Edukte über das fluide Medium, was eine Mindestlöslichkeit der Edukte erfordert. Wenn die an einer Reaktion beteiligten Stoffe stark unterschiedliche Löslichkeiten zeigen, ist es vorzuziehen, diese zu trennen und damit die Parameter anzupassen (*separated charge method*). Abbildung 10 zeigt die Anordnung zur Herstellung von Ferriten aus den binären Oxiden<sup>[6c, 56]</sup>.

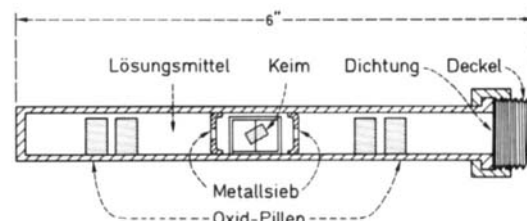


Abb. 10. Horizontale Anordnung mit Trennung der Edukte. Das Produkt – hier auf einem Kristallisationskeim – bildet sich durch Reaktion der diffundierenden Spezies [6c].

Zur Bildung von  $PbTiO_3$  wurde  $TiO_2$  im unteren – heißen – Teil des Autoklaven eingesetzt und  $PbO$  im oberen<sup>[51a, 57]</sup>.  $PbTiO_3$  bildet sich dann im oberen Abschnitt. Verbindungen mit Granatstruktur wurden entsprechend synthetisiert, wobei  $Y_2O_3$  sich im unteren,  $Al_2O_3$  (Saphir) im oberen Teil befand. Die entstehende Granatverbindung (Yttriumaluminiumgranat, YAG) bildet sich zwischen den beiden Zonen<sup>[58]</sup>.

Eine verhältnismäßig neue Variante ist das sogenannte Zweizonenverfahren, bei dem die Ausgangskomponenten in verschiedenen Lösungsmitteln in unabhängigen Lösungszonen eingesetzt werden. Die Methode wurde zur Züchtung von  $Sb_2O_4$  entwickelt<sup>[59]</sup>, in dem Sb in den Oxidationsstufen +3 und +5 vorkommt (Abb. 11)<sup>[6s, t]</sup>. Neben  $Sb_2O_4$  wurden die Verbindungen  $ABO_4$  ( $A = Sb^{III}, Bi^{III}$ ;  $B = Nb^V, Ta^V, Sb^V$ ) erhalten<sup>[53, 60a, b]</sup>. Nach dem gleichen Verfahren wurde  $Pb_7S_2Br_{10}$  hergestellt, wobei sich die Edukte  $PbBr_2$  und  $PbS$  in verschiedenen konzentrierter HBr befanden<sup>[60c]</sup>.

Die gesättigte Lösung einer *metastabilen Phase* unter gegebenen hydrothermalen Bedingungen ist übersättigt in Bezug auf die stabile Phase. Dies kann zur Überführung metastabiler Phasen in die unter Versuchsbedingungen stabilen Phasen führen. Aus kinetischen Gründen können Keime der letztgenannten erforderlich sein. Beispiele sind die Umwandlung von Quarzglas in Quarz<sup>[61a]</sup> und die Bildung von  $\alpha-Al_2O_3$  (Saphir) aus Gibbsite  $Al(OH)_3$  im Temperaturgradienten<sup>[62]</sup>, wonach sich die Verwendung von

Hydroxiden zur Synthese von Oxiden anbietet. Neben dem Kristallwachstum auf einem Keim aus dem gleichen Material, wie es häufig in der Kristallzüchtung verwendet wird – die industrielle Quarzzüchtung ist ein Beispiel –, kann die *Abscheidung an Substraten* verwendet werden, um die Bildung bestimmter Verbindungen oder Kristallstrukturen zu erzwingen. Roy und Theokritoff haben zentimetergroße  $\text{GeO}_2$ -Kristalle auf Quarzunterlage unter  $200^\circ\text{C}$  erhalten<sup>[63]</sup>, Kolb und Laudise<sup>[64]</sup> magnetische Granatverbindungen auf  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , ausgehend von  $\text{NaFeO}_2$  und den entsprechenden Seltenerdmetallhydroxiden.

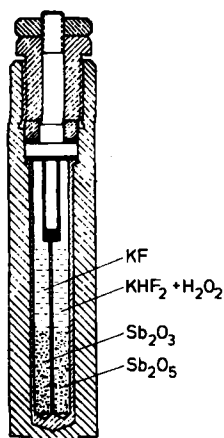


Abb. 11. Zweikammern-Auskleidung zur Trennung der Edukte in unterschiedlichen Lösungsmitteln [65, 1].

Die Lösung oder die Edukte wurden *mit Isotopen* zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen *dotiert*; so wurde mit  $^{18}\text{O}$  und  $^{17}\text{O}$  angereichertes Wasser bei der Quarzzüchtung<sup>[65a]</sup> oder für deuterierte Proben zur Strukturuntersuchung ( $\text{ScOOD}$ )<sup>[65b]</sup> verwendet.

Bei der *hydrothermalen Entwässerung* wird Wasser der hydrothermalen Lösung durch ein räumlich getrenntes Metall mit höherem Oxidationspotential als dem von Wasserstoff entzogen. Für diesen Zweck wurden Magnesium und Zink verwendet, die unter Bildung der entsprechenden Hydroxide oder Oxide und Wasserstoff den Wasserentzug hervorrufen. In diesen Fällen sollte der Füllungsgrad möglichst niedrig sein (vgl. Abschnitt 3). Die Methode wurde zur Synthese von Chrysotilfasern  $\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (Faserserpentin) aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgBr}_2$  und  $\text{SiO}_2$ <sup>[66a]</sup> und  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (Kaliumhexatitanat) aus  $\text{TiO}_2$  in  $\text{KOH}$ <sup>[66b]</sup> angewendet.

Unter *Reaktionssintern* versteht man die Reaktion eines Metallpulvers mit Wasser unter hydrothermalen Bedingungen. Mit der Bildung der entsprechenden Oxide ist ein Sintervorgang verbunden<sup>[67]</sup> und ebenso wie beim Dehydrierungsprozeß die Freisetzung von Wasserstoff. Dichtes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[68a]</sup> und  $\text{ZrO}_2$ <sup>[68b, c]</sup> wurden so hergestellt, ferner Brookit ( $\text{TiO}_2$ )<sup>[68d]</sup>. Auch Einkristalle von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>[68e]</sup> und von Eisentitanbronzen aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}$ <sup>[68f]</sup> wurden nach diesem Verfahren synthetisiert.

## 5. Hydrothermalsynthese in der Technik

Die bedeutendste Anwendung hydrothermalen Kristallzüchtung ist die industrielle Fertigung von Quarzeinkristallen für Oszillatoren (Abb. 12). Basierend auf Arbeiten von

Spezia<sup>[17]</sup>, der als erster Kristalle bis zu einem Kubikzentimeter erhalten hatte, entwickelten Nacken et al.<sup>[61]</sup> während des zweiten Weltkrieges brauchbare Verfahren in industriellem Maßstab. Diese Arbeiten wurden durch den Ausfall natürlicher Kristalle aus Brasilien stimuliert. Nach dem Kriege wurden kommerzielle Anlagen zunächst in den USA und später auch in anderen Ländern entwickelt. Die Kristalle wurden in alkalischem Medium im Temperaturgefälle von etwa  $400$  bis  $380^\circ\text{C}$  und  $1$  kbar gezüchtet. 1982 betrug die Weltproduktion  $600$ – $700$  Tonnen, hauptsächlich in den USA, der UdSSR, Japan, Frankreich und der CSSR.

Eine gewisse Rolle spielt die hydrothermale Kristallzüchtung bei der Herstellung künstlicher Edelsteine<sup>[69]</sup>. Dazu gehören die Quarzvarianten Amethyst (+ Fe und Bestrahlung), Citrin (+  $\text{Fe}^{3+}$ ), Rauchquarz (+ Al und Bestrahlung), Saphir oder Rubin und Smaragd<sup>[70]</sup>. Bei den hohen Kosten der hydrothermalen Verfahren hat allein die Smaragdherstellung Bedeutung erlangt, und synthetische Smaragde stammen fast ausnahmslos aus hydrothermalen Züchtung bei  $500$ – $600^\circ\text{C}$  und  $1$  kbar<sup>[71]</sup>. Den Kosten für Kultursmaragde optischer Qualität von ca.  $1000$  DM/g stehen  $20000$ – $40000$  DM/g für natürliche Kristalle gegenüber.

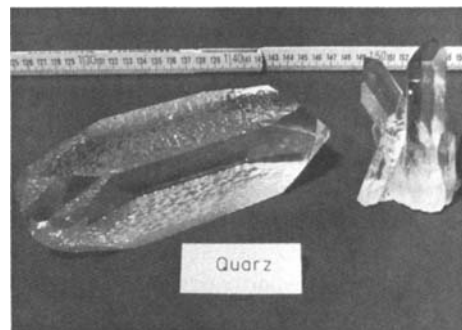


Abb. 12. Synthetischer Quarzkristall (links), ca.  $1$  kg, mit natürlicher Bergkristallstufe (rechts) (R. Diehl, Freiburg).

Auch magnetische Oxide für Informationsspeicher werden hydrothermal gezüchtet. Wegen seiner günstigen magnetischen Eigenschaften wird Chrom(IV)-oxid seit einigen Jahren in Magnetbändern<sup>[72]</sup> verarbeitet. Ausgangsverbindungen mit drei- oder sechswertigem Chrom werden in hydrothermalen Druckprozessen bei  $300$ – $400^\circ\text{C}$  und  $50$ – $800$  bar zu nadelförmigen  $\text{CrO}_2$ -Kriställchen umgesetzt<sup>[3, 73]</sup>. Eine große Gruppe weiterer Oxide für magnetische Aufzeichnungen wie  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[74]</sup>, Ferrite und Granate der Seltenerdmetalle<sup>[75]</sup> und Bariumferrit  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ <sup>[76]</sup> können hydrothermal erhalten werden.

Auch in die chemische Verfahrenstechnik haben hydrothermale Verfahren Eingang gefunden<sup>[19g, 77a]</sup>. Die Synthese von Zeolithen, die in großen Mengen als Molekularsiebe Verwendung finden, erfordert besonders für die silicatreichen Varianten wie den Mordenit zur Kristallisation Temperaturen oberhalb  $100^\circ\text{C}$  im geschlossenen hydrothermalen System<sup>[78]</sup>. Unter der Bezeichnung Hydrometallurgie<sup>[6b, 77]</sup> werden die Verfahren zum Druckaufschluß von Erzen zusammengefaßt.



## 6. Nichtwäßrige Lösungsmittel

Neben Wasser als wichtigstem solvatothermalen Reaktionsmedium für Umsetzungen oberhalb des Siedepunktes und 1 bar gibt es eine große Zahl Lösungsmittel<sup>[79]</sup>, die im Prinzip ebenfalls für präparative Zwecke in Frage kommen. Bereits im vorigen Jahrhundert haben *Hannay* und *Hogarth*<sup>[80]</sup> beobachtet, daß eine alkoholische Lösung von Cobaltchlorid die charakteristische blaue Farbe beim Überschreiten des kritischen Punktes nicht ändert und damit die Löslichkeit anorganischer Stoffe auch in fluidem Medium nichtwäßriger Systeme zeigt<sup>[81]</sup>. Obwohl nichtwäßrige Lösungsmittel mit Ausnahme von Ammoniak bis heute wenig Bedeutung für solvatothermale Umsetzungen erlangt haben<sup>[67]</sup> (Tabelle 2), bieten sie sich in Fällen an, in denen im wäßrigen Medium die erforderlichen Löslichkeiten nicht erreicht werden, in denen das Lösungsmittel an der Synthese selbst beteiligt ist und vor allem, wenn das Produkt mit Wasser reagiert. Kritische Temperaturen und Drücke sind oft niedriger als die von Wasser (Tabelle 3).

Tabelle 2. Synthesen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Beispiele	Lit.
NH <sub>3</sub>	Nitride, Imide, Amide, CsOH, Cs <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	[86]
HF	MO <sub>2</sub> ...F <sub>x</sub> (M = Mo, W)	[119c]
HCl, HBr	AuTe <sub>2</sub> Cl, AuSeCl, AuSeBr	[116]
	Mo <sub>3</sub> S <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub>	[141b]
Br <sub>2</sub>	SbSBr, SbSeBr, BiSBr, BiSeBr	[124]
	MoOB <sub>3</sub>	[141b]
S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> , Mo <sub>3</sub> S <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub>	[141]
S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Mo <sub>3</sub> S <sub>7</sub> Br <sub>4</sub>	[141b]
SeBr <sub>2</sub>	SbSeBr, BiSeBr	[124]
H <sub>2</sub> S + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NHCl	β-Ag <sub>2</sub> S	[125]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	SbI <sub>3</sub> , BiI <sub>3</sub>	[60b]
CS <sub>2</sub>	monoklines Se (metastabile Mod.)	[110]
CCl <sub>4</sub>	SeCl <sub>4</sub> , TeCl <sub>4</sub>	[60b]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Selen	[60b]
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NHLi	[126]

Tabelle 3. Kritische Daten einiger Lösungsmittel.

Lösungsmittel	kritische Temperatur [°C]	kritischer Druck [bar]
Wasser	374.1	221.2
Ammoniak	132.3	111
Chlor	144	77.1
Chlorwasserstoff	51.4	83.2
Kohlendioxid	31.3	73
Schwefeldioxid	157.8	78.7
Schwefelkohlenstoff	279	79
Schwefelwasserstoff	100.4	90.1
Ethanol	243	63.8
Methylamin	156.9	40.7
Methanol	240	81
Ameisensäure	308	—

Ein Grenzfall ist Ameisensäure, die sich bei hohen Temperaturen zu CO + H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> zersetzt. In diesem reduzierenden und CO<sub>2</sub>-reichen Reaktionsmedium wurden zahlreiche Oxide und Carbonate synthetisiert<sup>[82]</sup>. Für nichtwäßrige Lösungsmittel sind Anordnungen mit Glas oder Quarzglas als Reaktionsgefäße (Abschnitt 4.2) besonders gut geeignet.

## 6.1. Ammonothermalsynthese

Während die Chemie in flüssigem Ammoniak ihren Platz in der präparativen Chemie längst gefunden hat<sup>[83]</sup>, stammen die ersten Arbeiten über Reaktionen unter hohen Drücken aus den sechziger Jahren<sup>[84]</sup>, ebenso wie die erste Übersicht über apparative Einzelheiten und die Herstellung einer Reihe Amide, Imide und Nitride<sup>[85]</sup>. Ammoniak hat eine im Vergleich zu Wasser niedrige DK (Abb. 13), die es aber immer noch, vor allem unter hohen Drücken, als polares Lösungsmittel erscheinen lassen. Die rasche Entwicklung der Ammonothermalsynthese ist im wesentlichen einem Arbeitskreis zu verdanken, aus dem fast ausnahmslos die Beiträge zu diesem Arbeitsgebiet stammen und die ihren Niederschlag in der 1982 erschienenen Zusammenfassung von *Jacobs* und *Schmid*<sup>[86]</sup> gefunden hat.

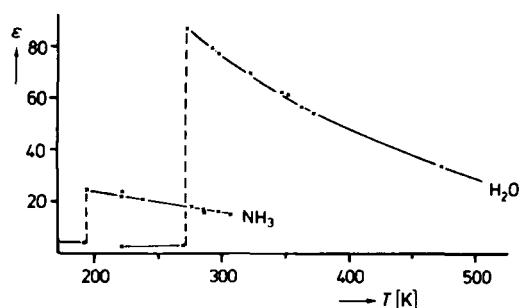


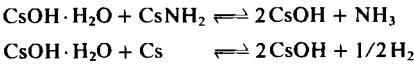
Abb. 13. ε-T-Diagramm für Ammoniak und Wasser [86].

Es werden zwei Systeme angewendet, ein geschlossenes, bei dem der Autoklav aus hochlegiertem Stahl (Vacumelt ATS 340) als Reaktionsgefäß dient. Hiermit werden bis zu 6 kbar und 500°C erreicht. Das andere System arbeitet mit einem einstellbaren Stickstoffegendruck. Als Reaktionsgefäße dienen Ampullen aus Supremaxglas, die bis 200°C und 2.8 kbar verwendbar sind oder verschweißte Gold- oder Silberampullen, die ebenfalls bis 2.8 kbar, aber bei höheren Temperaturen einsetzbar sind. Mit dem einstellbaren Gegendruck läßt sich der Druck in den Ampullen kompensieren. Besonders wichtig und auch von allgemeinem Interesse für präparative Zwecke sind die ausführlichen Angaben über die Handhabung der oft extrem wasser- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen. Bis 200°C und 1 kbar erweisen sich auch teflonausgekleidete Autoklaven für Arbeiten in flüssigem Ammoniak als brauchbar<sup>[87]</sup>.

Im folgenden soll das breite präparative Spektrum der Methode demonstriert werden, wobei Originalarbeiten nur gelegentlich in Fällen, die nicht in <sup>[86]</sup> aufgeführt sind, zitiert werden.

Zu den Verbindungen, die durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstehen, gehören eine große Zahl binärer und ternärer Amide, auch in deuterierter Form, wie RbND<sub>2</sub>, Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>Na(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>[88a]</sup>, RbBa(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>[88b]</sup>, Rb<sub>2</sub>[Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[88c]</sup>, Rb<sub>3</sub>Y(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub><sup>[88d]</sup>, Cs<sub>2</sub>[Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[88e]</sup> und Cs<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>[88f]</sup>, ferner Imide und Nitride wie BaNH, Ce<sub>3</sub>(NH)<sub>3</sub>N und EuN. Die Größe der Kristallite ist in vielen Fällen ausreichend für eine Strukturbestimmung. Ein schönes Beispiel für chemische Transportumkehrung ist die Züchtung von Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> mit Iod (heiß→kalt) oder Kalium (kalt→heiß)<sup>[88g]</sup>.

Ohne Beteiligung des Lösungsmittels bilden sich Hydroxide und Hydrosulfide, die auf diese Weise erstmals wasserfrei erhalten wurden. Die Kristalle sind für Strukturbestimmungen geeignet.

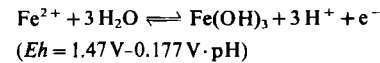


Kaliumhydrosulfid wird aus  $\text{KNH}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten. Ebenfalls in gut kristallisierter Form konnten die extrem wasserempfindlichen Chalkogenide wie  $\text{Cs}_2\text{Se}$  und Polychalkogenide wie  $\text{Rb}_2\text{Te}_5$ <sup>[89]</sup> synthetisiert werden.

### 7. Eh-pH-Diagramme

Reaktionen, an denen Elemente beteiligt sind, die in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen auftreten können, hängen vom Oxidationspotential *Eh* der Lösung ab und häufig zugleich vom pH-Wert. Einen guten Einblick in diese Zusammenhänge geben sogenannte *Eh*-pH-Diagramme<sup>[6m, o, 90]</sup>, bei denen die in Abhängigkeit vom Redoxpotential und pH-Wert<sup>[91]</sup> auftretenden Phasen aufgetragen sind. Solche Diagramme wurden erstmals 1928 von *Clark* angegeben und haben in der Folge eine beschränkte Anwendung in der analytischen Chemie gefunden<sup>[92]</sup>. Bedeutung erlangten diese Diagramme in der Anwendung auf Korrosionsprobleme, die im wesentlichen auf *Pourbaix* zurückgeht<sup>[93]</sup>, weshalb sie gelegentlich als *Pourbaix*-Diagramme bezeichnet werden. Während *Eh*-pH-Diagramme zunehmend in den Geowissenschaften (hydrothermale Mineralsynthesen) angewendet werden, haben sie bisher kaum Eingang in die präparative Chemie gefunden. Die Konstruktion solcher Diagramme ist an zahlreichen Stellen angegeben<sup>[23b, 94]</sup>.

Das Prinzip soll am Beispiel des Systems  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. In Abbildung 14a schließen die strichpunktierten Geraden das Gebiet der thermodynamischen Stabilität von Wasser ein. Außerhalb wird Sauerstoff bzw. Wasserstoff freigesetzt. Eine Erhöhung von  $p(\text{O}_2)$  bzw.  $p(\text{H}_2)$  um eine Zehnerpotenz verschiebt die Geraden um 0.03 V nach oben bzw. unten. Praktisch ist das Gebiet der Hydrothermalsynthese nicht auf diesen Bereich beschränkt, da die Wasserzersetzung oft sehr langsam verläuft und Überspannungen bis 0.5 V beobachtet werden. Es treten drei Typen von Geraden auf. Reaktionen ohne Änderung der Oxidationszahl führen zu Vertikalen wie dem Gleichgewicht  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{OH})_3$ , solche, die unabhängig vom pH-Wert verlaufen, zu Horizontalen wie  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ . Eine Abhängigkeit des Reaktionspotentials vom pH-Wert tritt dann auf, wenn an dem Vorgang Wasserstoff-Ionen beteiligt sind, z. B.



Die in Abbildung 14a wiedergegebene und dem Chemiker geläufige Situation der Fällung der Hydroxide entspricht nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht, bei dem als feste Phasen lediglich Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auftreten (Abb. 14b). Während für Raumtemperatur die thermodynamischen Daten tabelliert sind, sind für die Hydrothermalsynthese erforderliche experimentelle Daten für höhere Temperaturen spärlich<sup>[26a]</sup>. Man erhält

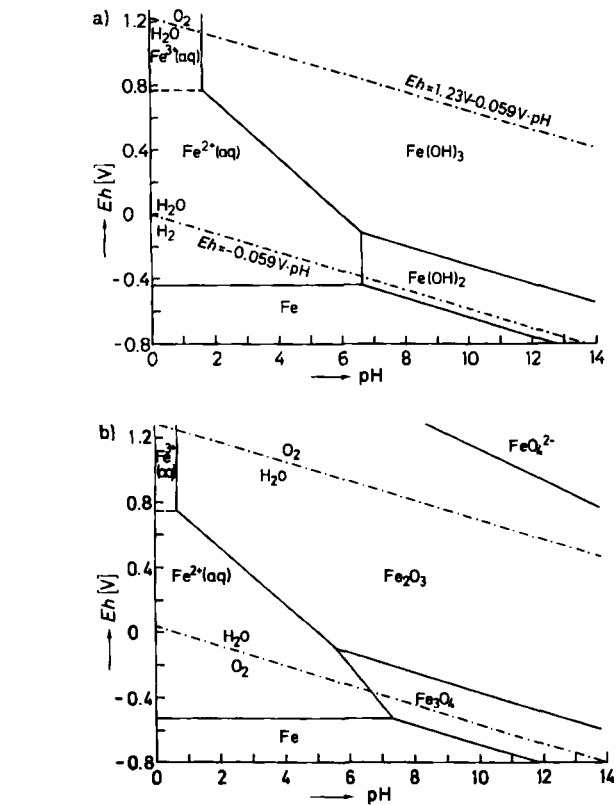


Abb. 14. System  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ : a) *Eh*-pH-Diagramm der Ionen und Hydroxide. Die strichpunktierten Geraden schließen das Gebiet der thermodynamischen Stabilität von Wasser ein. Für die Ionen ist die Aktivität gleich 1 gesetzt.  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ ; b) *Eh*-pH-Diagramm im thermodynamischen Gleichgewicht. Parameter wie bei a) [92a].

die Daten für die freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G$ , die mit *Eh* über die Gleichung  $\Delta G = nFEh$  verknüpft sind ( $F$  = Faraday-Konstante), durch Extrapolation der Raumtemperaturdaten unter Benutzung von Entropie- und Wärmekapazitätsfunktionen<sup>[26a, 95]</sup>. Zahlreiche Systeme Element- $\text{H}_2\text{O}$  sind auf diese Weise berechnet und tabelliert worden, meist mit Computerprogrammen (Tabelle 4).

Wie Abbildung 15 für das System  $\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}$  zeigt, wird das Existenzgebiet von Manganverbindungen in niedrigen Wertigkeitsstufen mit steigender Temperatur erheblich eingeschränkt. Trotz der Ungenauigkeit der extrapolierten Daten sind sie für experimentelle Ansätze nützlich, da sie den „Trend“ wiedergeben und auch kinetische Aspekte be-

Tabelle 4. *Eh*-pH-Diagramme oberhalb Raumtemperatur.

System	Bereich	Lit.	System	Bereich	Lit.
	[°C]			[°C]	
B-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]	Fe-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]
C-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]		25 200	[130]
Pb-S-H <sub>2</sub> O	25 300	[127]	Fe-S-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]
	— 300	[128]	Fe-Cl-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]
N-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]	Ni-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]
S-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]	Ni-S-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]
Te-H <sub>2</sub> O	— 300	[103b]	Ni-Cl-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]
Ti-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]	Cu-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]
Ti-F-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]	Cu-S-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]
Zr-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]	Ag-H <sub>2</sub> O	25 300	[131]
Cr-H <sub>2</sub> O	25 300	[95]	Ag-H <sub>2</sub> O-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25 250	[132]
Mn-H <sub>2</sub> O	25 300	[95, 129]	Zn-S-H <sub>2</sub> O	25 300	[127]
		[127]	Zn-Se-H <sub>2</sub> O	25 300	[127]
Mn-S-H <sub>2</sub> O	25 300	[127]	Cd-S-H <sub>2</sub> O	25 300	[127]
				— 300	[128]

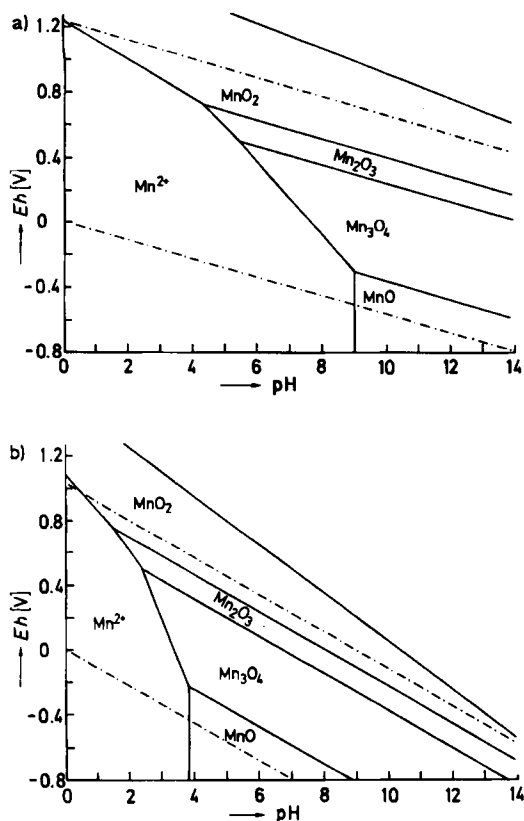


Abb. 15. Eh-pH-Diagramm des Systems Mn-H<sub>2</sub>O a) bei 25°C und b) bei 300°C [129].

rühren<sup>[96]</sup>. Beispiele für Anwendungen sind die Systeme  $\text{Sb}-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[59, 97]</sup> und  $\text{A}^{\text{V}}-\text{B}^{\text{VI}}-\text{C}^{\text{VII}}-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[45]</sup>. *Eh*-pH-Diagramme komplizierter Systeme, z. B. des Existenzgebiets von SbSI im System  $\text{Sb}-\text{S}-\text{I}-\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 16), werden durch Überlagerung der Daten binärer Systeme erhalten.

Mit der Abnahme des Aufwandes zur Erstellung von *Eh*-pH-Diagrammen sollte sich deren Verwendung, ähnlich wie in den Geowissenschaften geschehen, in der präparativen Chemie einbürgern. Bei mehrkomponentigen Systemen und höheren Temperaturen hat sich die Anwendung

von Diagrammen bewährt, bei denen der Logarithmus der Sauerstoffaktivität gegen den pH-Wert aufgetragen ist. Solche  $\log a(\text{O}_2)$ -pH-Diagramme sind topologisch mit Eh-pH-Diagrammen identisch, aber besser überschaubar<sup>[23b, 98]</sup>.

## 8. Oxidationspotentiale und Puffersysteme

Im vorherigen Abschnitt wurde deutlich, daß das Oxidationspotential bei Hydrothermalsynthesen eine wichtige Rolle spielt und mitdiskutiert werden muß<sup>[6d, h, m, o, u]</sup>. Die Redoxbedingungen werden durch die Wechselwirkung zwischen dem Reaktionsgefäß – Autoklavenwand oder Ampullen –, dem Lösungsmittel und den festen Reaktionsphasen bestimmt. Dabei dominieren, vor allem bei Kontakt zu Metallen, reduzierende Bedingungen, und zwar umso mehr je höher die Arbeitstemperaturen sind<sup>[99]</sup>. Auch durch Verwendung von Edelmetallen ist das Problem nicht über einen längeren Zeitraum zu lösen, da selbst Gold und Silber eine – wenn auch geringe – Wasserstoffdurchlässigkeit aufweisen. Für die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen wurde daher die Reaktion von Metallen mit Wasser herangezogen, z. B. Vanadium für  $\text{VO}(\text{OH})_2$ <sup>[100]</sup>, Eisen für Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[68e]</sup>, Eisentitanbronzen<sup>[68f]</sup> und Fayalit  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ <sup>[101]</sup>. Neben Ameisensäure als reduzierendem Zusatz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>[102]</sup> sind eine große Zahl von Oxidationsmitteln für oxidierende Bedingungen verwendet worden. Während dies in inerten Gefäßmaterialien wie Glas, Quarzglas und Teflon unproblematisch ist, wird die Kapazität der Oxidationsmittel in metallischer Umgebung langsam erschöpft. Unter anderem wurden verwendet:  $\text{HClO}_4$  für  $\text{TbO}_2$ <sup>[103a]</sup>,  $\text{RhO}_2$  und  $\text{PtO}_2$ <sup>[36b]</sup>,  $\text{TeO}_2$ <sup>[103h]</sup>;  $\text{KClO}_3$  für Oxide  $\text{A}^{\text{VI}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_6$ <sup>[103c]</sup>,  $\text{HNO}_3$  für  $\text{PrO}_2$ <sup>[103d]</sup>,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  für  $\text{CeO}_2$ <sup>[103d]</sup>;  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  für Komplexe des dreiwertigen Goldes als Transportmittel<sup>[50b]</sup> sowie  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  für  $\text{BaMnO}_3$ <sup>[103e]</sup>,  $\text{SbTaO}_4$  und  $\text{SbNbO}_4$ <sup>[103f]</sup>.

Für die Herstellung  $\text{Fe}^{2+}$ -freier magnetischer Oxide vom Typ  $\text{REFeO}_3$  (RE = Seltenerdelement) wird in einer Zweizonenanordnung (Abb. 17) entstehender Wasserstoff von CuO unter Bildung von Cu<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O abgefangen<sup>[75]</sup>.

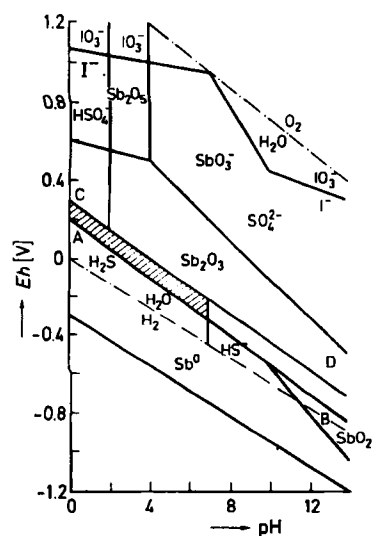


Abb. 16. Eh-pH-Diagramm des Systems Sb-S-I-H<sub>2</sub>O mit Existenzbereich von SbSI (schraffiert) [45].

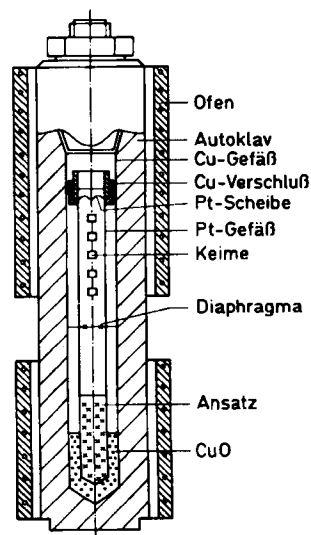


Abb. 17. Anordnung zur Züchtung magnetischer  $\text{REFe}^{III}\text{O}_3$ -Kristalle. Der durch eine wasserstoffpermeable Pt-Wand vom Reaktionsraum getrennte Puffer  $\text{CuO}$  verhindert die Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  [75].

Dies ist ein Beispiel für ein Feststoffpuffersystem, das 1957 von *Eugster*<sup>[104a]</sup> in die hydrothermale Mineralsynthese eingeführt und seitdem in den Geowissenschaften weiterentwickelt wurde<sup>[22, 104b-d]</sup>. Es handelte sich zunächst um Sauerstoffpuffer, die für eine gegebene Temperatur das Sauerstoffpotential durch das Gleichgewicht zweier fester Phasen festlegen (Tabelle 5). Der Puffer ist dabei von dem Reaktionsgemisch durch eine semipermeable Wand getrennt,

Tabelle 5. Puffersysteme.

Sauerstoff (H <sub>2</sub> O)	Säure - Base
MnO - Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [33, 133]	Ag - AgCl [105, 135]
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [33]	Ag - AgBr [136]
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MnO <sub>2</sub> [33]	Ag - AgI [136]
Fe - Fe <sub>1-x</sub> O [33, 134]	Stickstoff (NH <sub>3</sub> )
Fe - Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [33, 134]	Cr - CrN [137]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [133, 134]	Schwefel (H <sub>2</sub> S)
Co - CoO [133]	Ag - Ag <sub>2</sub> S [104c]
Ni - NiO [33, 133, 134]	Fe <sub>1-x</sub> S - FeS <sub>2</sub> [33, 104c]
Cu - Cu <sub>2</sub> O [33]	
Fluor (HF)	
CaSiO <sub>3</sub> + 2 HF ⇌ CaF <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O [138]	
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + 2 HF ⇌ CaF <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> + SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O [138]	

die für Wasserstoff durchlässig ist (Abb. 18). Die Reaktanten befinden sich in einer Ampulle aus Pt<sup>[104e]</sup> oder einer Ag-Pd-Legierung, während der Puffer in einer umgebenden Ampulle aus Gold oder Silber angeordnet ist. Wasserstoff diffundiert durch die Wand der inneren Ampulle und legt damit dort  $f(\text{H}_2)$  fest, solange die Kapazität des Puffers nicht erschöpft ist. Reaktionen, an denen O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O beteiligt sind, können mit diesen Puffersystemen kontrolliert werden. Die Grenzen der Methode liegen einmal in der beschränkten Pufferkapazität und weiter in den für eine Gleichgewichtseinstellung in vernünftiger Zeit erforderlichen Temperaturen. Die Versuchszeiten sind beschränkt, da, wie erwähnt, auch Gold und Silber nicht völlig wasserstoffundurchlässig sind. Diese Gründe haben dazu geführt, daß die Methode für langdauernde Kristallzuchtprozesse kaum verwendet wird. Sie sollte aber ähnlich wie für Mineralsynthesen auch für Probleme der Festkörperchemie geeignet sein.

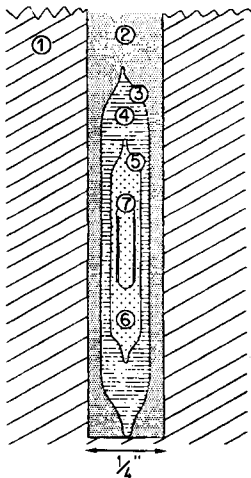


Abb. 18. Sauerstoffpuffer-Anordnung. 1: Autoklav; 2: Druckmedium (H<sub>2</sub>O); 3: Goldampulle; 4: Sauerstoffpuffer; 5: Platinkapsel; 6: Ansatz. Der offene Silbertiegel 7 soll den Ansatz vor dem Kontakt mit der Pt-Wand schützen [104b].

Die Einstellung des Redoxpotentials allein ist aber in vielen Fällen nicht ausreichend, und zusätzliche Puffersysteme sind erforderlich, wie ein Säure/Base-Puffer für pH-abhängige Reaktionen. Als solcher hat sich das Paar Ag-AgCl bewährt<sup>[105]</sup> (Abb. 19). Wegen der geringen Löslichkeit von Ag unter den Reaktionsbedingungen braucht dieser Puffer nicht vom Reaktionsgemisch getrennt zu sein. Eine Reihe weiterer Puffersysteme sind in Tabelle 5 aufgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Puffer-technik findet sich bei *Huebner*<sup>[33]</sup>. Ein Nachteil der Puffersysteme ist, daß sich damit z. B. die Sauerstoffugazität nur schrittweise verändern läßt und besonders niedrige  $f(\text{O}_2)$ -Werte schwer einzustellen sind. *Shaw*<sup>[106]</sup> benutzt eine experimentell aufwendige Anordnung nach *Tuttle* (Abschnitt 4.1), bei der der Autoklaveninnenraum durch eine Wand aus Pd<sub>30</sub>Ag<sub>70</sub> abgetrennt ist und sich auf einer Seite Wasserstoff und auf der anderen ein Wasserstoff/Argon-Gemisch befindet. In dem H<sub>2</sub>/Ar-Raum läßt sich  $f(\text{H}_2)$  genau einstellen. Ein anderer Vorschlag von *Carapezza*<sup>[107]</sup> macht von der Tatsache Gebrauch, daß sich im Gebiet fester Lösungen von Oxiden  $f(\text{O}_2)$  über große Bereiche mit der Zusammensetzung ändern kann. Im zitierten Fall wurde die (Ni,Mg)O-Mischkristallreihe verwendet. Für die Kontrolle von  $f(\text{S}_2)$  in hydrothermalen Sulfidsystemen sei auf die Arbeit von *Barnes*<sup>[108]</sup> verwiesen, für Methoden zu ihrer Bestimmung auf die von *Kulonin*<sup>[109]</sup>.

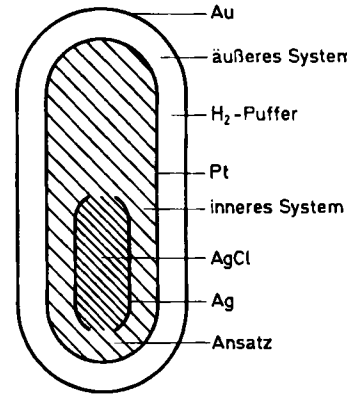


Abb. 19. Kombiniertes Puffersystem zur Festlegung von  $f(\text{O}_2)$  und pH. Der pH-Puffer besteht aus einem Gemisch von Ag und AgCl in einer Silberfolie [135].

## 9. Anwendungen

Obwohl bei den bisherigen Anwendungen außerhalb der Geowissenschaften der Gesichtspunkt der Kristallzüchtung im Vordergrund stand, sind bis heute – ohne Mineralsynthesen – einige hundert Verbindungen solvatothrmal erhalten worden (Tabelle 6). Die folgenden Betrachtungen

Tabelle 6. Übersichten über solvatothrmal erhaltene Verbindungen.

Autor	Jahr	Bemerkungen	Lit.
<i>Christensen</i>	1969	Oxide und Hydroxide; keine Silicate	[6h]
<i>Rooymans</i>	1972	ohne Silicate und Mineralien	[6i]
<i>Wilke</i>	1973	Tab. 2.3.-6.: Silicate Tab. 2.3.-7.: sonstige Verbindungen	[6p]
<i>Demianets, Lobachev</i>	1980	RE-Germanate	[139]
<i>Demianets, Lobachev</i>	1981	keine Silicate, Kristalle mit Kantenlänge $\geq 1$ mm	[6t]

**Chalkogenide.** Die Herstellung wasserfreier Alkalimetallchalkogenide auf ammonothermalen Wege ist in Abschnitt 6.1 zitiert. Hydrothermal werden – um Hydrolyse zu vermeiden – neutrale und saure Lösungen bevorzugt, entweder in Teflon oder (Quarz)glas. Eine besonders einfache und bewährte Versuchsanordnung zeigt Abbildung 20. Sie ist bis 500°C und 1–2 kbar Innendruck geeignet. Beim Füllen der Ampulle wird das Lösungsmittel vor Zugabe der festen Ausgangsstoffe in flüssigem Stickstoff ausgefroren.

manium oder Arsen erforderlich, die im Reaktionsprodukt jedoch nicht nachweisbar sind.

Ein Beispiel für den gegenüber dem chemischen Transportreaktionen nach unten erweiterten Temperaturbereich ist der Transport von CuS und CuSe. Während bei CuS mit einer Zerfalltemperatur von 507°C Transport über die Gasphase mit HBr noch möglich ist<sup>[118a]</sup>, ist dieser wegen des niedrigen Dampfdruckes von CuBr beim CuSe (379°C) nur auf hydrothermale Wege durchzuführen<sup>[118b]</sup>.

**Halogenide.** In größerem Maßstab wurden Fluoride, Fluoridhydroxide und -oxide aus flußsauren Lösungen<sup>[119a]</sup> mit Goldpullen als Reaktionsgefäß hergestellt (Abb. 23). In(OH)F<sub>2</sub> entsteht so aus InF<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O bei 200°C. Eine Variante ist die Umsetzung eines Metalloids mit dem entsprechenden Metall zu Oxidfluoriden.

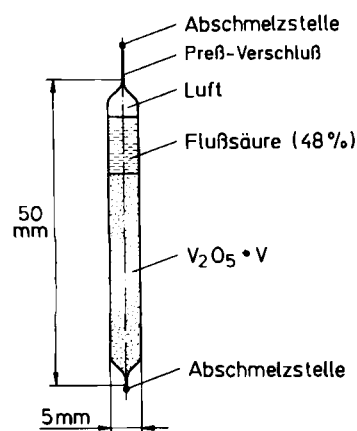
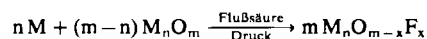


Abb. 23. Goldampulle für die Synthese von Fluoridoxiden [119b].

V<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>F<sub>x</sub> (x ≤ 0.025), VO<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub> (x ≤ 0.2) (500–600°C, 1 kbar)<sup>[119b]</sup> sowie WO<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> (0.17 ≤ x ≤ 0.66) und MoO<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> (0.74 ≤ x ≤ 0.97) mit kubischer ReO<sub>3</sub>-Struktur<sup>[119c]</sup> wurden so erhalten. Einkristalle von blutrotem Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>F<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O wurden bei 250°C und 30 kbar in einer modifizierten Belt-Apparatur in Pt-Tiegeln hergestellt<sup>[36c]</sup>. Cs<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O mit einem Phasenübergang paramagnetisch-antiferromagnetisch bei 2.4 K entsteht bei 200–450°C und 1 kbar in PTFE-ausgekleideten Autoklaven<sup>[120]</sup>.

Polyiodide vom Typ TI<sub>6</sub>I<sub>6</sub>M<sub>2</sub>I<sub>4</sub> (M = Ag, Au, Pb) wurden erstmals hydrothermal in Iodwasserstoffsäure bei 250–330°C erhalten<sup>[121]</sup>. Hexaiodoplatinate(IV) M<sub>2</sub>PtI<sub>6</sub> (M = K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Tl) bilden sich aus PtI<sub>4</sub>, MI und I<sub>2</sub> in wäßrigen Lösungen in Gegenwart von HI bei 160°C in Glasampullen<sup>[122]</sup>. Schließlich wurde eine neue Methode für die Synthese von Osmium(III)-, Ruthenium(III)-, Iridium(III)- und Rhodium(III)-Komplexen mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Propylendiamintetraessigsäure (PDTA) entwickelt: Umsetzung des Metallhalogenids mit EDTA bzw. PDTA in Wasser in einem PTFE-Gefäß und Erhitzen auf 150°C<sup>[123]</sup>.

## 10. Schlußbetrachtung

Die präparativen Möglichkeiten der Hydrothermalsynthese in der Festkörperchemie sind bei weitem nicht ausge-

schöpft, wie die verhältnismäßig großen Erfolge der Ammonothermalsynthese auf diesem Gebiet zeigen, die von Anfang an präparativ ausgerichtet war und bei der die Züchtung großer perfekter Einkristalle keine Rolle spielt. Berücksichtigt man ferner, daß bei nicht zu hohen Anforderungen an Druck und Temperatur der apparative Aufwand sich in Grenzen hält – siehe visuelle Hydrothermalsynthese (Abschnitt 4.2) – und bei vernünftiger Einbeziehung von Eh-pH-Diagrammen und Puffersystemen der Zustand reiner Empirie verlassen werden kann, sollte die Hydrothermalsynthese in der Festkörperchemie eine ähnliche Bedeutung erlangen, wie sie die chemischen Transportreaktionen bereits haben.

Den Kollegen F. Liebau, H. Schäfer und K. Tödheide danke ich für wertvolle Anregungen.

Eingegangen am 15. Januar,  
ergänzte Fassung am 18. Juni 1985 [A 558]

- [1] H. Schäfer: *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1962; *Chemical Transport Reactions*, Academic Press, New York 1964.
- [2] R. Bachmann, H. Kohler, H. Schulz, H. P. Weber, V. Kupcik, M. Wendschuh-Josties, A. Wolf, R. Wulf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1011.
- [3] H. Y. Chen, D. M. Hiller, J. E. Hudson, C. J. A. Westenbroek, *IEEE Trans. Magn.* 20 (1984) 24.
- [4] a) H. Rau, A. Rabenau, *Solid State Commun.* 5 (1967) 331; b) V. A. Nikitenko, V. I. Popolitov, S. G. Stoyukhin, A. Ya. Shapiro, A. N. Lobachev, A. I. Tereshchenko, V. G. Kolotilova, *Sov. Tech. Phys. Lett. Engl. Transl.* 5 (1979) 493.
- [5] R. Kniep, A. Rabenau, *Top. Curr. Chem.* 111 (1983) 145.
- [6] a) R. Roy, O. F. Tuttle, *Phys. Chem. Earth* 1 (1956) 138; b) A. J. Ellis, W. S. Fyfe, *Rev. Pure Appl. Chem.* 7 (1957) 261; c) R. A. Laudise, J. W. Nielsen: *Solid State Phys.* 12 (1961) 149; d) R. A. Laudise, *Prog. Inorg. Chem.* 3 (1962) 1; e) A. A. Ballman, R. A. Laudise in J. J. Gilman (Hrsg.): *The Art and Science of Growing Crystals*, Wiley, New York 1963, S. 231; f) J. W. Moody, R. C. Himes, *Battelle Tech. Rev.* 1965, Nr. 5, 3; g) R. Roy, W. B. White, *J. Cryst. Growth* 3, 4 (1968) 33; h) A. N. Christensen, *Rev. Chim. Miner.* 6 (1969) 1187; i) R. A. Laudise, E. D. Kolb, *Endeavour* 28 (1969) 114; j) A. Rabenau, H. Rau, *Philips Tech. Rundsch.* 30 (1969/70) 53; *Philips Tech. Rev.* 30 (1969) 89; k) R. A. Laudise: *The Growth of Single Crystals*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1970, S. 274; l) C. J. M. Rooyman in P. Hagenmüller (Hrsg.): *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, Academic Press, New York 1972, S. 71; m) V. A. Kuznetsov, A. N. Lobachev, *Sov. Phys. Crystallogr.* 17 (1973) 775; n) R. A. Laudise in P. Hartmann (Hrsg.): *Crystal Growth: An Introduction*, North-Holland, Amsterdam 1973, S. 162; o) L. M. Demianets, A. N. Lobachev in A. N. Lobachev (Hrsg.): *Crystallization Process under Hydrothermal Conditions*, Consultants Bureau, New York 1973, S. 1; p) K. T. Wilke: *Kristallzüchtung*, VEB Deutscher Verlag, Berlin 1973; q) V. P. Butuzov, A. N. Lobachev, *Growth Cryst. USSR* 9 (1975) 11; r) G. Strübel, *Z. Dtsch. Gemmol. Ges.* 24 (1975) 138; s) L. N. Demianets, A. N. Lobachev, *Krist. Tech.* 14 (1979) 509; t) *Curr. Top. Mater. Sci.* 7 (1981) 483; u) A. Rabenau, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 361.
- [7] K. F. E. Schafhäutl, *Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad.* 20 (1845) 557, 561, 569, 593.
- [8] a) R. Bunsen, *Poggendorfs Ann.* 46 (1839) 97; b) *Ann.* 65 (1848) 70.
- [9] H. de Sénarmont, *Ann. Chim. Phys.* [3] 32 (1851) 129.
- [10] M. Daubrée, *Ann. Mines* 12 (1857) 289.
- [11] G. W. Morey, P. Niggli, *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913) 1086; P. Niggli, G. W. Morey, *Z. Anorg. Chem.* 83 (1913) 369.
- [12] E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston, *Am. J. Sci.* 4, 33 (1912) 167.
- [13] H. Rau, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* 2 (1967) 609.
- [14] G. W. Morey, *J. Am. Chem. Soc.* 36 (1914) 215; *Z. Anorg. Chem.* 86 (1914) 305.
- [15] K. von Chrustschoff, *Am. Chem.* 3 (1873) 281.
- [16] O. F. Tuttle, *Geol. Soc. Am. Bull.* 60 (1949) 1727.
- [17] G. Spezia, *Atti Accad. Sci. Torino Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* 40 (1905) 254.
- [18] a) C. S. Hitchcock, *Bull. Inst. Min. Metall.* 364 (1934) 1; b) G. W. Morey, E. Ingerson, *Econ. Geol.* 32 (1937) 607.
- [19] a) E. U. Franck, *Angew. Chem.* 73 (1961) 309; b) *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 41 (1964) 43; c) K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70 (1966) 1022; d) E. U. Franck, *Pure Appl. Chem.* 24 (1970) 13; e) K. Tödheide in F. Franks (Hrsg.): *Water, a Comprehensive Treatise*, Vol. 1.

- Plenum, New York 1972, S. 463; f) E. U. Franck, *Int. Corros. Conf. Ser.* 1973, 109; g) E. Schlegel, *Silikattechnik* 31 (1980) 323, 324; h) E. U. Franck, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 65; i) S. D. Haman, *ibid.* 13/14 (1981) 89; j) K. Tödeheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 1005.
- [20] E. U. Franck in H. Kelm (Hrsg.): *High Pressure Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1978, S. 221.
- [21] H. C. Helgeson, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 133.
- [22] H. P. Eugster, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 461.
- [23] a) G. Strübel, *Z. Dtsch. Gemmol. Ges.* 21 (1972) 58; b) K. B. Krauskopf: *Introduction to Geochemistry*, 2. Aufl., McGraw-Hill, Kogakusha Ltd., Tokyo 1979.
- [24] W. L. Marshall, E. V. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 2313.
- [25] T. M. Seward, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 113.
- [26] a) J. W. Cobble, *Rapp. Tech. Cent. Belge Etude Corros.* 142 (1982) 119; b) I. L. Khodakovskiy in S. Somiya (Hrsg.): *Proc. 1st Int. Symp. Hydrotherm. React.* 1982, Gakujutsu Bunken Fukyu-kai 1983, S. 76.
- [27] a) W. Eitel, *Fortschr. Mineral.* 10 (1925) 157; b) J. Koenigsberger, *ibid.* 11 (1927) 617.
- [28] G. W. Morey, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 279.
- [29] a) G. W. Morey, *J. Eng. Club Philadelphia* 35 (1919) 509; b) G. W. Morey, A. Ingerson, *Am. Mineral.* 22 (1937) 1121.
- [30] a) J. Liebertz, *Chem. Ing. Tech.* 39 (1967) 1294; b) R. Mosebach, *Chem. Ztg.* 79 (1955) 583; c) *Sprechsaal Keram. Glas Email Silik.* 90 (1957) 246, 297, 324; d) W. Jahn, E. Kordes, *Chem. Erde* 16 (1953) 75.
- [31] B. N. Litvin, D. A. Tules in A. N. Lobachev: *Hydrothermal Synthesis of Crystals*, Consultants Bureau, New York 1971, S. 139.
- [32] V. A. Kuznetsov, A. A. Shternberg, *Sov. Phys. Crystallogr.* 12 (1967) 280.
- [33] J. S. Huebner in G. C. Ulmer (Hrsg.): *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*, Springer, Berlin 1971, S. 123.
- [34] a) TEM-Pres Division LECO Corporation, P.O. Box 390, Bellafonte, PA 16823 (USA); b) D. W. Williams, *Am. Mineral.* 53 (1968) 1765.
- [35] a) F. H. Smyth, L. H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 1167; b) R. W. Goranson, *Am. J. Sci.* 22 (1931) 481; c) J. R. Holloway in G. C. Ulmer (Hrsg.): *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*, Springer, New York 1971, S. 217.
- [36] a) J.-J. Capponi, Thèse Université scientifique et médicale, Grenoble 1973; b) J. C. Joubert, J. Chenavas in N. B. Hannay (Hrsg.): *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 5, Plenum, New York 1975, S. 463; c) E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 501 (1983) 131.
- [37] N. Yu. Ikonnikova, A. N. Lobachev, A. R. Vasenin, V. M. Egorov, A. V. Antoshin in A. N. Lobachev (Hrsg.): *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*, Consultants Bureau, New York 1973, S. 241.
- [38] M. Buback, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 345.
- [39] a) J. Nasser in J. J. Lagowski (Hrsg.): *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Vol. 1, Academic Press, New York 1966, S. 213; b) G. W. Morey: *The Properties of Glass*, Reinhold, New York 1954.
- [40] a) E. Schönherr, *J. Cryst. Growth* 57 (1982) 493; b) E. Schönherr, E. Dieguez, *ibid.* 63 (1983) 197.
- [41] a) A. Rabenau, H. Rau, *Inorg. Synth.* 14 (1973) 160; b) A. Rabenau in P. Hartmann (Hrsg.): *Crystal Growth: An Introduction*, North-Holland, Amsterdam 1973, S. 198.
- [42] R. Speed, A. Filice, *Am. Mineral.* 49 (1964) 1114.
- [43] L. R. Holland, *J. Cryst. Growth* 66 (1984) 501.
- [44] a) Parr Instrument Company, Moline, IL 61265 (USA); H. Kürner, Analysentechnik, Herderstraße 2, D-8200 Rosenheim; b) O. Buresch, H. G. von Schnering, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 319 (1984) 418; c) Forschungsinstitut Berghof GmbH, Postfach 1523, D-7400 Tübingen 1.
- [45] V. I. Popolitov, B. N. Litvin in A. N. Lobachev (Hrsg.): *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*, Consultants Bureau, New York 1973, S. 57.
- [46] V. M. Egorov, N. Yu. Ikonnikova, A. N. Lobachev, *J. Cryst. Growth* 36 (1976) 138.
- [47] a) O. Vohler, P.-L. Reiser, R. Martina, D. Overhoff, *Angew. Chem.* 82 (1970) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 414; b) B. Findeisen, *Freiberg. Forschungsh. A687* (1984) 148; c) K. Byrappa, B. N. Litvin, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 703.
- [48] a) F. Ruzsala, E. Kostiner, *J. Cryst. Growth* 26 (1974) 155; b) S. Komarneni, W. P. Freeborn, C. A. Smith, *Am. Mineral.* 64 (1979) 650.
- [49] W. E. Seyfried, Jr., P. C. Gordon, F. W. Dickson, *Am. Mineral.* 64 (1979) 646.
- [50] a) H. Rau, A. Rabenau, *J. Cryst. Growth* 3, 4 (1968) 417; b) A. Rabenau, H. Rau, *Naturwissenschaften* 55 (1968) 336.
- [51] a) V. A. Kuznetsov, *J. Cryst. Growth* 3, 4 (1968) 405; b) in A. N. Lobachev (Hrsg.): *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*, Consultants Bureau, New York 1973, S. 43.
- [52] a) A. Rabenau, *High. Temp. High Pressures* 6 (1974) 601; b) R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 17.
- [53] V. I. Popolitov, A. N. Lobachev, A.-Y. Shapiro, *Rost Krist.* 13 (1980) 223.
- [54] I. G. Ganeev, V. N. Romyantsev, *Sov. Phys. Crystallogr.* 22 (1977) 91.
- [55] V. I. Popolitov, A. N. Lobachev, *Inorg. Mater. USSR* 9 (1973) 949.
- [56] J. Koenig, AFCRC-TR-57-190, Clevite Research Center, Cleveland, OH 1957 (USA).
- [57] A. A. Shternberg, V. A. Kuznetsov, *Sov. Phys. Crystallogr.* 13 (1969) 647.
- [58] R. C. Puttbach, R. R. Monchamp, J. W. Nielsen, *J. Phys. Chem. Solids* 28 Suppl. 1 (1967) 569.
- [59] V. I. Popolitov, A. N. Lobachev, M. N. Tseitlin in A. N. Lobachev (Hrsg.): *Crystal Growth from High-Temperature Aqueous Solutions*, Nauka Press, Moskau 1977, S. 198.
- [60] a) V. I. Popolitov, G. F. Plakhov, *Inorg. Mater. USSR* 19 (1983) 1459; b) *J. Appl. Chem. USSR* 9 (1983) 1809; c) V. I. Popolitov, Y. M. Mininon, A. N. Lobachev, *Inorg. Mater. USSR* 18 (1982) 955.
- [61] a) R. Nacken, *Chem. Ztg.* 74 (1950) 745; b) R. Nacken, I. Franke, *DBP* 913 649 (18. 6. 1954).
- [62] R. A. Laudise, A. A. Ballman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2655.
- [63] R. Roy, S. Theokritoff, *J. Cryst. Growth* 12 (1972) 69.
- [64] E. D. Kolb, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth* 29 (1975) 29.
- [65] a) B. Sawyer, *J. Cryst. Growth* 36 (1976) 345; b) A. Burewicz, S. Zielinski, *Acta Chim. Sci. Hung.* 102 (1979) 333.
- [66] a) H. Saito, I. Yamai, N. Kato, *Yogyo Kyoikashi* 78 (1968) 247; b) T. Oota, H. Saito, I. Yamai, *J. Cryst. Growth* 46 (1979) 331.
- [67] R. Brill, I. Melczynski, *Angew. Chem.* 76 (1964) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 133.
- [68] a) S. Hirano, S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 534; b) M. Yoshimura, S. Somiya, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59 (1980) 246; c) in A. H. Heuer, L. W. Hobbs: *Advances in Ceramics*, Vol. 3, American Ceramic Society, Columbus, OH 1981, S. 455; d) T. Oota, Y. Yamai, H. Saito, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 87 (1979) 512; e) S. Hirano, S. Somiya, *J. Cryst. Growth* 35 (1976) 273; f) S. Hirano, M. G. M. Ismail, S. Somiya, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 1023.
- [69] a) J. Liebertz, *Angew. Chem.* 85 (1973) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 291; b) J. E. Arem: *Man-Made Crystals*, Smithsonian Institution Press, Washington D.C. 1973; c) K. Nassau, J. Nassau in H. C. Feyhardt (Hrsg.): *Crystals, Growth, Properties, and Applications*, Vol. 2, Springer, Berlin 1980, S. 1; d) L. H. Yaverbaum: *Synthetic Gems Production Techniques*, Noyes Data Corporation, Park Ridge 1980.
- [70] K. Nassau, *J. Cryst. Growth* 35 (1976) 211.
- [71] L. R. Rothrock in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, 3. Aufl., Wiley, New York 1980, S. 719.
- [72] a) E. Köster, H. Motz in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 16, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 361; b) R. H. Perry, A. A. Nishimura in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, 3. Aufl., Wiley, New York 1981, S. 732.
- [73] a) G. Anger, H. Knopf, P. Schmidt in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 9, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 603; b) W. H. Hartford in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 6, 3. Aufl., Wiley, New York 1979, S. 82.
- [74] A. R. Corradi, S. J. Address, J. E. French, G. Bottoni, D. Candolfo, A. Cecchetti, F. Masoli, *IEEE Trans. Magn.* 20 (1984) 33.
- [75] L. N. Demianets in C. J. M. Rooymans (Hrsg.): *Crystals, Growth, Properties and Applications*, Vol. 1, Springer, Berlin 1978, S. 97.
- [76] H. Hibst, *Angew. Chem.* 94 (1982) 263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 270.
- [77] a) A. R. Burkin: *The Chemistry of Hydrometallurgical Processes*, Spon, London 1966; b) T. W. Swaddle, *Chem. Can.* 32 (1980) 21.
- [78] R. M. Barrer: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, New York 1982.
- [79] a) T. C. Waddington: *Non-Aqueous Solvent Systems*, Academic Press, London 1965; b) J. J. Lagowski: *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Vol. 1-VB, Academic Press, New York 1966-1972.
- [80] J. B. Hannay, J. Hogarth, *Proc. R. Soc. London* 30 (1880) 178.
- [81] H. S. Booth, R. M. Bidwell, *Chem. Rev.* 44 (1948) 477.
- [82] a) B. Basavalingu, J. A. Tareen, T. R. N. Kutty in S. Somiya: *Proc. 1st Int. Symp. Hydrotherm. React.* 1982, Gakujutsu Bunken Fukyu-Kai, Ookayama, Meguru 1983, S. 738; b) M. N. Viswanathiah, J. A. Tareen, T. R. N. Kutty in S. Somiya: *Proc. 1st Int. Symp. Hydrotherm. React.* 1982, Gakujutsu Bunken Fukyu-Kai, Ookayama, Meguru 1983, S. 747.
- [83] a) J. Jander in G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison (Hrsg.): *Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Vieweg, Braunschweig 1966; b) D. Nicholls: *Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia*, Elsevier, Amsterdam 1979; c) G. W. Fowles, D. Nicholls, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 16 (1962) 19.
- [84] a) R. Juza, H. Jacobs, *Angew. Chem.* 78 (1966) 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 247; b) J. Liebertz, P. Eckerlin, A. Rabenau, J. Tillaack, unveröffentlicht (1962); zitiert nach [61].
- [85] R. Juza, H. Jacobs, H. Gerke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70 (1966) 1103.
- [86] H. Jacobs, D. Schmidt, *Curr. Top. Mater. Sci.* 8 (1982) 381.
- [87] J. F. Balascio, W. B. White, R. Roy, *Mater. Res. Bull.* 2 (1967) 913.
- [88] a) H. Jacobs, B. Harbrecht, *J. Less Common Met.* 85 (1982) 87; b) H. Jacobs, J. Kockelkorn, J. Birkenbeul, *ibid.* 87 (1982) 215; c) H. Jacobs, J. Birkenbeul, J. Kockelkorn, *ibid.* 97 (1984) 205; d) H. Jacobs, J. Kockelkorn, *ibid.* 85 (1982) 97; e) H. Jacobs, J. Birkenbeul, D. Schmitz, *ibid.* 85 (1982) 79; f) B. Harbrecht, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 500

- (1983) 181; g) H. Jacobs, C. Stüve, *J. Less Common Met.* 96 (1984) 323.
- [89] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less Common Met.* 95 (1983) 81.
- [90] a) J. A. Campbell, R. A. Whiteker, *J. Chem. Educ.* 46 (1969) 90; b) L. Sillen, *ibid.* 29 (1952) 600.
- [91] A. K. Covington, R. G. Bates, R. A. Durst, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1467.
- [92] a) P. Delahay, M. Pourbaix, P. van Rysselberghe, *J. Chem. Educ.* 27 (1950) 683; b) H. Lux: *Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse*, 6. Aufl., Bergmann, München 1970.
- [93] M. Pourbaix: *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel*, Meinema, Delft 1945.
- [94] a) R. M. Garrels, C. L. Christ: *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York 1965; b) D. W. Barnum, *J. Chem. Educ.* 59 (1982) 809.
- [95] a) *Computer-Calculated Potential pH Diagrams to 300°C; Report 1983*, EPRINP-3137; b) C. M. Chen, K. Aral, G. J. Theus in [95a], Vol. 1, *Executive Summary, Final Report*; c) in [95a], Vol. 2, *Handbook of Diagrams*; d) C. M. Chen, K. Aral in [95a], Vol. 3, *User's Guide for the Computer Program, POT-pH-TEMP*.
- [96] M. Pourbaix, *Rapp. Tech. Cent. Belge Etude Corros.* 142 (1982) 101.
- [97] A. N. Lobachev, V. I. Popolitov, M. N. Tseitlin, *High Temp. High Pressures* 6 (1974) 687.
- [98] P. B. Barton, Jr., B. J. Skinner in B. L. Barnes (Hrsg.): *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2. Aufl., Wiley, New York 1979.
- [99] N. Yu. Ikornikova in A. N. Lobachev (Hrsg.): *Hydrothermal Synthesis of Crystals*, Consultants Bureau, New York 1971, S. 80.
- [100] O. Glemser, *Angew. Chem.* 73 (1961) 785.
- [101] S. Hirano, Y. Iwai, S. Somiya, S. Saito in K. Zimmerhaus, M. S. Barber (Hrsg.): *High Pressure Sci. Technol. 6th AIRPAPT Conf.* 1977, Plenum, New York 1979, S. 970.
- [102] M. N. Viswanathiah, J. A. K. Tareen, K. V. Krishnamurthy, *J. Cryst. Growth* 49 (1980) 189.
- [103] a) J. B. MacChesney, H. J. Williams, R. C. Sherwood, J. F. Potter, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 596; b) V. I. Popolitov, A. N. Lobachev, *Inorg. Mater. USSR* 8 (1972) 839; c) A. Collomb, J. J. Capponi, M. Gondrand, J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.* 23 (1978) 315; d) M. McKelvy, L. Eyring, *J. Cryst. Growth* 62 (1983) 635; e) A. N. Christensen: *Studier over nogle hydrotermale fremstillede oxider og hydroxider*, Universitet Kemiske Institut, Aarhus 1967; f) V. I. Popolitov, A. N. Lobachev, V. F. Peskin, Yu. M. Mininon, *Ferroelectrics* 21 (1978) 421.
- [104] a) H. P. Eugster, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1760; b) H. P. Eugster, D. R. Wones, *J. Petrol.* 3 (1962) 82; c) H. P. Eugster in D. G. Frazer (Hrsg.): *Thermodynamics in Geology*, Reidel, Dordrecht 1977, S. 183; d) H. L. Barnes, *Phys. Chem. Earth* 13/14 (1981) 321; e) I.-M. Chou, H. P. Eugster, P. Berens, J. H. Weare, *Geochim. Cosmochim. Acta* 42 (1978) 281.
- [105] I.-M. Chou, J. D. Frantz, *Am. J. Sci.* 277 (1977) 1067.
- [106] a) H. R. Shaw, *Science* 139 (1963) 1220; b) in P. H. Abelson (Hrsg.): *Researches in Geochemistry*, Vol. 2, Wiley, New York 1967, S. 521.
- [107] M. Carapezza, *Geochem. Int.* 6 (1969) 819.
- [108] H. L. Barnes in G. C. Ulmer (Hrsg.): *Research Techniques for High Pressures and High Temperatures*, Springer, New York 1971, S. 317.
- [109] G. R. Kulonin in N. Ravmoevii (Hrsg.): *Metody Eksperim. Issled. Gidrottermal*, Novosibirsk 1979, S. 90.
- [110] J. W. Moody, R. C. Himes, *Mater. Res. Bull.* 2 (1969) 763.
- [111] C. C. Torardi, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3281.
- [112] A. Collomb, D. Samaras, J. L. Buevoz, J. P. Levy, J. C. Joubert, *J. Mag. Mag. Mater.* 40 (1983) 75.
- [113] B. N. Litvin, *Inorg. Mater. USSR* 20 (1984) 898.
- [114] J. Fenner, A. Rabenau, G. Trageser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 23 (1980) 329.
- [115] B. Reuter, K. Hardel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70 (1966) 82.
- [116] a) A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein, *J. Less Common Met.* 21 (1970) 395; b) *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 1425.
- [117] R. Kniep, H.-J. Beister, *Angew. Chem.* 97 (1985) 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 393.
- [118] a) A. Rabenau, H. Rau, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* 53 (1967) 155; b) H. Rau, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* 2 (1967) 609.
- [119] a) R. Bougon, J. Ehretsmann, J. Portier, A. Tressaud in P. Hagenmuller (Hrsg.): *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, Academic Press, New York 1972, S. 401; b) M. L. F. Bayard, T. G. Reynolds, M. Vlasse, H. L. McKinzie, R. J. Arnett, A. Wold, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 484; c) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1764.
- [120] N. V. Belov, N. I. Golovastikov, A. N. Ivashchenko, B. Ya. Kotyuzhanskii, O. K. Melnikov, V. I. Filippov, *Sov. Phys. Crystallogr.* 27 (1982) 309.
- [121] a) A. Rabenau, H. Schulz, W. Stoeger, *Naturwissenschaften* 63 (1976) 245; b) A. Rabenau, W. Stoeger, G. Trageser in Sh. Somiya (Hrsg.): *Proc. 1st Int. Symp. Hydrotherm. React.* 1982, Gakujutsu Bunko Fukyu-Kai, Ookayama, Meguro 1983, S. 785.
- [122] G. Thiele, C. Mrozek, D. Kammerer, K. Wittmann, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 905.
- [123] M. Saito, T. Uehiro, Y. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3531.
- [124] V. I. Popolitov, A. N. Lobachev, *Inorg. Mater. USSR* 8 (1972) 1389.
- [125] a) L. C. Lewis, W. L. Fredericks, *J. Cryst. Growth* 7 (1970) 120; b) 60 (1982) 163.
- [126] R. Juza, E. Hillenbrand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 273 (1953) 297.
- [127] V. A. Kuznetsov, E. P. Efremova, A. R. Kotelnikov, *Geokhimiya* 1974, 963.
- [128] A. R. Kotelnikov, V. A. Kuznetsov, A. N. Lobachev, *Inorg. Mater. USSR* 12 (1976) 827.
- [129] D. D. MacDonald, *Corros. Sci.* 16 (1976) 461.
- [130] H. E. Townsend, Jr., *Corros. Sci.* 10 (1970) 343.
- [131] B. G. Pound, D. D. MacDonald, J. W. Tomlinson, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 929.
- [132] R. Grybos, A. Samotus, *J. Less Common Met.* 98 (1984) 131.
- [133] I.-M. Chou, *Am. Mineral.* 63 (1978) 690.
- [134] H. P. Eugster, *24th Int. Geol. Congr.*, Montreal 1972, Sec. 10, S. 3.
- [135] J. D. Frantz, H. P. Eugster, *Am. J. Sci.* 273 (1973) 268.
- [136] I.-M. Chou, H. P. Eugster, *Contrib. Mineral. Petrol.* 56 (1976) 77.
- [137] M. Hallam, H. P. Eugster, *Contrib. Mineral. Petrol.* 57 (1976) 227.
- [138] J. L. Munoz, H. P. Eugster, *Am. Mineral.* 54 (1969) 943.
- [139] L. N. Demianets, A. N. Lobachev, G. A. Emelchenko in H. C. Freyhardt (Hrsg.): *Crystals, Growth, Properties, and Applications*, Vol. 4, Springer, Berlin 1980, S. 101.
- [140] A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein, *J. Less Common Met.* 21 (1970) 395.
- [141] a) J. D. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, H. Wunderlich, *Rev. Chim. Miner.* 11 (1974) 607; b) J. D. Marcoll, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1975.