

In-situ-Verfolgung der Bildung kristalliner Feststoffe

Nicole Pienack und Wolfgang Bensch*

Stichwörter:

Energiedispersiv Röntgenbeugung .

Festkörperchemie .

In-situ-Monitoring .

Kristallisation .

Spektroskopische Methoden



Die Prozesse, die in den frühen Stadien der Bildung kristalliner Feststoffe ablaufen, sind nur wenig verstanden, sodass eine rationale Synthese neuer Feststoffe weitgehend ausgeschlossen ist. Die Untersuchung der strukturbildenden Prozesse ist eine Herausforderung an analytische und theoretische Methoden, da vor und während einer Nukleation sehr kleine Teilchen oder Aggregate unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Größe in komplexen und dynamischen Gleichgewichten untersucht werden müssen. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über die Methoden zur In-situ-Untersuchung der frühen Kristallisierungsstadien von Feststoffen, die helfen können, eine gezieltere Synthese metastabiler Polymorphe, kurzlebiger Intermediate und von Präkursoren mit neuen oder verbesserten Eigenschaften zu erreichen. Beispiele aus aktuellen Forschungsarbeiten sollen die Notwendigkeit und die Potentiale, aber auch die Grenzen der In-situ-Verfolgung von Kristallisierungsprozessen verdeutlichen.

1. Einführung

Das zentrale Anliegen der Chemie ist auch heute noch die Synthese neuer Stoffe. Die Herausforderungen der Zukunft, z.B. in den Bereichen Energieumwandlung (z.B. Thermo-elektrika), Energiespeicherung (Li-Batterien, Wasserstoffspeicherung), Energiegewinnung (Solarenergie, H₂-Produktion aus Wasser) und Energieeffizienz (z.B. LEDs), Daten-aufzeichnung, -verarbeitung und -haltung (z.B. Phasenwechselmaterialien in DVDs), machen die Herstellung bzw. Entwicklung von Materialien notwendig, welche neue und/oder verbesserte Eigenschaften aufweisen. Dementsprechend groß ist das Interesse an der Planbarkeit der Synthesen solcher Stoffe. Insbesondere in der Festkörperchemie spielen die Herstellung neuer Verbindungen und Untersuchungen zu den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen fester Stoffe eine zentrale Rolle. Allerdings ist die Vorhersage der Syntheseprodukte – wenn überhaupt – nur eingeschränkt möglich. Obwohl kristalline Feststoffe eine der wichtigsten Stoffgruppen für die Materialentwicklung sind, ist ein tieferes Verständnis für die Herstellung solcher Materialien kaum entwickelt. Aufgrund ausgeprägter kooperativer Phänomene besteht gerade bei den kristallinen Festkörpern eine enge Struktur-Eigenschafts-Beziehung, d.h. die Kristallstruktur und natürlich die chemische Zusammensetzung eines Festkörpers haben einen entscheidenden Einfluss auf dessen physikalische und chemische Eigenschaften. Solche Eigenschaften „entstehen“ mit dem Aufbau der Kristallstruktur, sodass wegen des direkten Zusammenhangs zwischen Eigenschaftsspektrum und Kristallstruktur die präparative Zugänglichkeit der möglichen existenzfähigen, aber auch metastabilen kristallinen Phasen verschiedener Elementkombinationen eine entscheidende Rolle in der Entwicklung neuer Materialien mit interessanten Eigenschaften spielt.

Allerdings fehlen bisher die notwendigen atomistischen Kenntnisse der bei der „Geburtsstunde“ kristalliner Festkörper ablaufenden strukturbildenden Prozesse, d.h. Präor-

Aus dem Inhalt

1. Einführung	2063
2. Ausgewählte In-situ-Methoden	2065
3. Ausgewählte Beispiele von In-situ-Experimenten	2072
4. Zusammenfassung und Ausblick	2078

ganisation im homogenen Medium, Entmischung, Aggregation und Keimbildung gefolgt vom Kristallwachstum. Ohne diese Kenntnisse ist es sehr schwierig, gezielt neue stabile oder metastabile kristalline Phasen zu präparieren. Die grundlegenden Zusammenhänge sind zwar bekannt, aber eine Lenkung dieser Vorgänge ist (noch) nicht möglich.

Um die Problematik der Untersuchung der Bildung fester kristalliner Stoffe unter realen Bedingungen zu beleuchten, soll die Bildung eines kristallinen Feststoffs aus Lösungen detaillierter betrachtet werden: Nach Erreichen der Übersättigung, was einem Zustand mit hoher freier Energie des Systems entspricht, kann diese Energie durch die Bildung einer festen Phase des gelösten Stoffs erniedrigt werden. Mit der Bildung der festen Phase wird das chemische Potential (Volumenpotential) des Systems verringert, was die treibende Kraft der Keimbildung darstellt. In diesem Stadium werden Agglomerate bestehend aus nur etwa 100 Atomen gebildet, die im Gleichgewicht mit der Lösung stehen. Die Bildung der festen Phase bedeutet aber auch die Ausbildung einer Oberfläche, wofür die Oberflächenenergie aufgebracht werden muss. Verkürzt dargestellt ergibt sich das gesamte chemische Potential des Systems in diesem Zustand als Summe des Volumen- (Energieerniedrigung) und des Oberflächenpotentials (Energieerhöhung). Wird die Änderung dieser Potentiale gegen den Keimradius aufgetragen, ergibt sich bei einem bestimmten Wert für den Radius (kritischer Keimradius r_c) ein Maximum des Gesamtpotentials. Bei der Nukleation werden nur diejenigen Keime überleben, deren Radius größer als r_c ist, während Keime mit $r < r_c$ aufgelöst werden. Im Reaktionsfortschritt wachsen diese überkritischen Keime durch Aufnahme weiterer Spezies aus der Lösung und erreichen letztlich die Größe makroskopischer Kristalle. Anschließend können weitere Prozesse wie Ostwald-Reifung oder Rekristallisation in stabilere Phasen gemäß der Ostwald'schen Stufenregel eintreten. Eine detaillierte Diskus-

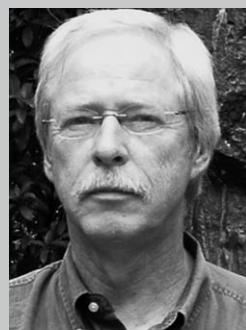
[*] Dr. N. Pienack, Prof. Dr. W. Bensch
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Institut für Anorganische Chemie
Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 880-1520
E-Mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

sion der Nukleations-Kristallisations-Theorie würde den Rahmen des Aufsatzes überschreiten; hier sei auf einen kürzlich erschienenen Übersichtsartikel verwiesen.^[1]

Die essentiellen Probleme der experimentellen Untersuchung der Nukleation eines festen Stoffes aus Lösung in realen Systemen sind offensichtlich: Die Größe der unterkritischen Keime liegt im Nanometerbereich oder gar darunter, die Lebenszeit ist sehr kurz, und die Keime können sich frei im Reaktionsvolumen bewegen, was die Chance, diese im experimentell zugänglichen Volumenausschnitt zu erfassen, deutlich verringert. Zusätzlich bewegt sich die Feststoff-Lösungsmittel-Grenzfläche mit sehr hoher Geschwindigkeit. Einen möglichen Ansatz, die fundamentalen Schritte der Kristallbildung detailliert zu erfassen, bieten kolloidale Modellsysteme. Kolloide, monodisperse Teilchen mit Partikelgrößen im Bereich zwischen 100 nm und einigen μm können als „Atome“ betrachtet werden und sind aufgrund ihrer Größe mit geringem experimentellem Aufwand mit z.B. optischer Mikroskopie untersuchbar, da der Abstand zwischen den „Atomen“ im Bereich des sichtbaren Lichts liegt. Die in kolloidalen Partikelsystemen ablaufenden Einzelprozesse sind langsam, unterschiedliche Wechselwirkungstypen, mit Ausnahme kovalenter Anteile, lassen sich relativ einfach einstellen und die Systeme sind theoretisch gut simulierbar.^[2,3] Die mit diesen Idealsystemen erhaltenen Ergebnisse sind jedoch auf reale Systeme nur bedingt übertragbar.

Die Synthese thermodynamisch stabiler Festkörper ist zwar nicht immer einfach, meistens sind die auftretenden Probleme aber überwindbar. Deutlich schwieriger ist die gezielte Synthese metastabiler kristalliner Festkörper. Um bei vorgegebener chemischer Zusammensetzung eine bestimmte Kristallstruktur zu „erzwingen“, muss eine Kontrolle über die ersten Schritte der Strukturbildung möglich sein. Eine Beeinflussung der Synthesen in Richtung auf ein bestimmtes lokales Minimum der freien Enthalpie ist nach wie vor eine große Herausforderung. In den letzten Jahren ist in verschiedenen theoretischen Arbeiten gezeigt worden, dass der Phasenraum der existenzfähigen kristallinen Verbindungen überraschend groß ist, jedoch konnte bislang nur ein kleiner Teil davon tatsächlich hergestellt werden.^[4]

Abseits vom thermodynamischen Gleichgewicht können möglicherweise Verbindungen über geeignete kinetisch kontrollierte Synthesewege herstellbar sein. Solche thermodynamisch metastabilen Festkörper können nur unter Nichtgleichgewichtsbedingungen erhalten werden, z.B. durch eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur, kürzere Reaktions-



Wolfgang Bensch studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Nach der Promotion 1983 war er Postdoktorand in Zürich und arbeitete anschließend drei Jahre bei der Firma Siemens. 1993 habilitierte er in Frankfurt a.M. (Johann-Wolfgang-Goethe Universität) und hat seit 1997 den Lehrstuhl für Festkörperchemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel inne.

zeiten oder Abschreckexperimente. Geeignete Synthesemethoden für solche metastabilen Feststoffe sind Reaktionen unter solvothermalen Bedingungen, heterogene Keimbildung, Synthesen auf Dünnfilmbasis, Desolvatationen oder auch topotaktische/epitaktische Reaktionen im Volumen, Deposition der Reaktanten bei sehr tiefen Temperaturen gefolgt von langsamem Aufwärmen, Metathesereaktionen, gezielter thermischer Abbau, rasche Ausdehnung überkritischer Lösungen (RESS), mechanochemische Methoden (Tribochemie, high-energy ball milling), das Erreichen extremer Übersättigung durch Zugabe eines Antilösungsmittels oder das Ausnutzen unterschiedlicher Keimbildungsbarrieren. Das große Potential dieser Methoden wird immer wieder eindrucksvoll unter Beweis gestellt.

Trotz der Vielfalt der verfügbaren Synthesemethoden ist es für den präparativ arbeitenden Chemiker oft nicht möglich zu entscheiden, welcher Ansatz zur Herstellung der gewünschten Feststoffe zum Ziel führt und welche Parameter wie geändert werden müssen, um eine Synthese zu optimieren und dadurch gezielt neue kristalline Verbindungen herzustellen. Energetische Überlegungen und theoretische Rechnungen für eine bestimmte Verbindung können zwar zu einem Ausschluss nicht geeigneter Präparationsbedingungen führen, die präparativen Arbeiten dadurch aber keinesfalls ersetzt werden.

In-situ-Methoden sind nun eine geeignete Möglichkeit, das fehlende Verständnis der unter den Reaktionsbedingungen ablaufenden Mechanismen sukzessive zu erarbeiten. Mit diesen analytischen Methoden können wichtige Fragen wie die der Polymorphie, der Umwandlung von Verbindungen sowie des Auftretens kurzlebiger, kristalliner Intermediate und/oder Präkursoren während chemischer Reaktionen aufgeklärt werden. Diese In-situ-Untersuchungen dürfen jedoch nicht auf den Feststoff selbst beschränkt sein, sondern es müssen auch die wichtigsten Parameter der Mutterphase (Lösung, amorpher Feststoff usw.) mit geeigneten Methoden erfasst werden.

Kristalline Intermediate sind oft metastabil und können deshalb andere Eigenschaften aufweisen als die (thermodynamisch) stabilen Produkte. Die möglicherweise interessanten Eigenschaften noch unbekannter, aber existenzfähiger Polymorphe können zurzeit nicht genutzt werden, da die strukturbildenden Prozesse nicht verstanden sind. Höchstwahrscheinlich sind die so genannten „verschwundenen“ Polymorphe, über die in der Literatur berichtet wurde, genau auf die nur eingeschränkte Planbarkeit der Synthesen zu-



Nicole Pienack studierte Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, wo sie 2008 über die solvothermale Synthese von modifizierten, übergangsmetallhaltigen Thiosannaten promovierte. Seit kurzer Zeit ist sie wissenschaftliche Angestellte am dortigen Institut für Anorganische Chemie.

rückzuführen.^[5] Nachdem zunächst eine metastabile Modifikation einer Verbindung hergestellt werden konnte, tritt eine zweite, stabilere Modifikation auf, die zufällig entstanden sein kann. Als Folge des Auftretens der stabileren Modifikation kann die metastabile Form nicht wieder hergestellt werden, oder sie wandelt sich innerhalb kurzer Zeit in die stabile Form um. Ein sehr prominentes Beispiel hierfür ist der Wirkstoff Ritonavir in einem wichtigen AIDS-Medikament (Handelsname Norvir von Abbott Laboratories).

Was nun die Art von In-situ-Experimenten betrifft, so sind vor allem diejenigen besonders vorteilhaft, mit denen Reaktionen unter realen Bedingungen ohne Störung der chemischen Reaktion verfolgt werden können. Erwähnt werden muss allerdings, dass verschiedene In-situ-Experimente nur an Großforschungseinrichtungen durchgeführt werden können, worauf in Abschnitt 2 noch näher eingegangen wird. Natürlich können In-situ-Experimente auch mit Laborgeräten durchgeführt werden, wenn die experimentellen Randbedingungen und die Fragestellungen dies erlauben. Im Prinzip können chemische Reaktionen auch mit Abschreck-Experimenten („Quenching“) als Alternative zu In-situ-Experimenten untersucht werden. Bei diesen Ex-situ-Untersuchungen besteht jedoch die Gefahr, dass der wahre Reaktionszustand nicht abgefangen bzw. nicht „eingefroren“ und somit nicht erfasst wird.

Bevor Reaktionen mit In-situ-Methoden untersucht werden sollen, muss zunächst immer überlegt werden, welche Informationen gewonnen werden sollen, mit welcher Methode diese zugänglich sind und welche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, um eine bestimmte Methode einzusetzen zu können. So wird die Wahl des analytischen Instrumentariums z.B. davon abhängen, ob allein die atomare, lokale oder langreichweitige Information ausreichend ist oder ob mehrere dieser Informationen parallel notwendig sind. Weitere wichtige Fragen, die im Vorfeld geklärt werden müssen, sind z.B. ob die entsprechende Methode atomspezifisch sein soll und welche Zeit- und/oder Ortsauflösung erreicht werden muss. Zusätzlich muss auch immer der experimentelle und auch stoffliche Aufwand (Menge an Substanz) abgeklärt werden. Sollen z.B. solvothermale Reaktionen oder Synthesen mit Alkalimetallen mit In-situ-Methoden untersucht werden, sind spezielle Probenkammern/Reaktionszellen notwendig. Solche In-situ-Zellen müssen meistens erst konstruiert, den experimentellen Bedingungen wie z.B. hohen Temperaturen, aggressiven Medien, hohen Drücken usw. angepasst und oft iterativ optimiert werden. Dabei muss bedacht werden, dass eine „Universal“-Reaktionszelle nicht realisierbar ist, da eine einzelne Zelle nicht auf die unterschiedlichsten Fragestellungen und experimentellen Randbedingungen zugeschnitten werden kann. Allerdings können In-situ-Zellen oftmals flexibel ausgelegt werden. So können beispielsweise mit der in unserem Arbeitskreis entwickelten Apparatur Reaktionen unter Normal- als auch unter Solvothermalbedingungen und auch Interkalationsreaktionen mit In-situ-EDXRD am DESY (Deutsches Elektronensynchrotron) untersucht werden.^[6–8]

Da eine vollständige Beschreibung aller Aspekte von In-situ-Untersuchungen den Rahmen dieses Aufsatzes bei weitem übersteigen würde, mussten wir uns auf ausgewählte

Aspekte fokussieren. Wir werden daher Ex-situ-Experimente, bei denen Reaktionen abgebrochen oder nach einer bestimmten Reaktionszeit Proben für Untersuchungen entnommen wurden, nicht berücksichtigen. Auch werden Nanopartikel, von denen eine großenabhängige Polymorphie bekannt ist, nicht weiter diskutiert. Außerdem beschränken wir uns auf diejenigen analytischen Techniken und Untersuchungen, die sich mit der In-situ-Untersuchung der Bildung kristalliner Feststoffe befassen. Uns ist bewusst, dass viele interessante In-situ-Experimente an Feststoffkatalysatoren, Biomolekülen, Polymeren, Makromolekülen, mesoporösen Materialien, Pharmazeutika usw. durchgeführt wurden. Bei diesen Experimenten stand jedoch die Frage nach den Bildungsmechanismen kristalliner Feststoffe meist nicht im Vordergrund, sodass deren Ergebnisse hier nicht berücksichtigt werden und nur auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen wird.^[9]

Der Aufsatz ist so aufgebaut, dass zunächst ein Überblick über die wichtigsten In-situ-Methoden gegeben wird, bevor anschließend an ausgewählten Beispielen die Möglichkeiten der Methoden exemplarisch diskutiert werden. Dabei beschränken wir uns auf die im Bereich der Untersuchung der Bildung von Festkörpern noch nicht breit etablierten Methoden, und es werden auch nur die grundlegenden Prinzipien der Methoden erörtert. Für eine vertiefende Einführung in deren theoretische Grundlagen wird auf die angegebene Literatur verwiesen. Bei den gängigen Methoden wie IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie setzen wir die theoretischen Kenntnisse voraus und beschränken uns auf ausgewählte Beispiele, welche Beiträge diese analytischen Methoden beim Monitoring der Bildung fester Stoffe liefern können.

2. Ausgewählte In-situ-Methoden

Zur In-situ-Verfolgung der Bildung kristalliner Feststoffe stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, von denen sich insbesondere die Streumethoden unter Einsatz von Röntgenstrahlung oder Neutronen als sehr erfolgreich erwiesen haben. Aber auch andere Techniken wie IR- oder Raman-Spektroskopie ermöglichen tiefe Einblicke in die unter realen Synthesebedingungen ablaufenden Reaktionen. In vielen Fällen kann eine Methode allein jedoch nicht die gewünschten Informationen liefern, sodass eine Kombination unterschiedlicher analytischer Methoden eingesetzt werden muss. In Tabelle 1 sind einige Methoden aufgeführt, die in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden, bevor in Abschnitt 3 an einigen ausgewählten Beispielen deren Leistungsfähigkeit, aber auch deren Einschränkungen diskutiert werden.

2.1. In-situ-Streumethoden

Erst Anfang der 90er Jahre wurde das große Potential der In-situ-(Röntgen-)Beugungstechniken erkannt und in größerem Umfang eingesetzt.^[10] Dabei standen überwiegend Materialklassen wie Feststoffkatalysatoren und/oder mikro- und mesoporöse Materialien im Fokus des Interesses.^[11] Beson-

Tabelle 1: Übersicht über geeignete in-situ-Methoden.

Methoden
Streumethoden:
Energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD)
Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)
Kleinwinkelstreuung
mit Röntgenstrahlung (SAXS)
mit Neutronenstrahlung (SANS)
Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)
Neutronenbeugung (ND)
Spektroskopische Methoden:
Schwingungsspektroskopie
Infrarot-Spektroskopie (IR)
Raman-Spektroskopie
Massenspektrometrie (MS):
Elektrospray-Ionisations-MS (ESI-MS)
Weitere Methoden:
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
NMR-Spektroskopie (NMR)

ders leistungsfähig ist die Kombination sich ergänzender Methoden wie z.B. der energiedispersiven Röntgenbeugung (energy dispersive X-ray diffraction, EDXRD) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy, XAS).^[7,12] Die Methoden der In-situ-Kleinwinkelstreuung (small-angle scattering, SAS) sind besonders in der Polymerchemie, den Materialwissenschaften und der Kolloidchemie etabliert.^[9d,13]

2.1.1. Energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD)

Beugungsexperimente wie die energiedispersiven Röntgenbeugung eignen sich gut zur In-situ-Untersuchung der Bildung kristalliner oder teilkristalliner Feststoffe. Bei chemischen Reaktionen können auftretende kristalline Zwischenprodukte, Intermediate und Präkursoren detektiert sowie gegebenenfalls identifiziert und deren Entwicklung während des Reaktionsfortschritts verfolgt werden. Besonders elegant ist, dass der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Reaktionsverlauf und die Produktbildung gezielt untersucht werden kann,^[11a] ohne dass die Synthese wiederholt werden muss. So können während des Aufheizens und/oder Abkühlens eines Reaktionsgemisches Spektren gemessen werden, die z.B. Informationen über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Edukte in Lösungsmitteln liefern. Um eine hohe Zeitauflösung und ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen, werden EDXRD-Experimente meistens mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Aus dem einfallenden weißen Synchrotronpektrum wird ein bestimmter Energiebereich ausgewählt, sodass bei einer polykristallinen Probe mit statistischer Orientierung der Kristalle immer eine Wellenlänge bzw. Photonenenergie für Bragg-Beugung vorhanden ist. Parallel zu den Beugungsreflexen können die durch den Primärstrahl erzeugten Röntgenfluoreszenzen der vorhandenen Elemente detektiert werden, welche zusätzliche Informationen über den Reaktionsverlauf liefern können. Neben der simultanen Erfassung vieler Bragg-Reflexe besteht der wesentliche Vorteil der Synchrotronstrahlung in der guten Zeitauflösung, die durch die hohe

Intensität ermöglicht wird. Während beim Einsatz einer La-bborröntgenquelle oftmals mehrere Stunden Messzeit pro Diffraktogramm benötigt werden, können diese mit Synchrotronstrahlung in wenigen Minuten und unter bestimmten Bedingungen sogar in wenigen Sekunden aufgenommen werden. Außerdem hat Synchrotronstrahlung eine so hohe Intensität, dass z.B. die Wände von Reaktionsgefäßen wie die von Edelstahlautoklaven durchstrahlt und daher Untersuchungen beispielsweise unter Druck durchgeführt werden können, die unter Standardlaborbedingungen nicht realisierbar sind. Ein Nachteil von In-situ-EDXRD ist die recht geringe Auflösung der Spektren, was besonders bei kristallinen Verbindungen mit nahe beieinander liegenden Reflexen problematisch sein kann. Trotzdem können unter Beachtung der Randbedingungen recht detaillierte Einblicke in den Reaktionsablauf und die Kristallisationskinetik gewonnen werden. Aus der Auftragung der Änderung des Reaktionsfortschritts gegen die Reaktionszeit kann der so genannte Avrami-Exponent ermittelt werden, der Rückschlüsse auf den dominierenden Kristallisationsmechanismus erlaubt.

Aufgrund der technologisch-industriellen Relevanz ist die Bildung von Zeolithen und zeolithähnlichen Feststoffen seit 1992 besonders oft mit In-situ-Röntgenbeugung untersucht worden, wie beispielsweise die Bildung von Sodalit,^[10b] Zeolith-A,^[10b,14] Co²⁺/Zn²⁺-ausgetauschtem Zeolith-A,^[15] die hydrothermale Umwandlung von Zeolithen^[16] und die Kristallisation von Gallo-, Alumino- und Zinkphosphaten.^[11a,c,14a,b,17] Darüber hinaus sind hydrothermale Synthesen von z.B. Thio- oder Selenometallaten^[7,18] und anderen Verbindungen^[8a-c,19] untersucht worden. Diese Technik eignet sich aber auch zur Verfolgung von Interkalationsreaktionen, Ionenaustauschreaktionen mit unterschiedlichen Wirtsgittern^[20] und anderen Reaktionen;^[12c,21] siehe auch Übersichtsartikel in Lit. [22].

2.1.2. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) und der Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy oder near edge absorption fine structure, NEXAFS) kann die lokale Umgebung von Atomen in einem Abstand bis zu 1 nm untersucht werden. Mit der Bereitstellung der Synchrotronstrahlung und des theoretischen Rüstzeugs für die Analyse der Spektren in den 80er Jahren gelang der Kantenspektroskopie der Durchbruch.^[23]

Das Prinzip der EXAFS-Spektroskopie beruht auf der Absorption von Röntgenstrahlen durch kernnahe Elektronen eines Elements (Absorberatom), wobei dessen Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Energie registriert wird. Da diese Methode elementspezifisch ist, kann die lokale Umgebung selbst benachbarter Elemente im Periodensystem oft gut unterschieden werden. Wird die Probe mit Röntgenstrahlen durchstimmbarer Energie bestrahlt, so wird ein Elektron aus der Atomhülle des Absorberatoms bei einer bestimmten Energie, der Schwellenenergie, entfernt und gelangt in das Kontinuum, wodurch der Absorptionskoeffizient sprunghaft ansteigt. Die Schwellenenergie hängt vom chemischen Zustand des Absorberatoms ab, sodass bei Refe-

renzierung auf den elementaren Zustand die formale Oxidationsstufe und die Kovalenz der Bindung zu den Nachbarn ermittelt werden kann. Das emittierte Photoelektron kann als Welle aufgefasst werden und wird an Nachbaratomen gestreut (Abbildung 1). Die ausgehende Photoelektronenwelle des Absorberatoms interferiert mit den rückgestreuten Photoelektronenwellen benachbarter Atome, wodurch eine Modulation des Absorptionskoeffizienten verursacht wird. Diese Modulation tritt in Form von Oszillationen oberhalb der Absorptionskante auf, wobei konstruktive und destruktive Interferenzen als Maxima und Minima erscheinen. In diesen Modulationen sind die Art, die Anzahl und der Abstand der Nachbaratome verborgen.^[23]

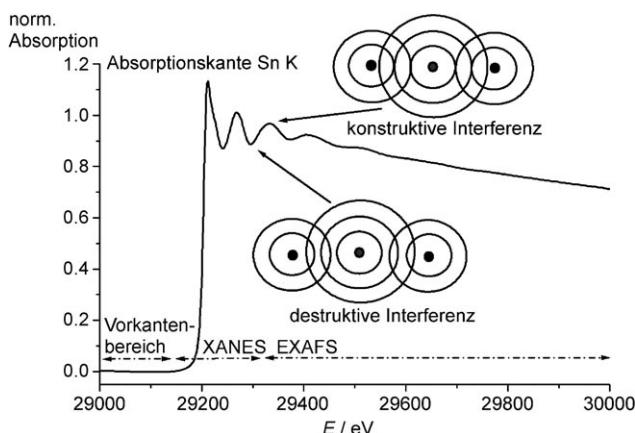


Abbildung 1. Röntgenabsorptionsspektrum einer Thiotannatlösung, aufgenommen am Messplatz X1, Hasylab, DESY, an der Sn-K-Kante (29.2 keV) in Transmission. Dargestellt sind die konstruktive und destruktive Interferenz (ausgehend vom Absorberatom (grau) in der Mitte der Schemata) sowie die unterschiedlichen Regionen (Vorkantenzbereich, XANES und EXAFS).

Der EXAFS-Bereich eines Spektrums liegt etwa 50 bis 1000 eV oberhalb der Absorptionskante des entsprechenden Absorberatoms, während XANES den energetischen Bereich von der Absorptionskante bis zur EXAFS-Region überstreicht (Nahkantenzbereich) (Abbildung 1). In diesem Bereich ist die Photonenenergie noch nicht groß genug, um das Elektron direkt in das Kontinuum zu befördern, sodass das Photoelektron in unbesetzte Zustände (bound states) oder energetisch niedrig liegende leere Zustände nahe dem Kontinuum angeregt werden kann.

Da das Photoelektron an den Nachbaratomen mehrfach gestreut wird, ist eine exakte quantenmechanische Beschreibung schwierig,^[23f] und die XANES-Region wird oft als Fingerprintbereich genutzt. Durch Vergleich mit Spektren bekannter Verbindungen kann auf die Art und die Zahl der Nachbarn geschlossen werden. In der EXAFS-Region ist die kinetische Energie des emittierten Elektrons groß, sodass es nur Einfachstreuung erfährt, was die theoretische Beschreibung deutlich vereinfacht. Oftmals werden im Vorkantenzbereich ausgeprägte Strukturen beobachtet, die auf intensive dipolerlaubte Übergänge des Photoelektrons zurückzuführen

sind. Diese Signaturen lassen oft direkt einen Rückschluss auf die geometrische Umgebung um das Absorberatom zu, da solche Übergänge nur bei nicht zentrosymmetrischen Koordinationsumgebungen dipolerlaubt sind. Das Spektrum eines Absorberatoms in tetraedrischer Umgebung kann daher einen sehr intensiven Vorkantenpeak aufweisen, während eine solche Signatur bei oktaedrischer Umgebung oft nicht zu beobachten ist. Aus den gemessenen Spektren können die Informationen jedoch nicht direkt abgelesen werden, sondern müssen nach Aufbereitung der Rohdaten basierend auf der EXAFS-Gleichung, welche einen Zusammenhang zwischen den Strukturparametern und den Modulationsfrequenzen herstellt, extrahiert werden. Obwohl die Röntgenabsorptionsspektroskopie elementspezifisch ist, wird nur ein Mittelwert über die AbsorPTIONEN aller Atome des gleichen Elements erhalten. Insbesondere bei Atomen mit unterschiedlichen lokalen Umgebungen kann die Struktur nur sehr schwer ohne ein geeignetes Strukturmodell aufgeklärt werden. In-situ-EXAFS-Experimente werden daher sehr oft in Kombination mit komplementären Methoden wie Röntgenbeugung, Kleinwinkelstreuung usw. durchgeführt (siehe Abschnitt 3).

EXAFS- und XANES-Experimente können an kristallinen, amorphen, flüssigen und sogar gasförmigen Proben durchgeführt werden. Da die Nahordnung um ein Atom erfasst wird, sind diese Methoden besonders gut zur Untersuchung der frühen Stadien der Keimbildung, d.h. lange vor der Bildung des kristallinen Festkörpers, geeignet. Bei diesen sub-kritischen Keimen ist die wesentliche Strukturinformation meistens auf die direkten Nachbaratome des Absorbers beschränkt. Daher können beispielsweise die lokalen Änderungen während einer chemischen Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit oder Temperatur verfolgt werden. Ohne spezielle Instrumentierung ist die EXAFS-Spektroskopie jedoch eine relativ langsame Methode, und selbst im so genannten Quick-EXAFS-Modus dauert die Akkumulation eines guten Spektrums je nach Probe und Probenumgebung einige Sekunden; nur mit energiedispersiver EXAFS werden einige Hundert Millisekunden erreicht.^[24] Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass ultraschnelle EXAFS-Untersuchungen im Pikosekundenbereich bzw. XANES-Experimente im Femtosekundenregime mit sehr aufwändigen Instrumentierungen durchführbar sind, welche jedoch überwiegend bei so genannten Pump-Probe-Experimenten für die Untersuchung dynamischer Phänomene eingesetzt werden.^[25] Darüber hinaus stellen die meisten Synchrotronquellen nur einen bestimmten Energiebereich zur Verfügung, sodass je nach Fragestellung In-situ-XAS-Experimente an unterschiedlichen Quellen durchgeführt werden müssen. Bei der Planung eines derartigen Experiments muss auch besonders auf die Probenumgebung geachtet werden, da lange Strahlwege durch das zu untersuchende Reaktionsgemisch vor allem bei Verwendung von weicher Röntgenstrahlung zu ausgeprägten Absorptionen führen. Das daraus resultierende Spektrum weist ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis auf, was die Auswertung erschweren bzw. unmöglich machen kann.

2.1.3. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) und anormale Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) wird bei der Analyse nanoskaliger Strukturen eingesetzt, um die Größe und Form von Teilchen sowie deren Wechselwirkung zu bestimmen. Im Unterschied zur klassischen Röntgenbeugung, bei der die Streuung der Röntgenstrahlen an Netzebenen stattfindet (Bragg'sche Beugungsbedingung), wird bei SAXS die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Objekten unterschiedlicher Formen im Größenbereich von 1 bis > 100 nm untersucht.^[26] Hierzu wird die Probe mit monochromatischen Röntgenphotonen bestrahlt, was aufgrund elastischer Wechselwirkungen mit den Elektronen der Probe zur Bildung von Sekundärwellen führt, die sich zu einer Gesamtstrukturamplitude aufaddieren. Die dabei erhaltene Streukurve wird typischerweise bei nur sehr kleinen Winkeln gemessen. Die Sekundärwellen haben die gleiche Frequenz, können aber unterschiedliche Phasen aufgrund unterschiedlicher Weglängen aufweisen (Abbildung 2). Im einfachsten

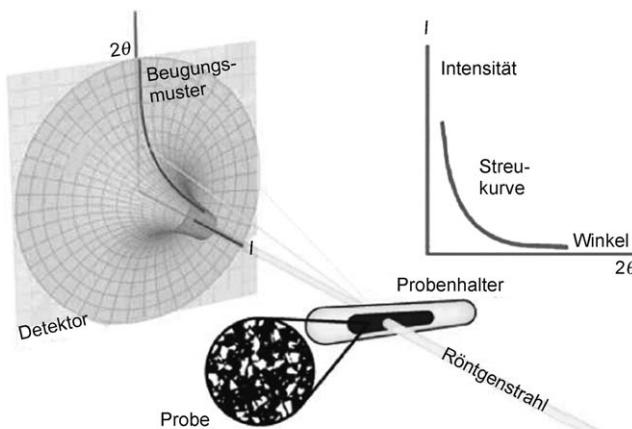


Abbildung 2. Prinzip der Röntgenkleinwinkelstreuung.^[27]

Fall sind isotrope sphärische Partikel ohne langreichweite Ordnung homogen in einer Matrix verteilt, wobei die Matrix als homogenes Medium mit einer eigenen Elektronendichte angesehen werden kann. Diese Situation entspricht kugelartigen Teilchen in einer Lösung oder Inhomogenitäten in einem Feststoff.

In SAXS-Streukurven werden verschiedene Regionen in der Intensitäts- vs. Streuvektorkurve unterschieden (Abbildung 3). Direkt nach dem Rückstrebereich folgt die Guinier-Region mit Teilchengrößen $qR \ll 1$ (q ist der Streuvektor, R = Teilchengröße). Oberhalb dieses Bereichs folgt die Streukurve einem Potenzgesetz (Porod-Region), wobei der Exponent Rückschlüsse auf die Form des Teilchens zulässt.

Die Auswertung der SAXS-Streukurven erlaubt die Bestimmung der Größe, Gestalt/Orientierung und Oberfläche von Teilchen (Abbildung 4) und ist damit prinzipiell für das In-situ-Monitoring der Bildung von Feststoffen in den Frühstadien sehr gut geeignet. Da SAXS-Experimente mit monochromatischer Strahlung durchgeführt werden, kann über

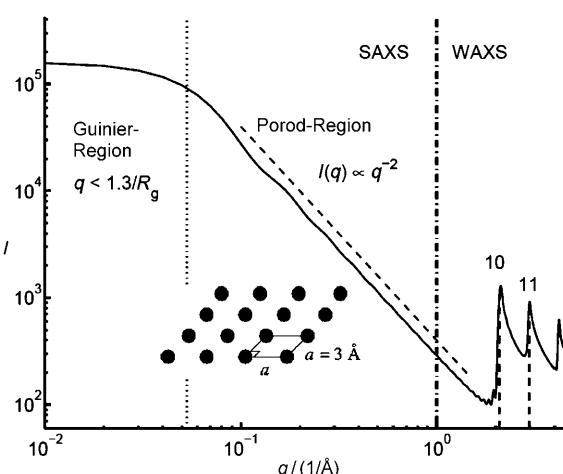


Abbildung 3. Die verschiedenen Regionen der Intensitäts- vs. Streukurve in einem SAXS-Experiment.^[28]

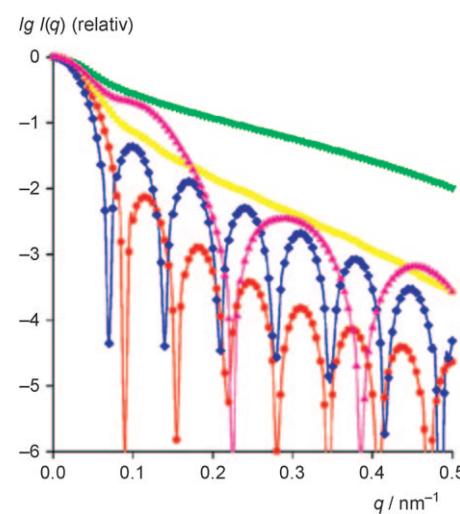


Abbildung 4. Simulierte SAXS-Streukurven für unterschiedliche Teilchenformen. ● rot: Kugeln; ▼ grün: Stäbe; ■ gelb: flache Scheiben; ◆ blau: Hohlkugeln; ▲ violett: Hanteln.^[29] Wiedergabe nach Lit. [29] mit Genehmigung von IOP Publishing.

die streuenden Teilchen jedoch keine Aussage über deren Zusammensetzung bzw. den Aufbau getroffen werden, d.h., bei komplexeren Systemen ist eine Zuordnung der Streubeträge einzelner Komponenten nicht möglich. Solche Situationen liegen z.B. bei Kern-Schale-Teilchen oder nanoskopischen Ausscheidungen in Legierungen vor.

Um eine solche Zuordnung zu einzelnen chemischen Elementen zu erreichen, müssen die Einzelbeiträge der verschiedenen Komponenten zur Gesamtstreukurve aufgetrennt werden, was durch Ausnutzen der abnormalen Dispersion gelingt (anormale Kleinwinkelröntgenstreuung, ASAXS) (siehe z.B. Lit. [30]). Der Atomformfaktor eines Elements ist deutlich unterschiedlich nahe einer Absorptionskante, was sich besonders bei schweren Elementen ausnutzen lässt. In einem so genannten Kontrastexperiment werden SAXS-Kurven nahe einer Absorptionskante und weit von dieser Kante entfernt gemessen. Diese Kurven werden anschließend

subtrahiert, sodass eine separierte Streukurve für das Element erhalten wird, an dessen Absorptionskante gemessen wurde (Kontrastseparation). Bei einem Zweikomponentensystem müssen mindestens drei Streukurven gemessen werden, um eine sichere Interpretation zu erreichen. Die Zahl der ASAXS-Messplätze ist jedoch beschränkt (etwa ein Dutzend weltweit) und der apparative Aufwand ist außerordentlich groß, da eine sehr hohe Stabilität der Wellenlänge notwendig ist. Neben den Untersuchungen an Nanoteilchen werden besonders Polymere, Gele, Flüssigkristalle, Mikroemulsionen, Katalysatoren, Biomoleküle usw. mit SAXS oder ASAXS untersucht.^[13b-d, 19a-e] Das in den letzten Jahren außerordentlich gewachsene Interesse an nanoskopischen Teilchen hat zu einer rasanten Entwicklung bei der Instrumentierung und der Entwicklung geeigneter Messzellen für In-situ-Kleinwinkelstreuexperimenten geführt.^[31]

Mit Laborröntgenquellen kann keine gute Zeitauflösung erreicht werden, und sicher interpretierbare SAXS-Messungen erfordern Messzeiten z.T. im Stundenbereich. Mit gut fokussierter Synchrotronstrahlung (Durchmesser einige 10 µm) lässt sich die Messzeit erheblich verkürzen, und akzeptable Streukurven können im Minutenbereich und bei Kombination mit speziellen Apparaturen wie Stopped-Flow- oder Jet-Stream-Zellen im Mikrosekundenbereich aufgenommen werden. Die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung erlaubt auch Untersuchungen von Reaktionen in extremen Probenumgebungen, z.B. unter Hydrothermal- oder Hochtemperaturbedingungen.

Die mit SAXS/ASAXS-Untersuchungen gewonnenen Informationen über die Teilchenbildung reichen natürlich als Charakterisierung oftmals nicht aus und erfordern die Kombination mit anderen Methoden. Sollen beispielsweise parallel Informationen über die kristalline Struktur eines Materials gewonnen werden, so bieten sich simultane Untersuchungen im höheren Winkelbereich mit WAXS an, eine Methode, die mit der konventionellen Röntgenbeugung vergleichbar ist. Durch Kombination von SAXS, ASAXS und WAXS kann daher die strukturelle Organisation eines Materials parallel auf unterschiedlichen Längenskalen untersucht werden. Mit temperaturaufgelösten In-situ-SAXS-Experimenten wurden beispielsweise die Bildung von Al-Zr-Si-Keramiken^[32] oder die hydrothermale Kristallisation eines Tonminerals^[33] verfolgt. Die Kristallisation von Silicalit-1 (reines ZSM-5) bei Variation verschiedener Syntheseparameter wurde besonders intensiv mit In-situ-SAXS studiert.^[34]

2.1.4. Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS), Neutronenbeugung (ND)

Der große Vorteil bei der Verwendung von Neutronen im Vergleich zu Röntgenstrahlen besteht darin, dass Neutronen von den meisten Elementen weit weniger absorbiert werden. Diese Eigenschaft erlaubt daher die In-situ-Untersuchung von Materialien in speziellen Probenumgebungen wie Autoklaven, Kryostaten oder Druckzellen.^[19a] Da der Streuprozess an den Atomkernen stattfindet, können darüber hinaus leichte Elemente wie Wasserstoff detektiert werden. Zusätzlich unterscheidet sich die Streukraft benachbarter Elemente sowie von Isotopen wie beispielsweise von Wasserstoff und

Deuterium erheblich, sodass z.B. durch Deuterierung wasserstoffhaltiger Stoffe ein erheblicher Kontrastunterschied erzeugt werden kann. Der hohe inkohärente Streuuntergrund wasserstoffhaltiger Verbindungen kann genutzt werden, um den Verlust von Wasserstoff während einer Reaktion zu verfolgen. Da Neutronen nur wenig kollimiert werden können, muss das untersuchte Probenvolumen relativ groß sein. Im Vergleich zur Intensität von Röntgenstrahlung ist der Neutronenfluss selbst an den besten Quellen sehr gering, sodass Neutronenbeugung für schnelle Prozesse und Reaktionen nicht geeignet ist. In-situ-Neutronenbeugung wurde z.B. zur Untersuchung von Fest-fest-Umwandlungen, Dehydratisationsreaktionen, Zersetzung, Phasenübergängen, Interkalkationsreaktionen,^[35] der hydrothermalen Bildung von Zeolithen und Schichtsilicaten,^[36] der temperaturabhängigen Kristallisation von ZrO₂ aus Zr-Hydroxiden^[37] und der druckabhängigen Bildung von Metallhydriden verwendet.^[38] Analog zu SAXS werden mit der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) Partikel im Größenbereich von etwa 1 bis 100 nm untersucht. Der Vorteil von SANS im Vergleich zu SAXS besteht darin, dass durch Deuterierung der Intensitätskontrast zwischen Partikeln und Lösung signifikant erhöht und somit die chemische Zusammensetzung der Teilchen bestimmt werden kann. Mit dieser Kontrastmethode wurden beispielsweise Alterungs- und Kristallisationsprozesse bei der Synthese von ZSM-5 und Silicalit untersucht.^[39]

2.2. In-situ-Spektroskopie

Neben den Streumethoden bietet sich eine Reihe anderer Techniken wie In-situ-IR-, In-situ-ATR-IR- (ATR = abgeschwächte Totalreflexion) und In-situ-Raman-Spektroskopie an,^[40] um mechanistische Informationen über die Bildung kristalliner Festkörper zu erhalten und die ablaufenden Prozesse besser zu verstehen. Um ein tiefergehendes Verständnis des Ablaufs der Kristallisation von Feststoffen aus Lösungen zu erreichen, sind die Kenntnisse der in der Lösung vorhandenen Spezies und deren Konzentration von fundamentaler Bedeutung. Erst mit diesen Ergebnissen lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem gebildeten kristallinen Feststoff und den auf molekularer Ebene vorhandenen Bildungseinheiten aufzeigen.

Einige ausgewählte spektroskopische Methoden sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Schwingungsspektroskopische Methoden sind besonders gut geeignet, um Reaktionen organischer Feststoffe oder die Umwandlung von organischen Polymorphen zu verfolgen und entsprechende Spezies in Lösungen zu identifizieren, da diese empfindlich auf kleine Kraftfeldänderungen infolge von Strukturänderungen ansprechen. Ohne spezielle Instrumentierungen sind die IR-, ATR-IR- und Raman-Spektroskopie jedoch relativ langsame Methoden und eher für Untersuchungen im Minutenbereich geeignet. Die besondere Stärke der ATR-IR-Spektroskopie liegt in der Bestimmung der Konzentration gelöster Spezies, was für die Bildung kristalliner Feststoffe aus Lösungen von besonderer Bedeutung ist. Mit Raman-Mikroskopen gekoppelt an CCD-Kameras oder besonderem Zellendesign können jedoch in wenigen Sekunden gute Raman-Spektren

mit örtlicher Auflösung im μm^2 -Bereich aufgenommen werden. Mit konfokaler Raman-Spektroskopie können darüber hinaus Reaktionen dünner Filme mit einer Tiefenauflösung von wenigen μm verfolgt werden. Wenn die Zeitauflösung keine große Rolle spielt, erlaubt die Raman-Mikroskopie die Untersuchung geringster Substanzmengen (Nanogrammbereich). Im nahen Infrarotbereich sind Raman- im Vergleich zu IR-Spektren deutlich weniger kompliziert und die Raman-Banden erheblich besser aufgelöst, was eine Quantifizierung der vorhandenen Spezies signifikant erleichtert. Zusätzlich ist die Raman-Streuung in wässriger Lösung gering, während IR-Strahlung durch OH-Gruppen massiv absorbiert wird. Ein ernsthaftes Problem der Raman-Spektroskopie ist die unerwünschte Fluoreszenz, welche die Raman-Signale erheblich stören bzw. sogar überdecken kann. Generell gilt, dass die Intensität der Fluoreszenz mit zunehmender Anregungswellenlänge geringer wird. Andererseits ist die Signalintensität umgekehrt proportional zu λ^4 , sodass bei kurzen Wellenlängen wenig intensive Banden erhalten werden. Bei Untersuchungen in Lösung kann dies bei schlechterer Löslichkeit eines Feststoffs zu verrauschten Spektren führen, die nur einen geringen Informationsgehalt aufweisen. Neben geringfügigen strukturellen Änderungen oder Verzerrungen können unterschiedliche Hydratations- oder Protonierungszustände, Änderungen in der Ladungs- und Defektverteilung, Oberflächenveränderungen, ungeordnete Baueinheiten und kurzreichweitige Ordnung/Unordnung detektiert werden, was mit z.B. Röntgenbeugung nicht möglich ist. Diese Performance der Raman-Spektroskopie wird umfassend in der pharmazeutischen Industrie für die In-situ-In-line-Kontrolle^[41] z.B. für die quantitative Analyse, Bestimmung der Konzentration aktiver Wirkstoffe,^[42] des amorphen Anteils,^[43] der quantitativen Bestimmung des Anteils verschiedener Polymorphe und deren Umwandlung in Abhängigkeit von der Zeit genutzt.^[44] In Kombination mit In-situ-Röntgenbeugung an einer Synchrotronquelle konnten beispielsweise unterschiedliche Feststofftransformationen unter nicht ambienten Bedingungen mit recht guter zeitlicher Auflösung untersucht werden.^[45]

Bisher wurde jedoch nur über wenige Untersuchungen mit In-situ-Raman-Spektroskopie an nicht pharmazeutisch relevanten Stoffen berichtet. Einige Ausnahmen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Mit einer speziellen Zelle wurde z.B. die Bildung von Zeolith X unter hydrothermalen Bedingungen mit In-situ-UV-Raman-Spektroskopie mit einer Zeitauflösung im Minutenbereich verfolgt.^[46] Die Ergebnisse einer In-situ-Raman-Studie der Kristallisation von MeAPO-34 belegen, dass komplexe Wechselwirkungen zwischen dem Metallkation und der Konformation des organischen Strukturdirektors entscheidend sind, während bei der Bildung von ALPO-5 nur die Konformation des „Templats“ relevant ist.^[47] Bei der temperaturaufgelösten In-situ-Raman-Untersuchung der Kristallisation von $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ aus einem Präkursorglas wird zunächst die Bildung der hochsymmetrischen α -Phase und bei höheren Temperaturen die der niedersymmetrischen β -Phase beobachtet. Die Kristallisation der α -Modifikation erfolgt durch homogene Nukleation und dreidimensional diffusionslimitiertes Wachstum, während für die β -Phase heterogene Nukleation gefunden wird.^[48] Einen detaillierten Einblick

in die Kristallisation eines $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ta}_3\text{O}_{12}$ -Films konnte ebenfalls mit temperaturaufgelöster In-situ-Raman-Spektroskopie erhalten werden.^[49]

Die IR-Spektroskopie kann aufgrund der starken Absorptionen durch Lösungsmittel bei der Verfolgung der Kristallisation nur mit sehr dünnen Küvetten durchgeführt werden. Einen Ausweg aus diesem Dilemma bietet die ATR-IR-Spektroskopie, bei der die IR-Strahlung durch einen IR-durchlässigen Kristall mit großem Brechungsindex geführt wird, sodass die Strahlung im Kristall mehrmals in Totalreflexion verläuft. Der Kristall (z.B. Diamant) und die zu untersuchende Probe sind in direktem optischem Kontakt (Abbildung 5). Ein geringer Anteil der IR-Strahlung tritt aus

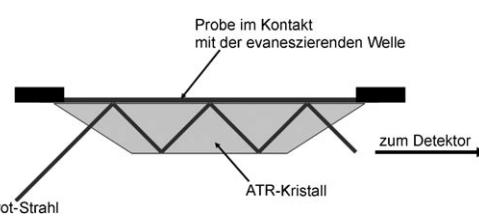


Abbildung 5. Funktionsweise der ATR-IR-Spektroskopie (nach einer Vorlage aus Lit. [50]).

dem ATR-Kristall (evaneszierende Welle) bis zu einer gewissen Tiefe ($0.5\text{--}5 \mu\text{m}$) in die Probe ein. Je häufiger der IR-Strahl im ATR-Kristall reflektiert wird, desto häufiger wird eine Information von der zu untersuchenden Probe erhalten und damit das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert sowie die Messzeit deutlich verkürzt.

Das Haupteinsatzgebiet der In-situ-ATR-FT-IR-Spektroskopie liegt im Bereich pharmazeutischer Wirkstoffe, z.B. zur Untersuchung der Löslichkeit polymorpher Modifikationen (zeit- und temperaturaufgelöst) und von Übersättigungsphänomenen.^[51] Allerdings ist die Zeit- und Ortsauflösung nicht besonders hoch, sodass schnelle Kristallisationen nicht verfolgt werden können. Zu erwähnen ist, dass aufgrund des Größenquantisierungseffekts – Änderung der Bandlücke – die Änderung der Größe von Teilchen mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden kann.

2.3. In-situ-Massenspektrometrie

Für analytische Anwendungen der Massenspektrometrie stehen unterschiedliche Messprinzipien zur Verfügung, die besonders auf dem Gebiet der Ionisation und des Nachweises intakter Makro- und Biomoleküle weit fortgeschritten sind.^[52] Allerdings wurde die Massenspektrometrie erst durch die direkte Ankopplung von Röhren- oder so genannten Batchreaktoren an die Spektrometer zu einer echten In-situ-Methode. Mit diesem technischen Setup wurden z.B. die zeitlichen und temperaturabhängigen Veränderungen von Oligomeren in Silicatlösungen vor der Kristallisation von z.B. Zeolithen wie ZSM-5, ZSM-11, Silicalit-1, Silicalit-2 und Gehaltigen Zeolithen verfolgt und identifiziert.^[53,54]

2.4. In-situ-(Transmissions-)Elektronenmikroskopie

Sollen Reaktionen mit atomarer Auflösung untersucht werden, so stellt die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine geeignete Methode dar.^[55] Damit können im Prinzip lokale Informationen an reagierenden Grenzflächen von Feststoffen erhalten werden. In Kombination mit weiteren Methoden wie der Nanoelementanalytik (EDX), der Energiefilterung (EFTEM), der Elektronenverlustspektroskopie (EELS, ELNES) und Ordnungszahlkontrastierung, der Feinbereichsbeugung (selected area electron diffraction, SAED), der Tomographie usw. können die Reaktionsfront sowie die Änderung des chemischen Zustandes der Reaktanten mit atomarer Auflösung verfolgt werden. Daher ist TEM/HRTEM eine attraktive Methode, um die Frühstadien der Keimbildung zu untersuchen. Allerdings können TEM/HRTEM-Experimente nur im Ultrahochvakuum durchgeführt werden, was die möglichen untersuchbaren Reaktionssysteme erheblich einschränkt. Zusätzlich müssen die Proben stabil gegenüber dem intensiven Elektronenstrahl sein, und bei In-situ-Heizexperimenten muss eine hohe Ortsstabilität des Probenortes gewährleistet sein. Da selbst hoch beschleunigte Elektronen nur sehr dünne Proben (einige 100 nm) durchdringen können, ist eine aufwendige Probenpräparation notwendig. Es ist daher nicht überraschend, dass bisher nur über wenige reale In-situ-TEM/HRTEM-Experimente berichtet wurde.^[56] So konnte beispielsweise bei der Kristallisation von LiFePO₄ aus dem amorphen Zustand zunächst die Bildung eines transienten kristallinen Intermediats identifiziert werden, das anschließend über mehrere Phasenübergänge unter Bildung intermediärer metastabiler kristalliner Phasen in die geordnete Struktur von LiFePO₄ übergeht.^[56e]

2.5. In-situ-NMR-Spektroskopie^[40b, 57]

Die Entwicklung von Probenbehältern für Untersuchungen bei hohen Temperaturen oder unter hydrothermalen Bedingungen, die Etablierung neuer Techniken wie Magic Angle Spinning (MAS) und Kreuzpolarisations-MAS (CP-MAS) sowie neuer Pulstechniken hat die NMR-Spektroskopie mittlerweile zu einer leistungsfähigen analytischen Methode für In-situ-Untersuchungen gemacht. Mit NMR-Spektroskopie wird die lokale Umgebung einzelner Atome sowie ihre Änderung während der Kristallisation untersucht.^[57b] Um eine akzeptable Zeitauflösung zu erreichen, müssen geeignete NMR-Kerne mit guter Empfindlichkeit in der zu untersuchenden Probe vorhanden sein, aber selbst dann werden immer noch einige Minuten für die Aufnahme eines Spektrums benötigt. Verbindungen, die geeignete NMR-Kerne enthalten, sind beispielsweise Zeolithe und viele zeolithartige Materialien wie Alumino-, Gallo- oder Silicoaluminophosphate (ALPO, GAPO, SAPO). Deren Kristallisation aus Gelen ist darüber hinaus relativ langsam, sodass die Spezies in Lösung und ihre strukturelle Änderung während der Kristallisation mit In-situ-NMR-Spektroskopie verfolgt werden können. Beispiele für solche Experimente sind die Untersuchung der Kristallisation von SAPO-34,^[58] von Zeo-

lith A,^[59] von ALPO-4,^[60] von ULM und MIL^[61] und von borhaltigem ZSM-5.^[62] Da in Lösung jedoch meist verschiedene Spezies im Gleichgewicht vorliegen, müssen für deren eindeutige Identifizierung oft theoretische Rechnungen flankierend durchgeführt werden. Mit der CP-MAS-NMR-Spektroskopie kann zusätzlich zwischen den Spezies in Lösung und des in der Lösung vorhandenen Feststoffs unterschieden werden. Mit dieser Methode konnte z. B. erstmals die Umwandlung von metastabilem α -Glycin in die stabile γ -Form in Lösung verfolgt werden.^[63]

2.6. Methodenkombinationen

Jede einzelne der in diesem Abschnitt vorgestellten Methoden erfasst die Bildung fester Stoffe mit unterschiedlichen Längen-, Zeit-, Orts-, Element- und Konzentrationsauflösungen. Besonders wichtig ist, dass diese Informationen nicht nur über den kristallinen Feststoff gesammelt und ausgewertet werden, sondern dass auch die Mutterphasen wie Lösungen oder amorphe Vorläuferphasen in adäquater Weise untersucht und charakterisiert werden. Es ist daher offensichtlich, dass eine einzelne Methode immer nur einen Stein in einem Mosaik liefern kann und dass daher nur eine Kombination verschiedener In-situ-Methoden weitreichende Aussagen über den Ablauf der Bildung eines Feststoffs erlauben. Es ist daher nicht überraschend, dass In-situ-Methoden oftmals kombiniert werden, um zu einem umfassenden Bild zu gelangen (siehe z. B. Lit. [19a, 64]). Zusätzlich müssen begleitende Ex-situ-Charakterisierungen durchgeführt werden, da sichergestellt werden muss, dass die Bildung des Zielprodukts untersucht wurde. Besonders aussagekräftig werden die Interpretationen der mit In-situ-Methoden erhaltenen Ergebnisse, wenn diese durch theoretische Modellierung, Simulation und Rechnungen auf unterschiedlichen Niveaus unterstützt werden. Auf diesen Gebieten sind in den letzten Jahren signifikante Fortschritte erzielt worden. Bei den theoretischen Arbeiten muss zwischen der Strukturvorhersage für die Syntheseplanung (mögliche Zielstrukturen), den Ansätzen zur rechnerischen Strukturbestimmung und der Untersuchung der Mechanismen expliziter Keimbildungsvorgänge unterschieden werden. Auf dem Gebiet der Syntheseplanung konnten durch die globale Energieoptimierung mögliche Strukturkandidaten identifiziert werden,^[4b] und die Bestimmung, die Vorhersage und das Verständnis von Strukturen kristalliner Feststoffe gelingt durch die Erkundung der Energiedlandschaft chemischer Systeme.^[4c, 65] Die Leistungsfähigkeit dieses Konzeptes ist in einer Reihe von Veröffentlichungen eindrücklich dokumentiert.^[66] In den letzten Jahren sind weitere theoretische Arbeiten zur Syntheseplanung erschienen, in denen z. B. Hochdruckphasen durch eine systematische Erkundung der Energiedlandschaft mittels Ab-initio-Verfahren identifiziert wurden.^[67] Neue kristalline Verbindungen mit bisher nicht bekannten Strukturen können durch Simulation der Verknüpfung sekundärer Baueinheiten vorhergesagt werden.^[68] Weitere theoretische Arbeiten befassen sich mit der Vorhersage polymorpher kristalliner Feststoffe, atomistischen Mechanismen der Phasenseparation einfacher Modellsysteme, der Kristallstruktur-

vorhersage,^[69] der molekulardynamischen (MD) Simulation von Nukleationsgeschwindigkeiten^[70] oder der MD-Simulation aktiver Prozesse,^[71] siehe auch Lit. [72]. Eine umfassende Darstellung der unterschiedlichen theoretischen Verfahren und Ansätze der Simulation der Nukleationsmechanismen kristalliner Feststoffe wird im parallel erscheinenden Aufsatz von Anwar und Zahn präsentiert.^[73]

3. Ausgewählte Beispiele von In-situ-Experimenten

In diesem Abschnitt soll anhand einiger ausgewählter Beispiele die Leistungsfähigkeit von In-situ-Untersuchungen demonstriert werden, um einen Eindruck zu vermitteln, welche Probleme bearbeitet werden können und wie dabei vorgegangen werden kann.

3.1. Untersuchung der Bildung kristalliner Feststoffe aus Lösung

Viele technologisch wichtige Feststoffe (Zeolithe und deren Analoga) werden unter solvo- oder hydrothermalen Bedingungen hergestellt. Daneben können auch viele andere Festkörper wie Chalkogenidometallate,^[6,7,19g,74] Polyoxometallate^[75] und Oxide^[76] unter diesen Bedingungen synthetisiert werden. Bei solvothermalen Synthesen handelt es sich um heterogene Reaktionen, in denen viele Parameter, z.B. Temperatur, Zeit, Solvens, pH-Wert und Konzentration, die Produktbildung in bislang unverstandener Weise beeinflussen.^[77] In den meisten Fällen sind die Produkte daher durch Zufall und nicht durch Planung erhalten worden. Um jedoch zu einem detaillierteren Verständnis derartiger Reaktionen im Hinblick auf eine mehr rationale Synthese zu gelangen, bieten sich In-situ-Untersuchungen, beispielsweise mit zeit-aufgelöster, energiedispersiver Röntgenbeugung an. Diese erlaubt die Untersuchung solcher Reaktionen unter realen Bedingungen. Für die Evaluation der Kristallisationskinetik müssen oft hunderte, manchmal sogar einige tausend Diffraktogramme quantitativ ausgewertet werden. Wichtig ist auch, dass alle Experimente wiederholt werden, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu belegen.^[10b,11b,20b,c,36,78]

3.1.1. Kristallisation von Thiometallaten

Derartige Untersuchungen wurden beispielsweise von uns an Thioantimonaten der Zusammensetzung $Mn_2Sb_2S_5 \cdot L$ ($L = \text{Amin}$) durchgeführt, welche phasenrein und in hohen Ausbeuten durch Umsetzung der Elemente Mn, Sb und S in wässrigen Aminlösungen bei $T=100\text{--}180^\circ\text{C}$ hergestellt werden können. Als Amine können z.B. Methylamin (MA), 1,3-Diaminopropan (DAP), *N*-Methyldiaminopropan (MDAP) und Diethylentriamin (DIEN) eingesetzt werden. Daher eignen sich die Verbindungen sehr gut für die Untersuchung des Einflusses der Amine auf die Bildungsmechanismen und die Kristallisationskinetik. Bei Verwendung von $L = \text{DAP}$ hängt die Zeit, die vergeht, bis die ersten Reflexe im Spektrum auftreten (Induktionszeit), sehr stark von der Reaktionstemperatur ab. Wird die Synthesetemperatur auf $<105^\circ\text{C}$ erniedrigt, wird zuerst ein kristalliner Präcursor und

anschließend ein kristallines Intermediat beobachtet. Zwischen dem Intermediat und der Zielverbindung besteht ein enger Zusammenhang, da die Intensität der Reflexe des Intermediats abnimmt, sobald die des Produkts auftauchen. Über die exakte Natur des Zusammenhangs kann mit diesen Untersuchungen nur spekuliert werden. Das Intermediat konnte mit Abschreckexperimenten nicht isoliert werden. Über analoge Beobachtungen, dass metastabile Zwischenprodukte oder Intermediate nicht abfangbar sind, wurde von anderen Autoren berichtet.^[11a,12a] Bei der Verwendung von $L = \text{MDAP}$ ist das Produktwachstum schneller als mit DAP und mit $L = \text{DIEN}$ am schnellsten. Allerdings setzt die Kristallisation erst sehr spät ein (lange Inkubationszeit). Anders als mit DAP wurden bei Verwendung von MDAP keine kristallinen Intermediate oder Präkursoren beobachtet. Völlig anders verläuft die Produktbildung mit $L = \text{DIEN}$. Zu Beginn der Reaktion wird ein kristalliner Präcursor gebildet, der durch Abschreckexperimente isoliert werden konnte. Die chemische Analyse hat ergeben, dass nur die Elemente Mn und S und das Amin vorhanden sind. Dieser Präcursor ist nach einigen Minuten wieder verschwunden. Kurz darauf kristallisiert das erste, kurzlebige Intermediat, gefolgt von einem zweiten, etwas langlebigeren Intermediat, und schließlich beginnt das Produkt $Mn_2Sb_2S_5 \cdot \text{DIEN}$ auszukristallisieren.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass zu Beginn der Reaktion verschiedene konsekutive und/oder parallele Mechanismen ablaufen, die maßgeblich vom Amin beeinflusst werden. Bei Synthesen mit $L = \text{MDAP}$ ist bei niedrigeren Temperaturen die Keimbildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, und mit steigender Temperatur wird ein Übergang zu diffusionskontrollierten Prozessen beobachtet. Die Bildung von $Mn_2Sb_2S_5 \cdot \text{DIEN}$ verläuft nach einer längeren Induktionszeit diffusionskontrolliert. In kompetitiven Synthesen unter Verwendung von Amingemischen konnte als Produkt jeweils $Mn_2Sb_2S_5 \cdot \text{DIEN}$ identifiziert werden, d.h., diese Verbindung ist thermodynamisch stabiler als die anderen beiden. Bei solvothermalen Reaktionen von kristallinem $Mn_2Sb_2S_5 \cdot \text{DAP}$ und $Mn_2Sb_2S_5 \cdot \text{MDAP}$ als Startverbindungen mit DIEN werden diese vollständig in die Verbindung mit DIEN überführt. Vermutlich verläuft die Umwandlung unter partieller Auflösung der Ausgangsverbindungen gefolgt von unmittelbarer Kristallisation von $Mn_2Sb_2S_5 \cdot \text{DIEN}$.

Die Untersuchungen belegen, dass die Kristallisation nahezu isostruktureller Verbindungen nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen kann und das eingesetzte Amin den Mechanismus der Produktbildung bestimmt. Da mit In-situ-EDXRD nur die kristallinen Phasen detektiert werden, fehlen die Informationen über die in den Lösungen vorhandenen Spezies und die Zusammensetzung bzw. Struktur(en) der kritischen Keime. Diese Informationen könnten jedoch mit ergänzenden Methoden wie EXAFS und/oder SAXS erhalten werden.

3.1.2. Verfolgung der Bildung zeotyper Zinkphosphate

Die Strukturen von Zeolithen und zeolithartigen Materialien werden durch die Synthesebedingungen und durch die

Anwesenheit von Strukturdirektoren wie Aminen oder organischen Ammoniumsalzen bestimmt. Durch die Integration von Heteroelementen wie Zn und die Substitution der Silicat- durch Phosphatspezies können neue offene Netzwerkstrukturen generiert werden, die im Vergleich zu den reinen Si- bzw. Si/Al-haltigen Materialien andere Eigenschaften aufweisen. Über die Bildungsmechanismen dieser phosphathaltigen zeotypen Materialien ist bislang nur wenig bekannt. Die Komplexität der hydrothermalen Bildung eines zeotypen Zinkphosphates konnte mit In-situ-EDXRD-Untersuchungen nachgewiesen werden.^[11b] Die Experimente wurden mit Piperazinphosphat (PIP-P) und Zinkoxid in salzsaurer Lösung durchgeführt. Nach Auflösung der Edukte wird bei Zimmertemperatur ein bekanntes Zinkphosphat **I** mit Kettenstruktur identifiziert. Bei etwa 163°C treten zusätzlich die Reflexe einer zweiten, nicht bekannten Phase **II** auf. Die Reflexe der Phasen **I** und **II** und von nicht aufgelöstem ZnO werden wenige Minuten nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 180°C kontinuierlich durch die Produkt-Reflexe zweier bekannter Zinkphosphate **III** und **IV** ersetzt. Wird die Konzentration von PIP-P erhöht, wird zuerst **I** gebildet, welches innerhalb sehr kurzer Zeit verschwindet, und ein anderes Zinkphosphat **V** kristallisiert aus. Eine detaillierte Analyse der Ergebnisse legt nahe, dass die Transformation von **I** in **V** ein solvensvermittelter Prozess und nicht eine Fest-fest-Umwandlung ist.

3.1.3. Metastabile Modifikationen von NaNbO_3

In Aktuatoren, Relaxoren, piezo- oder pyroelektrischen Bauteilen werden oft oxidische Verbindungen mit Perowskit-Struktur verwendet. Dotierte NaNbO_3 -Varianten sind aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaften als bleifreie Alternativen zu Bleizircontitanaten (PZT) von besonderem Interesse.^[79] Die Verbindung NaNbO_3 ist polymorph und kristallisiert in verschiedenen vom Perowskit ableitbaren Strukturen.

Vor kurzer Zeit gelang die Herstellung von NaNbO_3 in der metastabilen Ilmenit-Modifikation unter hydrothermalen Bedingungen (240°C, Nb_2O_5 (**1**), 1M NaOH, 3 h). Mit In-situ-EDXRD-Untersuchungen bei zwei unterschiedlichen NaOH-Konzentrationen konnte ein detailliertes Bild des Reaktionsweges zum Produkt erhalten werden. Bei Verwendung von 1.5M NaOH wird nach 1 h ausschließlich NaNbO_3 gebildet, das in der Perowskit-Struktur (**P**) kristallisiert (Abbildung 6). Während der Reaktion wird zunächst $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**2**) und anschließend $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**3**) gebildet. Ähnliche Phasen konnten auch bei Abschreckexperimenten isoliert und identifiziert werden.^[80] Bei der Verwendung von 1M NaOH wird nach 3 h Reaktionszeit ausschließlich die Ilmenit-Modifikation isoliert. Auch unter diesen Bedingungen wird zunächst $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**2**) und anschließend $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**3**) gebildet. Anders als bei der Reaktion mit höheren NaOH-Konzentrationen wird jedoch noch ein drittes, unbekanntes kristallines Intermediate (**4**) beobachtet, bevor NaNbO_3 in der Ilmenit-Modifikation (**I**) gebildet wird.^[19j]

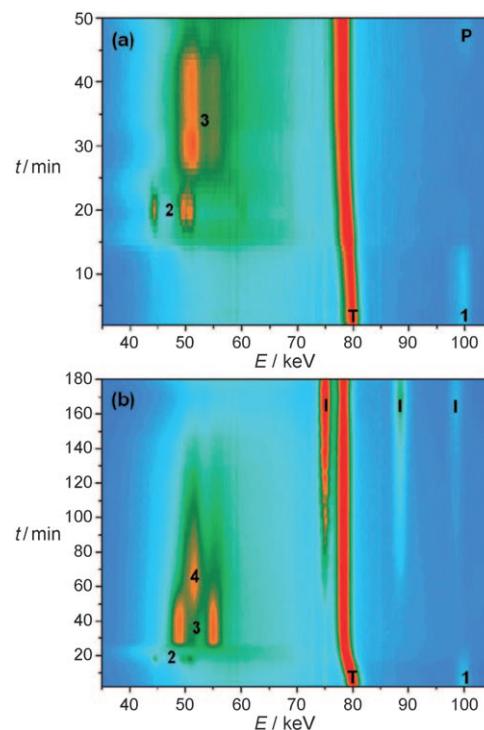


Abbildung 6. In-situ-EDXRD-Diffraktogramme der hydrothermalen Bildung von NaNbO_3 . Erklärung der Buchstaben und Ziffern siehe Text.^[19j] Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry (RSC).

3.1.4. Phasenumwandlung von Cobalthydroxiden

Bei den bisher präsentierten Beispielen wurde die Kristallisation ausschließlich mit In-situ-Röntgenbeugung untersucht. Mit dieser Methode werden jedoch keine Informationen über die Art und Anzahl der Teilchen gesammelt, die während und nach der Kristallisation erhalten werden. Diese Informationen können simultan durch die Kombination von Kleinwinkel- und Weitwinkelstreuung erhalten werden. Mit kombinierten In-situ-EDXRD-, -SAXS- und -WAXS-Experimenten konnten so Phasenumwandlungsreaktionen verschiedener α -Co^{II}-Hydroxide in die β -Form aufgeklärt werden.^[19e] Schichtartige Cobalthydroxide kristallisieren in zwei unterschiedlichen Modifikationen, wobei die α -Modifikation für potentielle elektrochemische Anwendungen von großem Interesse ist als die β -Modifikation. Die α -Form besteht aus positiv geladenen $\text{Co}(\text{OH})_{2-x}$ -Schichten mit ladungskompensierenden Anionen in den Zwischenschichträumen, während $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ neutrale Schichten enthält. Bei Kontakt mit Alkalimetallkationen wandeln $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_{2-x}\text{Y}_x$ -Phasen ($\text{Y}=\text{Anion}$) spontan in die stabilere β -Modifikation um, wobei über den Verlauf dieser Umwandlung nur sehr wenig bekannt ist. Die Umwandlung von $\text{Co}(\text{OH})_{1.4}\cdot (\text{NCO})_{0.6}\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (**5**) in $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ (**8**) (Abbildung 7) erfolgt über Diffusionskontrolle, während die Umwandlung von $\text{Co}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{0.4}\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ (**7**) in **8** über Phasengrenzkontrolle erfolgt. Interessanterweise wird bei der Umwandlung von $\text{Co}(\text{OH})_{1.5}(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (**6**) in **8** zunächst ein kristallines Intermediat gebildet, das als $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ mit Co^{2+} in tetra-

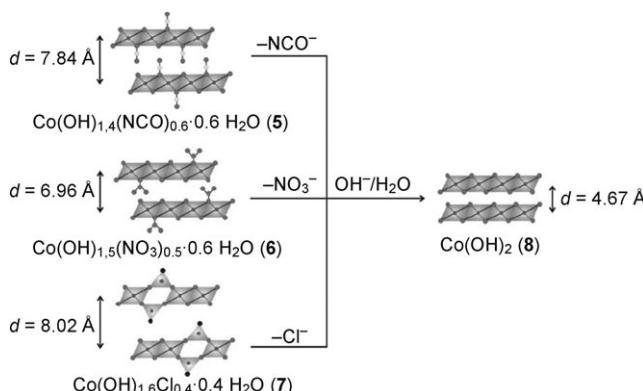


Abbildung 7. Phasenumwandlungen verschiedener Co-Hydroxide.^[19e] Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry (RSC)

edrischer Umgebung und einem vergrößerten Interschichtabstand identifiziert werden konnte. Die Änderungen in den In-situ-SAXS-Kurven während der Umwandlung von **7** nach **8** deuten darauf hin, dass zu Beginn der Umwandlung viele Teilchen gebildet werden, gefolgt von einer Abnahme der Teilchenzahl, bis nach einer bestimmten Zeit ein stationärer Zustand erreicht wird. Die Änderung der Intensitäten in den SAXS- und WAXS-Kurven während der Reaktion lassen sich mit Ostwald-Reifung erklären, d.h., größere und besser kristalline Teilchen wachsen auf Kosten kleiner Kristallite. Die Ergebnisse der In-situ-Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Phasenumwandlung über einen Auflösungs-Rekonstruktions-Mechanismus verläuft.

3.1.5. Bildung der Hybridverbindung $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)][\text{Sb}_2\text{S}_4]$

Mit den Streuexperimenten lassen sich Teilchen über unterschiedliche Längenskalen charakterisieren, die in Lösungen vorhandenen Spezies und deren lokale Struktur können jedoch nicht erfasst werden. Mit kombinierter Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgenbeugung werden simultan die lokale und die langreichweitige Strukturinformation erhalten. Mit dieser Kombination analytischer Techniken konnte eine Abfolge von Reaktionsschritten für die hydrothermale Kristallisation der Schichtverbindung $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)][\text{Sb}_2\text{S}_4]$ postuliert werden.^[7] Bei den meisten Synthesen wachsen die Produkt-Reflexe nach einer Induktionszeit simultan (Abbildung 8, oben), während bei einigen Synthesen zuerst nur ein Reflex zu beobachten ist und die restlichen Produkt-Reflexe zu einem späteren Zeitpunkt in den EDXRD-Kurven auftauchen (Abbildung 8, unten).

Die In-situ-XAFS-Untersuchungen an der Sb-K-Kante belegen, dass direkt nach Reaktionsbeginn $[\text{Sb}_2\text{S}_4]^{3-}$ -Anionen in der Lösung vorliegen. Diese Anionen und die in der Lösung vorhandenen $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)]^{2+}$ -Kationen kondensieren zu Einzelschichten (Abbildung 9). Der ausgeprägte Abfall des Sb-K-Kantensignals während der Reaktion kann auf die Bildung einer ausfallenden amorphen Phase zurückgeführt werden. Direkt im Anschluss an das Auftreten des amorphen Intermediats beginnt entweder direkt das Produkt zu kristallisieren (Abbildung 8 oben und Abbildung 9), oder es wird zunächst ein vororientiertes Intermediat gebildet, das

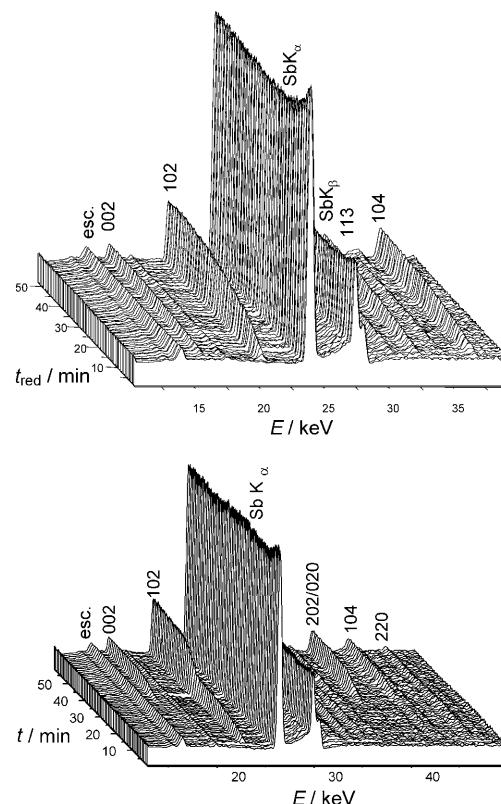


Abbildung 8. Zeitaufgelöste Pulverdiffraktogramme einer Reaktion bei 120°C der Hybridebindung. Oben: typischer Verlauf der Reaktion. Unten: Bei ca. 1/3 der Synthesen wird ein anderes Wachstum des Produktes beobachtet. Die intensivsten Reflexe des Produktes $[\text{Co}(\text{tren})][\text{Sb}_2\text{S}_4]$ und die SbK_α -Fluoreszenz sind markiert; der Escape-Peak ist mit esc. gekennzeichnet. Wiedergabe nach Lit. [7], Copyright 2011 American Chemical Society.

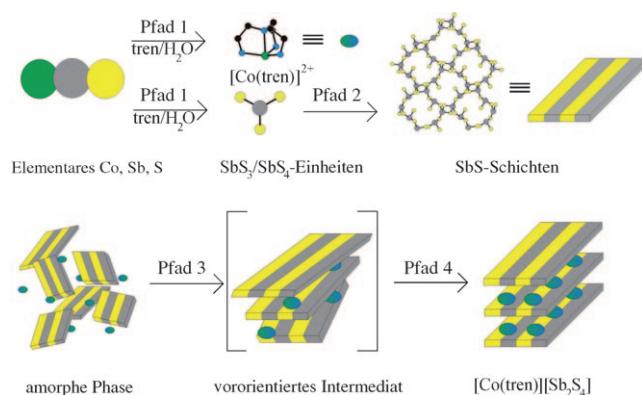


Abbildung 9. Bildung von $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4)][\text{Sb}_2\text{S}_4]$.^[7] Co grün; Sb grau; S gelb; tren = Tris(2-aminoethyl)amin. Wiedergabe nach Lit. [7], Copyright 2011 American Chemical Society.

sich mit fortschreitender Reaktion zur langreichweitigen Struktur umorganisiert (Abbildung 9).

3.1.6. Zink-substituierte Aluminophosphate

Der gesamte Längsbereich beginnend von der lokalen Atomumgebung über die Partikelgröße bis hin zur Bildung

der Kristalle kann mit der Kombination von In-situ-SAXS, -WAXS und -XAFS erfasst werden. Mit einer solchen Methodenkombination wurde die temperaturabhängige Kristallisation eines Zn-substituierten Aluminophosphates aus einem amorphen Gel verfolgt (Abbildung 10). Die Auswer-

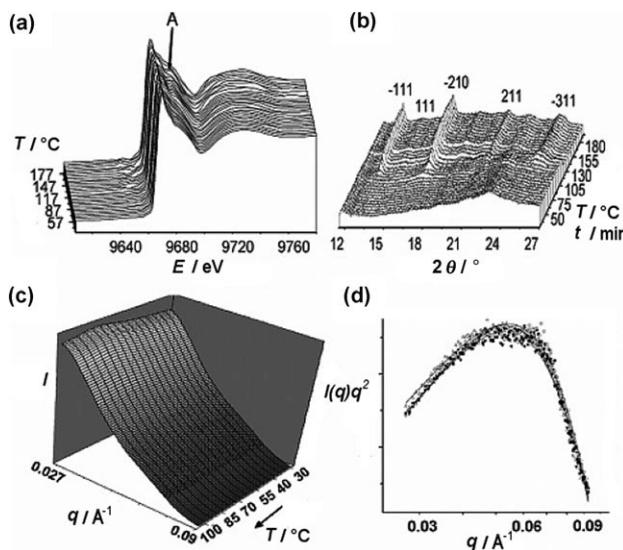


Abbildung 10. a) In-situ-XANES-, b) WAXS- und c) SAXS-Kurven, aufgenommen während der Bildung eines Zn-substituierten Aluminophosphats. d) Auswertung der SAXS-Kurve. Wiedergabe nach Lit. [81], Copyright 2011 American Chemical Society.

tung der SAXS-Streukurven ergibt, dass die Teilchengröße zwischen 25 und 95 °C (Beginn der Kristallisation, Abbildung 10c) nur unwesentlich von ca. 11.5 auf 12.3 nm zunimmt. Durch Auswertung der Halbwertsbreiten der WAXS-Reflexe wird für die Kristallitgröße ein Wert von etwa 12 nm erhalten. Zwischen 95 und 160 °C wachsen die Kristallite weiter und erreichen eine Größe von ca. 54 nm. Die Kristallisationskinetik deutet auf ein dreidimensionales Wachstum mit abnehmender Nukleationsgeschwindigkeit hin. Die XAFS-Spektren der Zn-K-Kante belegen, dass die Zn²⁺-Ionen während des Reaktionsverlaufs in tetraedrischer Umgebung vorliegen. Allerdings wird in den XAFS-Spektren bei beginnender Kristallisation eine Änderung der Signatur an der Zn-K-Kante (Abbildung 10a) beobachtet, welche während der Kristallisation deutlich ausgeprägter wird und die durch den Einbau der Zn²⁺-Ionen in die Struktur hervorgerufen wird. Bevor die ersten Reflexe in der WAXS-Kurve auftauchen (Abbildung 10b) beträgt die durchschnittliche Teilchengröße ca. 12 nm, die auch nach der Kristallisation erhalten bleibt. Diese Beobachtung kann mit zwei Szenarien erklärt werden: Entweder haben sich im Gel kritische Keime gebildet, oder eine Umwandlung amorph→kristallin führt zur Bildung des Produkts. Die Zn²⁺-Ionen scheinen zwei Funktionen zu erfüllen: Sie agieren als Nukleationszentren, und sie üben einen strukturdirekierenden Effekt aus, da das kristalline Produkt nicht wie erwartet die AFI-Topologie, sondern die kubische CHA-Topologie aufweist.

3.2. Untersuchungen zur Bildung von Silicaliten in flüssiger Phase

Bevor die Nukleation eines Feststoffs beispielsweise aus einer Lösung einsetzt, finden zahlreiche komplexe Reaktionen statt, die sukzessive und/oder parallel ablaufen. Die an diesen Reaktionen beteiligten Spezies weisen Größenabmessungen zwischen denen von Molekülen und denen von Nanokristalliten auf und entziehen sich daher vielen In-situ-Methoden. Mit In-situ-Massenspektrometrie können die in einer Lösung vorhandenen Spezies jedoch identifiziert und deren zeitliche und/oder temperaturabhängige Änderung erfasst werden. Ein Beispiel ist die Untersuchung der Mutterlösungen zur Herstellung von Silicalit-1 und Silicalit-2.^[53c] Im Massenspektrum nach 24 h Alterung bei Raumtemperatur wird eine breite Verteilung von Silicatspezies beobachtet mit Massen bis hin zu m/z 2050. Das intensivste Signal kann einem Anion der Zusammensetzung einer 32er Silicatgruppe ($\text{Si}_{32}\text{O}_{69}\text{H}_9^-$) zugeordnet werden, für das jedoch keine strukturelle Zuordnung getroffen werden kann. Weniger intensive Signale stammen vom prismatischen Hexamer $\text{Si}_6\text{O}_{15}\text{H}_5^-$ und dem kubischen Oktamer $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{H}_7^-$ (Abbildung 11a). Im Massenspektrometer selbst treten Gasphasenreaktionen zwischen den Strukturdirektormolekülen und den Silicatspezies auf, sodass im Spektrum Satelliten mit definierten Massendifferenzen zu beobachten sind. Mit zunehmender Reaktionszeit bei 92 °C tritt eine signifikante Verschiebung zu

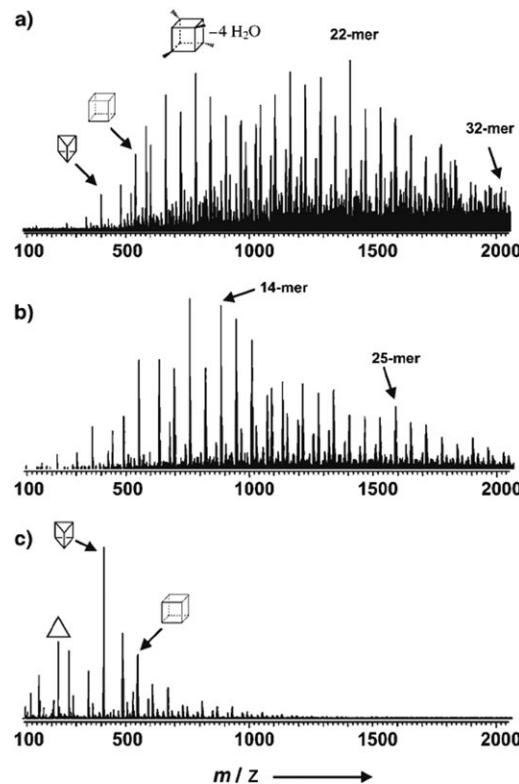


Abbildung 11. Massenspektren einer TEOS-TPAOH-H₂O-Mischung (TEOS = Tetraethylorthosilicat; TPAOH = Tetrapropylammoniumhydroxid) a) vor dem Aufheizen, b) nach 6 h und c) nach 61 h Heizen bei 92 °C. Die Polyeder zeigen die Formen der zugehörigen Silicatoligomere an.^[53c]

geringeren Massen auf, und nach 61 h dominiert das Hexamer in der Lösung (Abbildung 11 b,c).

Die parallel gemachte Beobachtung, dass die vorher klare Lösung milchig geworden ist, deutet auf die Bildung kolloidalen Teilchen hin, die mit dem verwendeten Spektrometer nicht analysiert werden konnten. Die Bildung von Zeolithkristallen und amorphen Kolloiden führt zu einer Abnahme der Konzentration von Silicatspezies und Strukturdirektormolekülen in Lösung, was eine Depolymerisation der Oligomeren zur Folge hat. Zusätzlich zeigen die Massenspektren keine dominierende Silicatspezies in Lösung, weder als transiente noch als stationäre Spezies. Stattdessen wird eine breite Verteilung unterschiedlicher silicatischer Baueinheiten beobachtet. Letztlich deuten die Ergebnisse darauf hin, dass kein eindeutiger Bildungsweg vorliegt, bei dem eine hoch spezifische Silicateinheit beteiligt ist, sondern dass der ganze Silicatpool als Reservoir für die Kristallbildung und das Wachstum agiert. Auf der Basis dieser Untersuchungen konnte nicht entschieden werden, ob Monomere oder unterschiedliche Oligomere die Nukleations- bzw. Kristallisationszentren sind.

Da Teilchen, die größer als ca. 1 nm sind, hohe Massen aufweisen, welche jenseits des Massenlimits des Spektrometers liegen, konnte das weitere Wachstum nur mit dynamischer Lichtstreuung verfolgt werden. Hervorzuheben ist, dass bei Verwendung eines anderen strukturdirekторenden Moleküls die gleichen Silicatspezies detektiert werden, die Bildungskinetik dieser Baueinheiten jedoch deutlich anders ist.

3.3. Schnelle Fällungsreaktionen in Lösung

Die Fällung kristalliner Feststoffe aus Lösung ist oft ein sehr schneller Prozess, und die frühen Stadien der Teilchenbildung wie Form, Größe und Wachstum können mit langsamen Methoden wie Lichtstreuung nur unzureichend erfasst werden. Mit einer speziell konstruierten Flow-Jet-Zelle (Abbildung 12) konnte die Fällung von ZnS mit In-situ-

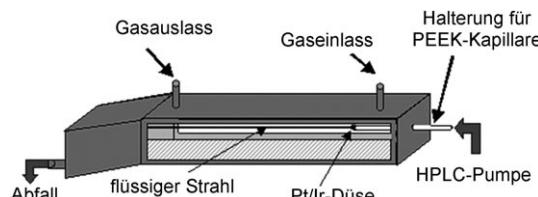


Abbildung 12. Aufbau einer Flow-Jet-Zelle. Wiedergabe nach Lit. [82], Copyright 2011 American Chemical Society.

SAXS auf der μ s-Skala verfolgt werden.^[82] Eine $ZnCl_2$ -Lösung wird in eine H_2S -Atmosphäre injiziert und die Bildung von ZnS längs des Jets registriert. Bereits nach 17 μ s kann eine Streuung von Teilchen nachgewiesen werden.

Zu Beginn sind die Teilchen sehr klein (Guinier-Näherung, $qR \ll 1$) und wachsen sehr schnell von ca. 12 auf etwa 25 nm in nur 30 μ s. Bei $t > 70 \mu$ s ist das Wachstum so schnell, dass die Porod-Näherung ($qR \gg 1$) für die Interpretation herangezogen werden muss. Die Auswertung ergibt, dass

zwischen 80 und 400 μ s die Dichte an ZnS-Teilchen zunimmt, der Radius jedoch gleich bleibt. Das deutet darauf hin, dass in diesem Zeitintervall weitere Nukleation von ZnS stattfindet, das Wachstum der Teilchen jedoch deutlich langsamer abläuft. Bei $t > 400 \mu$ s werden die Teilchen größer, was eher auf eine zunehmende Agglomeration als auf das Wachsen der Kristalle zurückgeführt werden kann.

3.4. Kristallisation von Feststoffen durch Abscheidung bei tiefen Temperaturen

Theoretische Studien an LiBr ergaben, dass neben stabilem α -LiBr (NaCl-Struktur) auch andere Polymorphe mit der Wurtzit- bzw. Sphaleritstruktur kinetisch stabilisierbar sein sollten (Abbildung 13).^[66a]

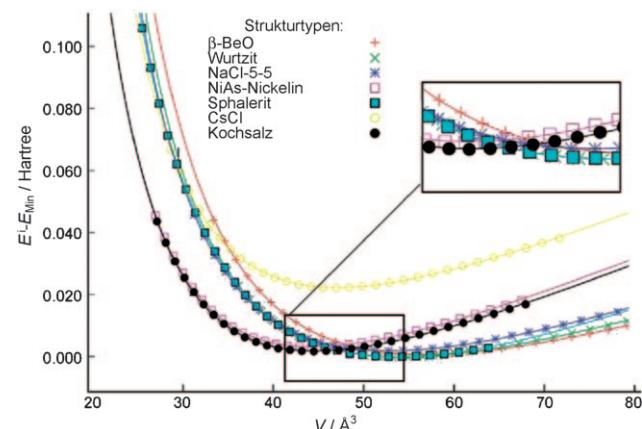


Abbildung 13. E/V -Kurven ausgewählter Kandidaten für Strukturen niedriger Energie auf der LiBr-Energiediagramm. Die lokale Optimierung jedes Polymorphen erfolgte durch Ab-initio-Verfahren ($E_{\text{Min}} = \text{Wurtzit} = -20.83888 \text{ Hartree}$).^[66a]

Tatsächlich gelang die Synthese von phasenreinem β -LiBr mit Wurtzitstruktur durch Abscheidung bei tiefen Temperaturen bei einem definierten LiBr-Partialdruck. Mit In-situ-Röntgenbeugung konnte der Phasenübergang in die stabile NaCl-Struktur verfolgt werden (Abbildung 14). Bei -50 und -30°C werden nur Reflexe von β -LiBr beobachtet. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf -10°C werden die Reflexe beider Modifikationen gefunden, und bei 25°C ist nur noch α -LiBr vorhanden (Abbildung 14). Der Phasenübergang ist mit einer Volumenabnahme von etwa 20 % verbunden, was für die Transformation einer metastabilen in die stabile Modifikation typisch ist (Ostwald-Vollmer-Regel).

3.5. Kristallisation von Feststoffen aus Gelen

Yttrium-stabilisiertes Zirconoxid weist eine sehr hohe Bruchzähigkeit und eine hohe Festigkeit auf und wird daher beispielsweise im Maschinenbau und in der Umformtechnik eingesetzt. Wegen seiner ausgezeichneten Biokompatibilität wird stabilisiertes Zirconoxid darüber hinaus zunehmend in

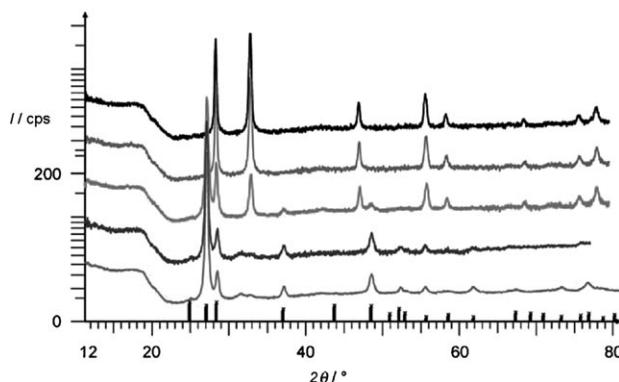


Abbildung 14. Röntgenpulverdiffraktogramme des LiBr-Systems, abgeschieden bei -50°C . Diffraktogramme von oben nach unten: -50°C (Wurtzit-Typ), -30°C (Wurtzit-Typ), -10°C (Wurtzit- und NaCl-Typ), 10°C und 25°C (NaCl-Typ); dicke Linien: $\beta\text{-LiBr}$.^[66a]

der Dentaltechnik verwendet. Reines ZrO_2 ist polymorph, und durch Zugabe von ca. 3 Mol-% Y_2O_3 kann die metastabile tetragonale Phase bei Raumtemperatur und bei noch höheren Y_2O_3 -Beimischungen die kubische Hochtemperatur-Modifikation bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Die Kristallisation von Y-stabilisiertem ZrO_2 aus einem Gel wurde mit ASAXS verfolgt, und die Auswertung führt zu einem umfassenden Bild der temperaturabhängigen Kristallisation.^[83] Als Startmaterial wurde ein Xerogelpellet benutzt und mit $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf 1000°C erhitzt. ASAXS-Kurven wurden bei sechs Energien mit einer Zeitauflösung von etwa 20 s gemessen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 15 zusammengefasst. Im Xerogel liegt zu Beginn eine homogene Verteilung der Zr- und Y-Primärteilchen mit einer Größe ca. 1–2 nm vor. Bei etwa 380°C setzt zuerst die Nukleation Zr-haltiger Teilchen mit der tetragonalen ZrO_2 -Modifikation ein, und diese (Abbildung 15, oben rechts) wachsen unter Einbau Y-haltiger Spezies in die ZrO_2 -Matrix (Abbildung 15, oben rechts, unten links), wobei ein Phasen-

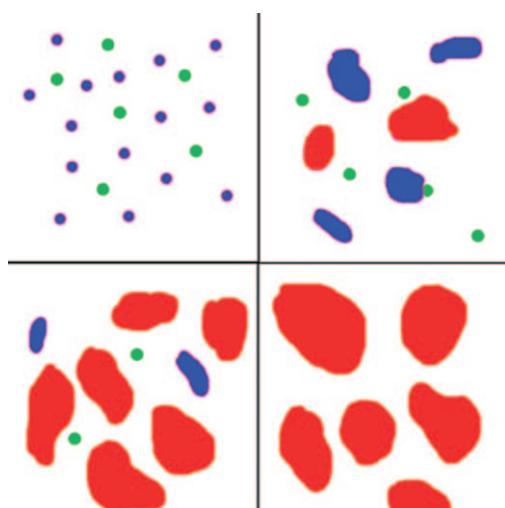


Abbildung 15. Reaktionsschema der Bildung von Y-stabilisiertem ZrO_2 .^[83] Grün: Y-Primärteilchen, blau: Zr-Primärteilchen, rot: Y-stabilisiertes ZrO_2 (siehe Text). Wiedergabe nach Lit. [83], copyright 2011 American Chemical Society.

übergang in die kubische Modifikation erfolgt. Das heißt, dass in einem bestimmten Temperaturintervall Inhomogenitäten auftreten, die erst dann verschwinden, wenn das gesamte Y in die ZrO_2 -Matrix eingebaut ist (Abbildung 15, unten rechts). Die Nukleation der ZrO_2 -Teilchen ist mit einer ausgeprägten Zunahme der Teilchengröße verbunden (Abbildung 15 oben links und rechts).

3.6. Reaktionen zwischen Feststoffen und Gasen

Anionenleiter werden in verschiedenen Bereichen wie Brennstoffzellen oder Lambda-Sonden verwendet. In diesen Materialien liegen O^{2-} -Ionen vor, die bei höheren Temperaturen mobil sind. Für spezielle Anwendungen sind jedoch Materialien mit hoher Beweglichkeit von N^{3-} -Ionen von großem Interesse, wie sie z.B. in Oxynitriden auftreten könnte. Galliumoxid (Ga_2O_3) kann in einer Ammoniakatmosphäre bei hohen Temperaturen in GaN umgewandelt werden. Bei dieser Reaktion stellt sich die Frage, ob intermediär Galliumoxynitride gebildet werden, die eventuell gemischte Anionenleiter sind. Durch zeitaufgelöste In-situ-EXAFS-Spektroskopie der Ammonolyse von Ga_2O_3 (Abbildung 16; QEXAFS-Modus, $T=660\text{--}840^{\circ}\text{C}$) konnte jedoch

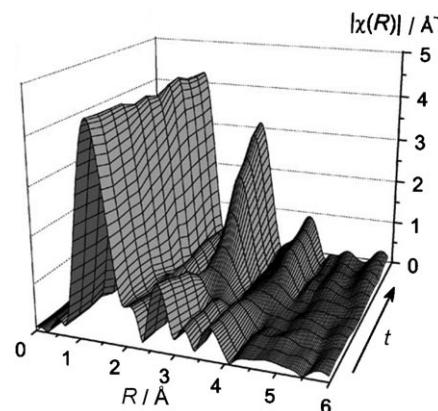


Abbildung 16. Änderung der radikalalen EXAFS-Kurven, aufgenommen während der Ammonolyse von Ga_2O_3 bei 780°C .^[84] Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry (RSC).

nachgewiesen werden, dass bis zur vollständigen Umsetzung zu GaN immer simultan Ga_2O_3 und GaN vorliegen, d.h., es treten keine zusätzlichen Phasen auf.^[84] In Abbildung 16 ist deutlich zu erkennen, dass in der ersten Koordinationsumgebung von Ga nur geringfügige Änderungen während der Reaktion zu beobachten sind. Demgegenüber werden signifikante Änderungen in der zweiten Schale gefunden, die durch die unterschiedlichen Umgebungen von Ga in GaN und Ga_2O_3 hervorgerufen werden. In GaN hat Ga eine klar definierte zweite Koordinationsschale von 12 Ga-Nachbarn im Abstand von 3.18 \AA , während die zweite Schale um Ga in Ga_2O_3 mit 20 Ga-Nachbarn im Abstand von $3.04\text{ bis }3.44\text{ \AA}$ relativ „diffus“ ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Bildung von GaN an der Grenzfläche der GaN-Keime und der Ga_2O_3 -Matrix. In ex situ aufgenomme-

nen TEM-Bildern konnten isolierte GaN-Keime nachgewiesen werden. Die Oxidation von GaN zu Ga_2O_3 erfolgt durch Schrumpfen des GaN-Partikelkerns (Abbildung 17). Die

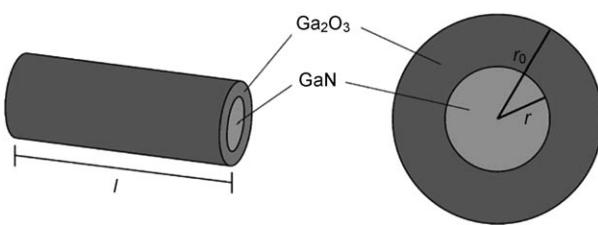


Abbildung 17. Schematische Darstellung der Reaktion von GaN zu Ga_2O_3 . Mit zunehmender Reaktionszeit wird der GaN-Kern kleiner.^[84] Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry (RSC).

Bildung von Ga_2O_3 an der Grenzschicht zu GaN ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion.

3.7. Fest-fest-Reaktionen

Sich selbst fortpflanzende Hochtemperaturreaktionen (self-propagating high-temperature synthesis; SHS) sind interessante Methoden für die Herstellung von Metalllegierungen und Hochtemperaturkeramiken.^[85] Deren In-situ-Untersuchung ist wegen der extrem schnellen Reaktionsgeschwindigkeit jedoch sehr schwierig. Dennoch konnte kürzlich die Reaktion von Al mit Ni mit In-situ-Röntgenbeugung mit einer Zeitauflösung von etwa 100 ms verfolgt werden (Abbildung 18).^[86]

In diesen Untersuchungen wurde zunächst ein Diffraktogramm bei Raumtemperatur aufgenommen und dann die Reaktion gezündet. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 16.2 s insgesamt 120 Diffraktogramme während der Reaktion und eins nach Reaktionsende aufgenommen. Nach dem Start der Reaktion wird in 200 ms eine Temperatur von ungefähr 1550 °C erreicht. Die Reaktion lässt sich in mehrere Stadien einteilen: Im Intervall zwischen $t=0$ bis 0.135 s verschwinden die Reflexe von Al und Ni vollständig, der Untergrund nimmt zu und neue Reflexe treten auf, welche AlNi zugeordnet werden können. Anschließend kommt es zwischen 0.135 und 6.345 s zu einer Verschiebung der Reflexpositionen von AlNi, und gleichzeitig nimmt die Intensität der Reflexe zu. Zusätzlich tauchen wenig intensive Reflexe auf, die Al_3Ni zugeordnet werden können. Der (110)-Reflex von AlNi wird breiter und asymmetrisch, der Untergrund nimmt ab. Zwischen $t=6.345$ und 11.205 s werden alle Reflexe zu kleineren d -Werten verschoben, die Intensitäten nehmen etwas zu, neue Reflexe von Al_3Ni_2 entwickeln sich. Am Reaktionsende liegt schließlich ein Gemisch aus AlNi und Al_3Ni_2 mit geringen Anteilen von Al_3Ni und Al_3Ni_5 vor. Mit diesen Ergebnissen kann folgendes Szenario für die Reaktion formuliert werden: Das Aufschmelzen von Al initiiert die Reaktion, und die Temperatur von 1550 °C ist nahe dem Schmelzpunkt von AlNi und zunächst höher als die Schmelzpunkte aller anderen Al-Ni-Phasen. Beim Abkühlen kristallisieren dann die verschiedenen Phasen. Da aber der

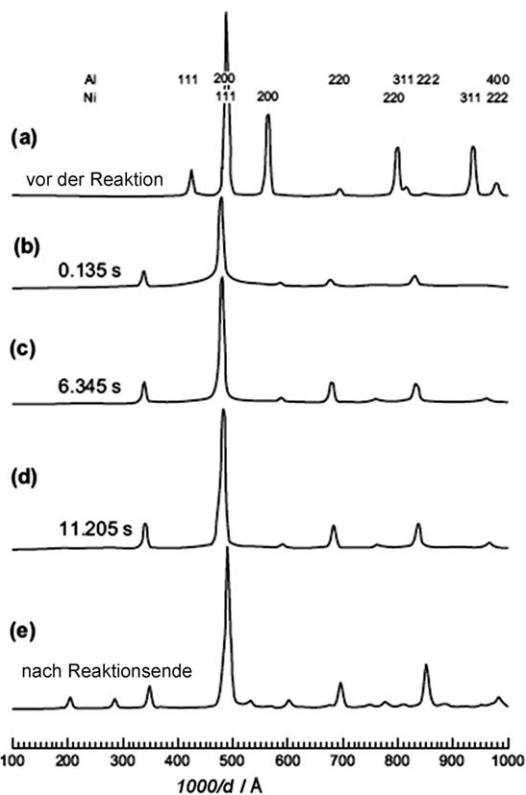


Abbildung 18. Diffraktogramme, aufgenommen während eines typischen SHS-Experiments einer Al-Ni-Probe. Wiedergabe nach Lit [86]. Copyright 2011 Elsevier.

Aufheiz- und Abkühlprozess zu schnell sind, wird keine Gleichgewichtseinstellung erreicht.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren hat eine rasante Entwicklung bei der Instrumentierung sowohl von Laborgeräten als auch an Großforschungseinrichtungen stattgefunden, sodass leistungsfähige In-situ-Methoden für die Verfolgung der Bildung kristalliner Feststoffe unter realen Reaktionsbedingungen auf unterschiedlichen Zeit- und Größenskalen sowie element-spezifisch zur Verfügung stehen. Allerdings können viele Experimente nur dann durchgeführt werden, wenn die dafür benötigte Probenumgebung vorhanden ist. Wie bereits erwähnt, müssen solche Apparaturen jedoch oftmals selbst konstruiert und gebaut werden. Dafür müssen die Logistik und die materielle Ausstattung vorhanden sein. Die in diesem Aufsatz vorgestellten Beispiele belegen jedoch, dass In-situ-Untersuchungen signifikant zu einem besseren Verständnis der Bildung kristalliner Feststoffe beitragen. Schon die Untersuchung von Reaktionen mit nur einer Methode kann zu einem recht umfangreichen Bild des Ablaufs der Kristallisation eines Feststoffs führen. Um ein noch besseres Verständnis der Bildung kristalliner Feststoffe zu erhalten, müssen jedoch sich ergänzende und für unterschiedliche Stadien der Kristallbildung sensitive Verfahren eingesetzt werden, d.h., der Informationsgehalt über eine Reaktion

nimmt mit zunehmender Komplementarität der In-situ-Experimente deutlich zu. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass der zeitliche und experimentelle Aufwand dabei erheblich ansteigt, was in der Planungsphase eines Experiments bedacht werden muss. Der Aufwand muss stets gegen den Informationsgewinn abgewogen werden. Bei Experimenten mit Synchrotronstrahlung muss auch beachtet werden, dass die auf wenige μm Durchmesser fokussierte Synchrotronstrahlung chemische Reaktionen in ungewollter Weise beeinflussen kann.^[87]

Trotz der zunehmenden Zahl von In-situ-Studien sind wir weit davon entfernt, ein umfassendes Bild der Bildung kristalliner Feststoffe formulieren zu können oder derartige Feststoffe zu „designen“. Das ist jedoch nicht überraschend, wenn man die Anzahl kristalliner Materialien, deren variable chemische Zusammensetzung und die Vielzahl präparativer Methoden bedenkt. Jedes Ergebnis einer In-situ-Untersuchung kann daher nur ein kleines Steinchen in einem nahezu nicht überschaubaren Mosaik liefern. Im Vergleich zu der enormen Anzahl an Publikationen, in denen über die Synthese und Charakterisierung neuer kristalliner Feststoffe berichtet wird, ist jedoch die Zahl der Veröffentlichungen zu In-situ-Untersuchungen zur Bildung kristalliner Feststoffe immer noch sehr gering. Es ist daher wünschenswert und nach Auffassung der Autoren auch notwendig, dass solche Experimente vermehrt durchgeführt werden. Die Notwendigkeit von In-situ-Untersuchungen mit unterschiedlichsten Methodenkombinationen^[88] ist im Bereich der Katalyse schon vor langer Zeit erkannt worden, und die Ergebnisse dieser Experimente haben zu einem signifikant besseren Verständnis katalytischer Reaktionen geführt.

Die Notwendigkeit, die Kompetenzen von Wissenschaftlern verschiedener Fachdisziplinen in einem überregionalen Programm zu bündeln, wurde schon vor längerer Zeit in Großbritannien erkannt (Basic Technology Programme „Control and Prediction of the Organic Solid State“; cpass). Auch in Deutschland wurde inzwischen ein Projekt gestartet, in dem an ausgewählten Modellverbindungen die fundamentalen Schritte der Bildung kristalliner Feststoffe sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht werden sollen. In diesem Schwerpunktprogramm (SPP 1415) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) mit dem Titel „Kristalline Nichtgleichgewichtphasen – Präparation, Charakterisierung und In-situ-Untersuchung der Bildungsmechanismen“ sollen die notwendigen Grundlagen für besser planbare Synthesen metastabiler kristalliner Feststoffe erarbeitet werden. Im Rahmen eines Teilprojektes soll auch eine neue In-situ-Zelle zur Untersuchung und Steuerung der Kristallisation aufgebaut und gemeinschaftlich genutzt werden. Diese Kristallisationszelle ist zunächst für die Untersuchung von Reaktionen in fluiden Medien ausgelegt und verfügt über verschiedene Sonden, mit denen eine Reihe von Parametern wie Temperatur, Druck, pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotential und Konzentration simultan erfasst und gesteuert werden können.

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet großen- und zeitauf lösender Methoden wie der nichtlinearen optischen Spektroskopie (NLO-Spektroskopie, Second Harmonic Generation, Hyper-Raleigh-Streuung) könnten einen weiteren

wichtigen Schritt für die Verfolgung der Bildung kristalliner Feststoffe darstellen. Die ersten Veröffentlichungen zur Untersuchung kolloidaler Grenzflächen,^[89] der Bildung amphiphiler Polyestermicellen^[90] oder der zeitaufgelösten Untersuchung der Kristallisation von ZnO im Bereich $< 10 \text{ nm}$ ^[91] belegen das große Potenzial dieser optischen Methoden. Die Weiterentwicklung der Analyse optischer Absorptionsspektren erlaubt die Bestimmung der Größenverteilung, der Löslichkeit und der Oberflächenenergie von Teilchen im nanoskopischen Bereich, d.h. zu Beginn der Bildung eines kristallinen Feststoffs.^[92]

Die Informationslücke zwischen der Röntgenbeugung (langreichweitige, kristalline Ordnung) und der Kantspektroskopie (nächste Nachbarumgebung) könnte durch PDF-Analysen (PDF: Paarverteilungsfunktion) geschlossen werden. Obwohl diese Methode bei der Analyse fester Stoffe seit einigen Jahren eingesetzt wird,^[93] hat sie noch nicht den Eingang in In-situ-Untersuchungen gefunden. Es kann jedoch erwartet werden, dass die Entwicklung hoch empfindlicher Detektoren mit sehr schnellen Auslezezeiten, z.B. die Pilatus-Detektoren, zu einem vermehrten Einsatz von In-situ-Streureperimenten führt.

Danksagung

Wir danken Priv.-Doz. Dr. C. Näther für hilfreiche Diskussionen und Vorschläge sowie dem Land Schleswig-Holstein und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 26. Februar 2010
Online veröffentlicht am 15. Februar 2011

- [1] D. Erdemir, A. Y. Lee, A. S. Myerson, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 621–629.
- [2] a) D. M. Herlach, I. Klassen, P. Wette, D. Holland-Moritz, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 153101; b) D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, L. K. Cotter, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 1733–1736; c) C. D. Dushkin, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 455–460; d) T. H. Zhang, X. Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1334–1338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1308–1312; e) U. Gasser, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 203101; f) A. Yethiraj, A. van Blaaderen, *Nature* **2003**, *421*, 513–517; g) A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, *385*, 321–324; h) W. B. Russel, *Nature* **2003**, *421*, 490–491; i) K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens, A. van Blaaderen, *Science* **2002**, *296*, 106–109; j) C. P. Royall, M. E. Leunissen, A. van Blaaderen, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, S3581–S3596; k) T. H. Zhang, X. Y. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 14001–14005; l) M. E. Leunissen, C. G. Christova, A.-P. Hynninen, C. P. Royall, A. I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, A. van Blaaderen, *Nature* **2005**, *437*, 235–240.
- [3] a) V. W. A. de Villeneuve, D. Verboekend, R. P. A. Dullens, D. G. A. L. Aarts, W. K. Kegel, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, S3371–S3378; b) T. Gong, J. Shen, Z. Hu, M. Marquez, Z. Cheng, *Langmuir* **2007**, *23*, 2919–2923; c) N. Geerts, S. Jahn, E. Eiser, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 104111–104116; d) P. Schall, I. Cohen, D. A. Weitz, F. Spaepen, *Nature* **2006**, *440*, 319–323; e) S. Auer, D. Frenkel, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 333–361; f) A.-P. Hynninen, M. E. Leunissen, A. van Blaaderen, M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*,

- 018303; g) R. Prieler, J. Hubert, D. Li, B. Verleye, R. Haberkern, H. Emmerich, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 464110; h) S. Auer, D. Frenkel, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *173*, 149–207; i) M. Marechal, M. Dijkstra, *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 061404; j) H. J. Schöpe, G. Bryant, M. van Megen, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 175701.
- [4] a) M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3896–3917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3746–3766; b) J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1358–1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1286–1304; c) J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 307–325.
- [5] a) J. Bernstein, J. O. Henck, *Mater. Res. Bull.* **1998**, *33 Suppl. S*, 119–128; b) J. D. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 193–200; c) J. O. Henck, J. Bernstein, A. Ellern, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1834–1841.
- [6] a) L. Engelke, M. Schaefer, M. Schur, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1383–1390; b) L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 506–513; c) N. Pienack, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 937–946.
- [7] R. Kiebach, N. Pienack, M. E. Ordolff, F. Studt, W. Bensch, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1196–1205.
- [8] a) A. Michailovski, J. D. Grunwaldt, A. Baiker, R. Kiebach, W. Bensch, G. R. Patzke, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5787–5792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5643–5647; b) A. Michailovski, R. Kiebach, W. Bensch, J. D. Grunwaldt, A. Baiker, S. Komarneni, G. R. Patzke, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 185–197; c) R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J. D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baiker, T. Fox, Y. Zhou, G. R. Patzke, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3022–3033; d) F. Millange, M. I. Medina, N. Guillou, G. Férey, K. M. Golden, R. I. Walton, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 775–778; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 763–766.
- [9] a) J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3800–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3588–3628; b) T. Shido, R. Prins, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 330–335; c) M. Erko, D. Wallacher, A. Brandt, O. Paris, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 1–7; d) A. Y. Khodakov, V. L. Zholobenko, M. Imperator-Clerc, D. Durand, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22780–22790; e) G. D. Wignall, Y. B. Melnichenko, *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1761–1810.
- [10] a) P. Barnes, S. M. Clark, D. Häusermann, E. Henderson, C. H. Fentiman, M. N. Muhamad, S. Rashid, *Phase Transitions* **1992**, *39*, 117–128; b) J. Munn, P. Barnes, D. Häusermann, S. A. Axon, J. Klinowski, *Phase Transitions* **1992**, *39*, 129–134; c) H. He, P. Barnes, J. Munn, X. Turrillas, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 267–273; d) J. W. Couves, J. M. Thomas, D. Waller, R. H. Jones, A. J. Dent, G. E. Derbyshire, G. N. Greaves, *Nature* **1991**, *354*, 465–468; e) J. M. Thomas, G. N. Greaves, *Science* **1994**, *265*, 1675–1676.
- [11] a) R. I. Walton, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3201–3209; b) R. I. Walton, A. J. Norquist, S. Neeraj, S. Natarajan, C. N. R. Rao, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2001**, 1990–1991; c) P. Norby, A. N. Christensen, J. C. Hanson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1216–1221; d) J. Wienold, O. Timpe, T. Ressler, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6007–6017.
- [12] a) R. I. Walton, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2000**, 2283–2291; b) T. Ressler, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *376*, 584–593; c) A. N. Christensen, P. Norby, J. C. Hanson, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 556–559.
- [13] a) G. Sandí, R. E. Winans, S. Seifert, K. A. Carrado, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 739–742; b) J. Morell, C. V. Teixeira, M. Cornelius, V. Rebbin, M. Tiemann, H. Amenitsch, M. Fröba, M. Lindén, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5564–5566; c) K. Flodström, C. V. Teixeira, H. Amenitsch, V. Alfredsson, M. Linden, *Langmuir* **2004**, *20*, 4885–4891; d) C. H. Cheng, D. F. Shantz, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13912–13920.
- [14] a) A. T. Davies, G. Sankar, C. R. A. Catlow, S. M. Clark, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10115–10120; b) A. Gualtieri, P. Norby, G. Artioli, J. Hanson, *Phys. Chem. Miner.* **1997**, *24*, 191–199; c) R. I. Walton, F. Millange, D. O'Hare, A. T. Davies, G. Sankar, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 83–90; d) R. I. Walton, D. O'Hare, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 91–96.
- [15] L. M. Colyer, G. N. Greaves, A. J. Dent, K. K. Fox, S. W. Carr, R. H. Jones, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1995**, *97*, 107–110.
- [16] P. Norby, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5215–5221.
- [17] a) F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, P. A. Barrett, D. W. Lewis, C. R. A. Catlow, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1435–1436; b) R. J. Francis, S. J. Price, S. O'Brien, A. M. Fogg, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *Chem. Commun.* **1997**, 521–522; c) P. Norby, J. C. Hanson, *Catal. Today* **1998**, *39*, 301–309; d) A. N. Christensen, T. R. Jensen, P. Norby, J. C. Hanson, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1688–1693; e) R. J. Francis, S. O'Brien, A. M. Fogg, P. S. Halasyamani, D. O'Hare, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1002–1015; f) R. I. Walton, A. Norquist, R. I. Smith, D. O'Hare, *Faraday Discuss.* **2003**, *122*, 331–341; g) F. Millange, R. I. Walton, N. Guillou, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Férey, *Chem. Commun.* **2002**, 826–827; h) G. Muncaster, A. T. Davies, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, S. L. Colston, P. Barnes, R. I. Walton, D. O'Hare, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3523–3527.
- [18] a) R. J. Francis, S. J. Price, J. S. O. Evans, S. O'Brien, D. O'Hare, S. M. Clark, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2102–2108; b) H. Ahari, A. Lough, S. Petrov, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1263–1274.
- [19] a) A. K. Cheetham, C. F. Mellot, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2269–2279; b) W. H. Dokter, T. P. M. Beelen, H. F. van Garderen, R. A. van Santen, W. Bras, G. E. Derbyshire, G. R. Mant, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 901–906; c) K. Shinoda, E. Matsubara, M. Saito, Y. Waseda, T. Hirato, Y. Awakura, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 855–862; d) S. Connolly, S. Fullam, B. Korgel, D. Fitzmaurice, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2969–2970; e) Y. Du, K. M. Ok, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4450–4459; f) C. L. Cahill, L. G. Benning, H. L. Barnes, J. B. Parise, *Chem. Geol.* **2000**, *167*, 53–63; g) R. Kiebach, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 369–374; h) Y. Zhou, N. Pienack, W. Bensch, G. R. Patzke, *Small* **2009**, *5*, 1978–1983; i) A. N. Christensen, T. R. Jensen, N. V. Y. Scarlett, I. C. Madsen, J. C. Hanson, A. Altomare, *Dalton Trans.* **2003**, 3278–3282; j) D. R. Modesha, R. J. Darton, S. E. Ashbrook, R. I. Walton, *Chem. Commun.* **2009**, 68–70; k) R. D. Fisher, R. I. Walton, *Dalton Trans.* **2009**, 8079–8086; l) A. M. Beale, G. Sankar, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 263–272; m) H. P. Vu, S. Shaw, L. Brinza, L. G. Benning, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1544–1551.
- [20] a) W. Paulus, H. Katzke, R. Schöllhorn, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 162–168; b) S. M. Clark, P. Irvin, J. Flaherty, T. Rathbone, H. V. Wong, J. S. O. Evans, D. O'Hare, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 2210–2213; c) J. S. O. Evans, R. J. Francis, D. O'Hare, S. J. Price, S. M. Clark, J. Flaherty, J. Gordon, A. Nield, C. C. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 2442–2445; d) S. M. Clark, J. S. O. Evans, D. O'Hare, C. J. Nuttall, H. V. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 809–810; e) J. S. O. Evans, S. J. Price, H.-V. Wong, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10837–10846; f) J. S. O. Evans, D. O'Hare, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 646–648; g) A. M. Fogg, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1771–1775; h) A. M. Fogg, S. J. Price, R. J. Francis, S. O'Brien, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2355–2357; i) J. S. C. Loh, A. M. Fogg, H. R. Watling, G. M. Parkinson, D. O'Hare, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3597–3604; j) F. Millange, R. I. Walton, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1713–1720; k) G. R. Williams, A. J. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2003**, 1816–1817; l) M. Behrens, R. Kiebach, J. Ophey, O. Riemschneider, W. Bensch, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6348–6355; m) J. Wontcheu, M. Behrens, W. Bensch, S. Indris, M. Wilkening, P. Heitjans, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 759–768; n) A. J. Celestian, J. B. Parise, C.

- Goodell, A. Tripathi, J. Hanson, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2244–2254.
- [21] a) T. Atou, J. V. Badding, *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 299–302; b) M. Epple, G. Sankar, J. M. Thomas, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3127–3131; c) T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienold, M. M. Günter, O. Timpe, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6360–6370.
- [22] A. E. Terry, G. B. M. Vaughan, A. Kvick, R. I. Walton, A. J. Norquist, D. O'Hare, *Synchrotron Radiat. News* **2002**, *15*, 4–13.
- [23] a) D. E. Sayers, E. A. Stern, F. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204–1207; b) D. E. Sayers, F. W. Lytle, M. Weissbluth, P. Pianetta, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2514–2515; c) P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 2795–2811; d) F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 4825–4835; e) E. A. Stern, D. E. Sayers, F. W. Lytle, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 4836–4846; f) B. K. Teo in *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, **1986**.
- [24] S. Pascarelli, O. Mathon, M. Munoz, T. Mairs, J. Susini, *J. Synchrotron Radiat.* **2006**, *13*, 351–358.
- [25] a) M. Bauer, H. Bertagnolli, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2197–2200; b) C. Bressler, C. Milne, V. T. Pham, A. ElNahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, M. Chergui, *Science* **2009**, *323*, 489–492; c) M. Bargheer, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 783–792; d) K. J. Gaffney, H. N. Chapman, *Science* **2007**, *316*, 1444–1448.
- [26] a) O. Glatter, K. C. Holmes, R. Kirste, G. Kostorz, O. Kratky, R. Laggner, H. Leopold, K. Müller, R. C. Oberthür, I. Pilz, G. Porod, H. Stuhrmann, C. G. Vonk, P. Zipper in *Small Angle X-Ray Scattering* (Hrsg.: O. Glatter, O. Kratky), Academic Press, London, **1982**; b) A. Guinier, G. Fournet in *Small Angle Scattering of X-Rays*, VCH, New York, **1955**.
- [27] http://lamp.tu-graz.ac.at/~nanoanal/de/methoden_popup.php?id=1037. Prof. Dr. Peter Laggner, IBN, Institut für Biophysik und Nanosystemforschung, Österreichische Akademie der Wissenschaften (<http://www.oeaw.ac.at>).
- [28] U. Vainio, DESY Summer School Lectures **2009**.
- [29] D. I. Svergun, M. H. J. Koch, *Rep. Prog. Phys.* **2003**, *66*, 1735–1782.
- [30] a) G. Goerigk, H. G. Haubold, O. Lyon, J. P. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 425–429; b) H. G. Haubold, R. Gebhardt, G. Butth, G. Goerigk in *Resonant Anomalous X-Ray Scattering* (Hrsg.: G. Materlik, C. J. Sparks, K. Fischer), Elsevier, Dordrecht, **1994**, S. 295–304.
- [31] a) U. S. Jeng, C. H. Su, C. J. Su, K. F. Liao, W. T. Chuang, Y. H. Lai, J. W. Chang, Y. J. Chen, Y. S. Huang, M. T. Lee, K. L. Yu, J. M. Lin, D. G. Liu, C. F. Chang, C. Y. Liu, C. H. Chang, K. S. Liang, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 110–121; b) Y. H. Lai, Y. S. Sun, U. S. Jeng, J. M. Lin, T. L. Lin, H. S. Sheu, W. T. Chuang, Y. S. Huang, C. H. Hsu, M. T. Lee, H. Y. Lee, K. S. Liang, A. Gabriel, M. H. J. Koch, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 871–877; c) S. Nikitenko, A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, S. D. M. Jacques, O. Leynaud, M. G. O'Brien, D. Detollenaere, R. Kaptein, B. M. Weckhuysen, W. Bras, *J. Synchrotron Radiat.* **2008**, *15*, 632–640.
- [32] D. Le Messurier, R. Winter, C. M. Martin, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 589–594.
- [33] K. A. Carrado, L. Xu, D. M. Gregory, K. Song, S. Seifert, R. E. Botto, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3052–3059.
- [34] a) C. H. Sheng, D. F. Shantz, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13912–13920; b) P. P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, B. U. Komanschek, O. Diat, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 11077–11086; c) P. P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, *Microporous Mater.* **1997**, *9*, 117–130; d) P. P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1639–1650; e) J. N. Watson, L. E. Iton, R. I. Keir, J. C. Thomas, T. L. Dowling, J. W. White, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10094–10104; f) S. Yang, A. Navrotsky, D. Wesolowski, J. A. Popple, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 210–219.
- [35] J. Pannetier, in *Chemical Crystallography with Pulsed Neutrons and Synchrotron X-rays*, Vol. 221 (Hrsg.: N. A. Carrondo, G. A. Jeffrey), NATO Advanced Study Institute, Reidel, Dordrecht, **1988**, S. 313.
- [36] E. Polak, J. Munn, P. Barnes, S. E. Tarling, C. Ritter, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *23*, 258–262.
- [37] a) X. Turrillas, P. Barnes, D. Gascoigne, J. Z. Turner, S. L. Jones, C. J. Norman, C. F. Pygall, A. J. Dent, *Radiat. Phys. Chem.* **1995**, *45*, 491–508; b) X. Turrillas, P. Barnes, S. E. Tarling, S. L. Jones, C. J. Norman, C. Ritter, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 223–226.
- [38] H. Kohlmann, N. Kurtzemann, R. Weihrich, T. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2399–2405.
- [39] a) L. E. Iton, F. Trouw, T. O. Brun, J. E. Epperson, J. W. White, S. J. Henderson, *Langmuir* **1992**, *8*, 1045–1048; b) J. Dougherty, L. E. Iton, J. W. White, *Zeolites* **1995**, *15*, 640–649; c) J. N. Watson, L. E. Iton, J. W. White, *Chem. Commun.* **1996**, 2767–2768; d) R. I. Walton, F. Millange, R. I. Smith, T. C. Hansen, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12547–12555; e) A. G. Whittaker, A. Harrison, G. S. Oakley, I. D. Youngson, R. K. Heenan, S. M. King, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 173–176.
- [40] a) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnike in *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1988**; b) P. W. Atkins in *Quanten*, VCH, Weinheim, **1993**; c) B. Schrader in *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [41] G. Favotte, *Trans. IChemE Part A* **2007**, *85*, 906–920.
- [42] a) G. J. Vergote, C. Vervaet, J. P. Remon, T. Haemers, F. Verpoort, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2002**, *16*, 63–67; b) S. Wartewig, R. H. H. Neubert, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2005**, *57*, 1144–1170.
- [43] a) T. Okumura, M. Matsuoka, *Pharm. Res.* **2005**, *22*, 1350–1357; b) V. P. Lehto, M. Tenho, K. Väha-Heikkilä, P. Harjunen, M. Paallysaho, J. Valisaari, P. Niemela, K. Jarvinen, *Powder Technol.* **2006**, *167*, 85–93.
- [44] a) D. Pratiwi, J. P. Fawcett, K. C. Gordon, T. Rades, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2002**, *54*, 337–341; b) M. E. Auer, U. J. Grässer, J. Sawatzki, *J. Mol. Struct.* **2003**, *661–662*, 307–317; c) Z. Némét, B. Hegedus, C. Szantay, Jr., J. Szatisz, G. Pokol, *Thermochim. Acta* **2005**, *430*, 35–41.
- [45] E. Boccaleri, F. Carniato, G. Croce, D. Viterbo, W. van Beek, H. Emerich, M. Milanesio, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 684–693.
- [46] F. Fan, Z. Feng, G. Li, K. Sun, P. Ying, C. Li, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5125–5129.
- [47] M. G. O'Brien, A. M. Beale, R. A. Catlow, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11744–11745.
- [48] H. Taniguchi, J. Yu, Y. Arai, T. Yagi, D. Fu, M. Itoh, *Ferroelectrics* **2007**, *346*, 156–161.
- [49] N. Sugita, E. Tokumitsu, M. Osada, M. Kakihana, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L944–L945.
- [50] http://las.perkinelmer.com/content/technicalinfo/tch_ftiratr.pdf.
- [51] a) J. Cornel, C. Lindenberg, M. Mazzotti, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 4870–4882; b) J. Thun, L. Seyfarth, J. Senker, R. E. Dinnebier, J. Breu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6851–6854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6729–6731.
- [52] a) H. Budzikiewicz, M. Schäfer in *Massenspektrometrie, eine Einführung*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; b) J. H. Gross in *Mass Spectrometry*, Springer, Berlin, **2004**.
- [53] a) P. Bussian, F. Sobott, B. Brutschy, W. Schrader, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4065–4069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3901–3905; b) S. A. Pelster, W. Schrader, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4310–4317; c) S. A. Pelster, R. Kalamajka, W. Schrader, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2349–2352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2299–2302; d) S. A. Pelster, B. Weimann, B. B. Schaack, W. Schrader, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6794–6797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6674–6677; e) B. B. Schaack, W. Schrader, F. Schüth,

- Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9232–9235; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9092–9095.
- [54] a) M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240–2249; b) M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4671–4675.
- [55] W. Schilling, L. K. Thomas in *Bergmann, Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 Festkörper*, 2. Aufl. (Hrsg.: R. Kassing), de Gruyter, Berlin, **2005**.
- [56] a) W. Blum, D. Hesse, *Solid State Ionics* **1997**, *95*, 41–49; b) D. Hesse, J. Heydenreich, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *349*, 117–121; c) V. Teodorescu, L. Nistor, H. Bender, A. Steegen, A. Lauwers, K. Maex, J. Van Landuyt, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 167–174; d) T. Tanigaki, K. Ito, Y. Nagakubo, T. Asakawa, T. Kanemura, *J. Electron Microsc.* **2009**, *58*, 281–287; e) S.-Y. Chung, Y.-M. Kim, J.-G. Kim, Y.-J. Kim, *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 68–73; f) J. M. Howe, H. Saka, *MRS Bull.* **2004**, *29*, 951–957; g) P. W. Sutter, E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 363–366.
- [57] a) C. N. Banwell, E. M. McCash in *Molekülspektroskopie*, Oldenbourg, München, **1999**; b) J. Senker, J. Sehnert, S. Correll, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 337–349.
- [58] O. B. Vistad, D. E. Akporiaye, F. Taulelle, K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1639–1649.
- [59] a) J. Shi, M. W. Anderson, S. W. Carr, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 369–375; b) Z. Miladinovic, J. Zakrzewska, B. Kovacevi, G. Bacic, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 384–389.
- [60] M. Haouas, C. Gerardin, F. Taulelle, C. Estournes, T. Loiseau, G. Férey, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 302–309.
- [61] F. Taulelle, M. Haouas, C. Gerardin, C. Estournes, T. Loiseau, G. Férey, *Colloids Surf. A* **1999**, *158*, 299–311.
- [62] H. Liu, H. Ernst, D. Freude, F. Scheffler, W. Schwieger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *54*, 319–330.
- [63] C. E. Hughes, K. D. M. Harris, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6808–6810.
- [64] a) D. Grandjean, A. M. Beale, A. V. Petukhov, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14454–14465; b) R. A. van Santen, *Nature* **2006**, *444*, 46–47; c) K. Simmance, G. Sankar, R. G. Bell, C. Prestipino, W. van Beek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 559–562; d) A. M. Beale, G. Sankar, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2003**, *199*, 504–508; e) A. M. Beale, L. M. Reilly, G. Sankar, *Appl. Catal. A* **2007**, *325*, 290–295; f) W. Fan, M. Ogura, G. Sankar, T. Okubo, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1906–1917; g) C. Aletru, G. N. Greaves, G. Sankar, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4147–4152; h) G. Sankar, W. Bras, *Catal. Today* **2009**, *145*, 195–203.
- [65] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *Comput. Mater. Sci.* **1998**, *11*, 309–322.
- [66] a) Y. Liebold-Ribeiro, D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4500–4503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4428–4431; b) A. R. Oganov, C. W. Glass, S. Ono, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2006**, *241*, 95–103.
- [67] a) J. C. Schön, Z. Cancarevic, M. Jansen, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2289–2304; b) Z. Cancarevic, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 224114; c) K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6128–6133; d) Z. P. Cancarevic, J. C. Schön, M. Jansen, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 561–572; e) K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 144110; f) J. C. Schön, M. Jansen, *Int. J. Mater. Res.* **2009**, *100*, 135–146; g) A. R. Oganov, M. Valle, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104504–104509; h) J. C. Schön, K. Doll, M. Jansen, *Phys. Status Solidi B* **2010**, *247*, 23–39.
- [68] a) C. Mellot-Draznieks, J. M. Newsam, A. G. Gorman, C. M. Freeman, G. Férey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2358–2363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2270–2275; b) C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Férey, J. C. Schön, Z. Cancarevic, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4102–4113; c) C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15326–15335; d) C. Mellot-Draznieks, J. Dutour, G. Férey, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6450–6456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6290–6296.
- [69] a) P. Raiteri, R. Martonak, M. Parrinello, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3835–3839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3769–3773; b) A. R. Oganov, C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 244704; c) C. W. Glass, A. R. Oganov, N. Hansen, *Comput. Phys. Commun.* **2006**, *175*, 713–720; d) D. Zahn, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5249–5253; e) A. Kawska, P. Duchstein, O. Hochrein, D. Zahn, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2336–2340; f) M. A. Neumann, F. J. J. Leusen, J. Kendrick, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2461–2464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2427–2430; g) A. Kawska, O. Hochrein, J. Brickmann, R. Kniep, D. Zahn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5060–5063; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4982–4985; h) S. M. Woodley, R. Catlow, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 937–946.
- [70] G. Chkonia, J. Wölk, R. Strey, J. Wedekind, D. Reguera, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 064505.
- [71] J. Wedekind, R. Strey, D. Reguera, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134103.
- [72] F. Schüth, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 389–395.
- [73] J. Anwar, D. Zahn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, DOI: 10.1002/ange.201000463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, DOI: 10.1002/anie.201000463.
- [74] a) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 206–224; b) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 211–322; c) W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3041–3052; d) X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3356–3362; e) P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303; f) M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1165–1181; g) S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259–1280; h) Q. Zhang, X. Bu, Z. Lin, T. Wu, P. Feng, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9724–9726; i) J. Zhou, J. Dai, G.-Q. Bian, C.-Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1221–1247.
- [75] a) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48; b) D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359–387; c) A. Müller, P. Kögerler, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 3–17; d) A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1347–1358; e) L. Cronin, P. Kögerler, A. Müller, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 57–67; f) C.-D. Zhang, S.-X. Liu, B. Gao, C.-Y. Sun, L.-H. Xie, M. Yu, J. Peng, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1514–1522; g) A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837–1852.
- [76] a) G. Demazeau, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 15–18; b) R. I. Walton, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 230–238; c) R. E. Rimann, W. L. Suchanek, M. M. Lencka, *Ann. Chem. Sci. Mater.* **2002**, *27*, 15–36; d) J. O. Eckert, C. C. Hung-Houston, B. L. Gersten, M. M. Lencka, R. E. Rimann, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2929–2939; e) J. Spooren, A. Rumplecker, F. Millange, R. I. Walton, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1401–1403; f) J. J. Urban, L. Ouyang, M. H. Jo, D. S. Wang, H. Park, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1547–1550; g) C. Chen, J. R. Cheng, S. W. Yu, L. J. Che, Z. Y. Meng, *J. Cryst. Growth* **2006**, *291*, 135–139.
- [77] R. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3133–3148.
- [78] P. Barnes, S. M. Clark, C. H. Fentiman, D. Häusermann, E. Henderson, M. N. Muhamad, S. Rashid, *Phase Transitions* **1991**, *39*, 117–128.
- [79] M. D. Maeder, D. Damjanovic, N. Setter, *J. Electroceram.* **2004**, *13*, 385–392.
- [80] a) I. Santos, L. H. Loureiro, M. F. P. Silva, A. M. V. Cavaleiro, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2009–2015; b) G. K. L. Goh, F. L. Lange, S. M. Haile, C. G. Levi, *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 338–345; c) H. Y. Zhu, Z. F. Zheng, X. P. Gao, Y. N. Huang, Z. M. Yan, J. Zou, H. M. Yin, Q. D. Zou, S. H. Kable, J. C. Zhao, Y. F. Xi, W. N. Martens, R. L. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2373–2384; d) A. J. Paula, M. A. Zaghet, E. Longo, J. A. Varela, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1300–1308.

- [81] A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, S. D. M. Jacques, O. Leynaud, M. G. O'Brien, F. Meneau, S. Nikitenko, W. Bras, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12386–12387.
- [82] a) P. Bussian, W. Schmidt, F. Schüth, P. Ågren, J. Andersson, M. Lindén, H. Amenitsch in *ELETTRA Highlights (Research Highlights)* (Hrsg.: M. Altarelli, C. J. Bocchetta, K. D. Carugo, A. Goldoni, C. Grubissa, W. Jark, M. Matteucci, R. P. Walker), ELETTRA, Triest (<http://www.elettra.trieste.it/science/highlights>), **2000–2001**, S. 30–32; b) W. Schmidt, P. Bussian, M. Lindén, H. Amenitsch, P. Ågren, M. Tiemann, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6822–6826; c) M. Tiemann, Ö. Weiß, J. Hartikainen, F. Marlow, M. Linden, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2113–2119; d) M. Tiemann, F. Marlow, F. Brieler, M. Linden, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23142–23147; e) M. Tiemann, F. Marlow, J. Hartikainen, Ö. Weiß, M. Linden, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1463–1467.
- [83] T. Barnardo, K. Hoydalsvik, R. Winter, C. M. Martin, G. F. Clark, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10021–10028.
- [84] J. Brendt, D. Samuelis, T. E. Weirich, M. Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3127–3137.
- [85] a) S. Ekambaram, *J. Alloys Compd.* **2005**, *390*, L4–6; b) T. Sriharan, S. Murali, *J. Mater. Process. Technol.* **2001**, *113*, 469–473; c) M. A. Rodriguez, N. S. Makhonin, J. A. Escrina, I. P. Borovinskaya, M. I. Osendi, M. F. Barba, J. E. Iglesias, J. S. Moya, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 745–747; d) J. S. Moya, J. E. Iglesias, J. Limpo, J. A. Escrina, N. S. Makhonin, M. A. Rodriguez, *Acta Mater.* **1997**, *45*, 3089–3094; e) M. A. Rodríguez, F. J. Limpo, J. A. Escrina, N. S. Makhonin, M. I. Osendi, M. F. Barba, J. E. Iglesias, J. S. Moya, *Scr. Mater.* **1997**, *37*, 405–410; f) A. K. Khanra, L. C. Pathak, S. K. Mishra, M. M. Godkhindi, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 733–738.
- [86] C. Curfs, X. Turillas, G. B. M. Vaughan, A. E. Terry, A. Kvick, M. A. Rodriguez, *Intermetallics* **2007**, *15*, 1163–1171.
- [87] J. G. Mesu, A. M. J. van der Eerden, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4042–4047.
- [88] a) V. Briois, D. Lützenkirchen-Hecht, F. Villain, E. Fonda, S. Belin, B. Griesbock, R. Frahm, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 320–329; b) E. de Smit, I. Swart, J. F. Creemer, G. H. Hoveling, M. K. Gilles, T. Tyliszczak, P. J. Kooyman, H. W. Zandbergen, C. Morin, B. M. Weckhuysen, F. M. F. de Groot, *Nature* **2008**, *456*, 222–226; c) J. Evans, M. Tromp, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 184020–184029; d) D. Ferri, A. Baiker, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1323–1333.
- [89] a) L. O. Martinez Tomalino, W. Peukert, *Nachr. Chem.* **2008**, *56*, 551–554; b) L. Schneider, W. Peukert, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, *23*, 351–359; c) L. Schneider, H. J. Schmidt, W. Peukert, *Appl. Phys. B* **2007**, *87*, 333–339; d) B. Schürer, D. Segets, L. Martinez Tomalino, W. Peukert, *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80*, 1410–1411.
- [90] L. Martinez Tomalino, A. Voronov, A. Kohut, W. Peukert, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6338–6343.
- [91] D. Segets, L. M. Tomalino, J. Gradl, W. Peukert, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11995–12001.
- [92] D. Segets, J. Gradl, R. K. Taylor, V. Vassilev, W. Peukert, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1703–1710.
- [93] a) S. J. L. Billinge, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1695–1700; b) T. Proffen, H. Kim, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5078–5088; c) V. Petkov, *Mater. Today* **2008**, *11*, 28–38.