

# Organische Kristalle im Großformat

Über die Züchtung perfekter organischer Molekülkristalle

Von HELMUT KLAPPER

Kristalle haben zu allen Zeiten die besondere Aufmerksamkeit der Menschen auf sich gezogen. Waren es früher vor allem die regelmäßigen äußeren Formen dieser Objekte, die das ästhetische Empfinden ansprachen und Sammlerleidenschaften weckten, so sind es heute mehr die für technische Anwendung wertvollen Eigenschaften der Kristalle, die begehrt sind. Die Kristalle sind in den letzten drei Jahrzehnten zu überaus wichtigen und unverzichtbaren Werkstoffen geworden, die in fast allen Bereichen der Technik eingesetzt werden. Die heute - zumindest mengenmäßig - wichtigsten Kristalle sind das Silizium und der Quarz, die in der Elektrotechnik, insbesondere Festkörperelektronik, eine breite Verwendung finden. Die jährliche Herstellungsmenge dieser beiden Kristallarten können nur nach Hunderten von Tonnen gemessen werden.

Die moderne Materialwissenschaft ist ständig auf der Suche nach neuen Kristallen mit besonderen, für technische Anwendungen wertvollen Eigenschaften. Zwei Zielsetzungen stehen dabei im Vordergrund: einmal das Auffinden und Synthetisieren von neuen Verbindungen mit den erwünschten Eigenschaften, zum anderen die Herstellung von großen, möglichst störungsfreien „Einkristallen“ dieser Materialien. In vielen Fällen ist es nicht schwer, eine Verbindung in „polykristalliner“

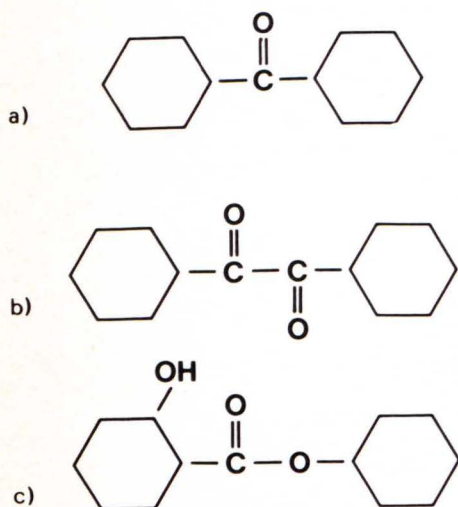


Abbildung 2: Die Moleküle des Benzophenons (a), Benzils (b) und Salols (c).

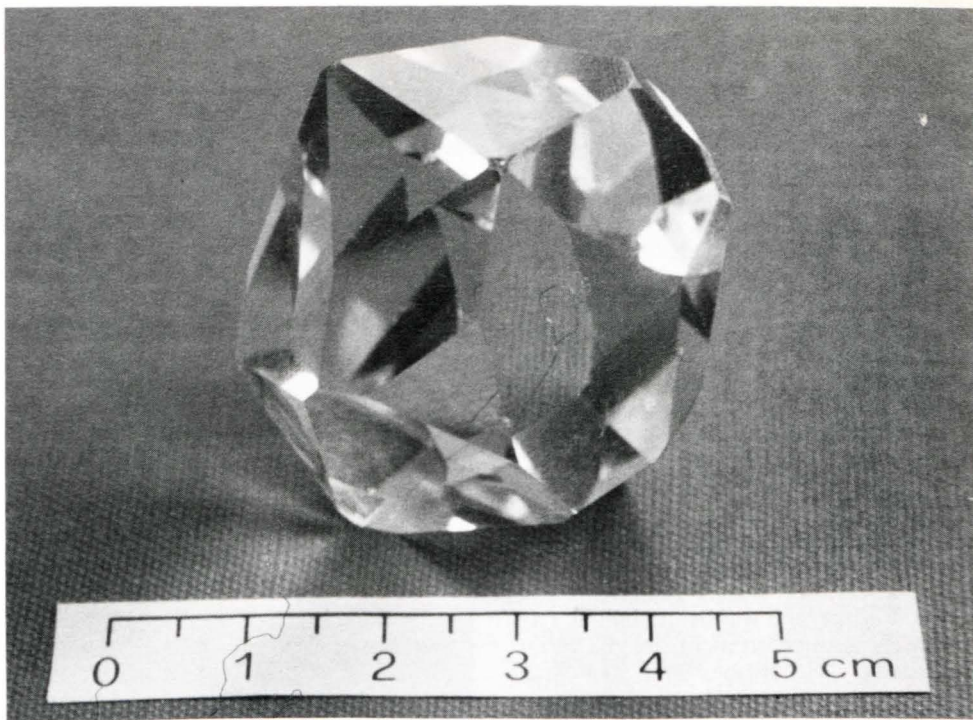


Abbildung 1: Ein wasserklarer Cäsium-Alaun,  $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , aus einer Lösung in Wasser durch Temperatursenkung von  $60^\circ\text{C}$  auf  $46^\circ\text{C}$  gezüchtet.

Form zu synthetisieren. Probleme treten meist dann auf, wenn das Material in einen großen „Einkristall“ überführt werden soll, in dem die regelmäßige periodische Anordnung der „Kristallbausteine“ (also der Atome, Ionen oder Moleküle) über makroskopische Volumina von mehreren Kubikzentimetern störungsfrei erhalten ist. Für die Herstellung eines solchen Kristalles muß dessen Substanz zunächst in einen strukturell völlig ungeordneten Zustand, das heißt in die Schmelze, in eine Lösung oder in den Dampf überführt werden. Beim Kristallisieren gehen die Bausteine aus dieser ungeordneten „Mutterphase“ in die strenge strukturelle Ordnung des Kristalls über. Dieser Vorgang der Bildung eines (großen) Kristalls kann nur verhältnismäßig langsam ablaufen, er fordert Zeit und die strikte Einhaltung optimaler Bildungsbedingungen (wie etwa Temperatur, Druck), die ständig überwacht und neu eingestellt werden müssen. Daher sagt man, daß Kristalle „wachsen“ beziehungsweise „gezüchtet“ werden.

Fast jede Kristallart erfordert ihre „eigene“ Züchtungsmethode mit individuellen Wachstumsbedingungen, unter denen die Kristalle in optimaler Qualität wachsen können. Drei Beispiele seien genannt: Siliziumkristalle werden aus ihrer Schmelze bei  $1412^\circ\text{C}$  gezüchtet; Quarz kristallisiert aus hydrothormaler Lösung bei etwa  $380^\circ\text{C}$  und unter einem Druck von 2000 bar; das Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat-Tetrahydrat), das früher in Fonabnehmern von Grammophonen als piezoelektrischer Wandler Verwendung fand, wächst bei 30 bis  $40^\circ\text{C}$  aus einer Lösung in Wasser. Oft bedarf es einer langen Forschungsarbeit und einer großen Zahl von Versuchen, bis die optima-

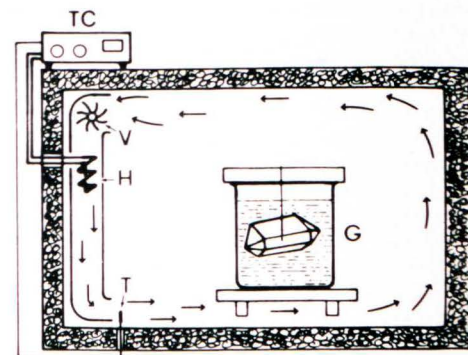


Abbildung 3: Apparatur zur Züchtung aus unterkühlten Schmelzen. G: Becherglas mit unterkühlter Schmelze und wachsendem Kristall; V: Ventilator zum Umwälzen der Luft in der Zuchtchamber; H: Heizung; T: Thermofühler; TC: Temperaturregler.

len Wachstumsbedingungen erkannt sind und die Züchtung guter Kristalle beherrscht wird. Untersuchungen über das Wachstum und die Züchtung von Kristallen gehören heute zu den Forschungsaufgaben zahlreicher Hochschulinstitute und Industrielaboratorien.

Im Institut für Kristallographie der RWTH Aachen ist, neben verschiedenen anderen Arbeitsrichtungen, die Kristallzüchtung Gegenstand von Lehre und Forschung. Die Züchtungen sind hier jedoch aus Kostengründen auf Materialien mit niedrigen Wachstumstemperaturen (unter  $200^\circ\text{C}$ ) beschränkt, bei denen man mit relativ einfachen apparativen Mitteln auskommt. Die folgenden Verfahren werden angewendet:

- Züchtung aus Lösung in Wasser und anderen Lösungsmitteln (vor allem Salze anorganischer und organischer Säuren).
- Züchtung organischer Molekülkristalle aus Schmelzen. Diese Arbeit wird im folgenden genauer dargestellt.
- Züchtung organischer Molekülkristalle aus der Dampfphase (Sublimation).

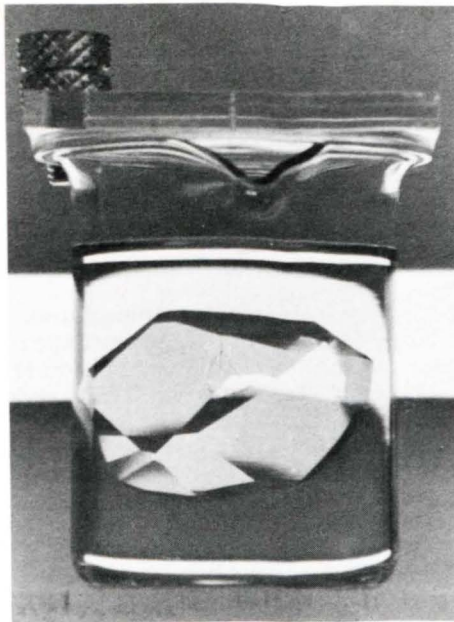
Einige Beispiele von Züchtungen aus wässriger Lösung seien genannt: Natriumchlorat, Lithiumformiat-Hydrat, Cu-Formiat-Tetrahydrat, Seignettesalz, verschiedene Sulfate und Alaune. Einige dieser Kristalle sind ferroelektrisch und ferroelastisch. Daß die erfolgreiche Züchtung eines Kristalls auch mit einem schönen Anblick belohnt werden kann, zeigt der Cäsium-Alaun in Abbildung 1, der bei dem Wachstum aus wässriger Lösung zahlreiche spiegelglatte Flächen und Facetten ausbildet. Ein großer Teil der Züchtungen wird im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten durchgeführt. Die Kristalle selbst werden für Forschungsarbeiten im eigenen Institut verwendet oder anderen Instituten für wissenschaftliche Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

In den folgenden Abschnitten werden die Züchtungen organischer Kristalle aus der Schmelze genauer beschrieben. Die hier vorgestellten Arbeiten wurden nicht allein durch wissenschaftliche Zielsetzungen motiviert, sondern auch von dem Wunsch, einfache Systeme und Apparaturen für anschauliche und lehrreiche Experimente in der Lehre (Kristallzüchtungspraktikum) zu entwickeln.

## Organische Molekülkristalle

Die „Bausteine“ dieser Kristalle sind die Moleküle. Da die starken Bindungskräfte zwischen den Atomen innerhalb des Moleküls („intramolekular“) abgesättigt sind, wirken zwischen den Bausteinen („intermolekular“) nur die schwachen Van-der-Waals-Bindungskräfte. Dieses begründet die folgenden, stets als nachteilig beurteilten Eigenschaften dieser Kristalle: Sie haben niedrige Schmelzpunkte, hohe Dampfdrucke und geringe mechanische Festigkeit. Sie sind also weder thermisch noch mechanisch belastbar und daher für technische Anwendung wenig interessant.

In neuerer Zeit haben die organischen Kristalle eine stärkere Beachtung gefunden, nachdem bekannt wurde, daß einige ihrer Vertreter nicht-lineare optische Eigenschaften und einen starken elektrooptischen Effekt (Änderung der optischen Eigenschaften durch elektrische Felder; Anwendung: elektrooptische Lichtmodulation) besitzen. Diese Eigenschaften sind in der zukunftsreichen optischen Nachrichtenübertragung so begehrt, daß die oben genannten Nachteile in Kauf genommen werden. Die Anwendung als nicht-lineare Bauelemente und Lichtmodulatoren setzt große Einkristalle höchster optischer Qualität voraus.



**Abbildung 4:** Benzophenon-Kristall, ca. 4 cm Durchmesser, in einer unterkühlten Schmelze wachsend. Durch die Linsenwirkung des zylindrischen Gefäßes erscheint der Kristall in horizontaler Richtung vergrößert.

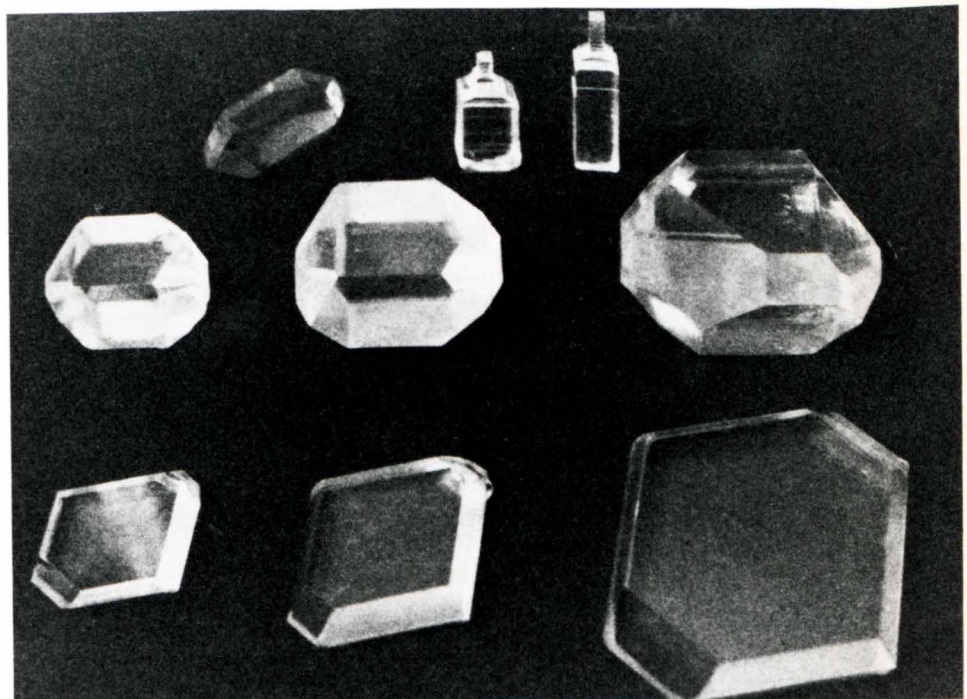
Organische Kristalle können aus Lösungen in Alkoholen, Xylol, Dioxan etc. gezüchtet werden. Die auf diese Weise hergestellten Kristalle sind jedoch durch den Einbau von Lösungsmittelmolekülen verunreinigt und daher nur beschränkt verwendbar. Reine Kristalle können jedoch aus sauberen Schmelzen gewonnen werden. Allerdings sind hier die Verfahren des Wachstums in Tiegel (Ampullen) zu verwenden, da der Kontakt mit der Tiegelwand

mechanische Spannungen („Tiegelzwang“) und damit Störungen in den relativ weichen Kristallen hervorruft. Bei den von uns angewendeten tiegelfreien Verfahren können die Kristalle frei und ohne Kontakt mit Gefäßwänden wachsen. Für die Züchtungen wurden die folgenden Verbindungen mit relativ niedrigen Dampfdrücken und Schmelzpunkten ausgewählt: Benzophenon,  $(C_6H_5)_2CO$ , Schmelztemperatur  $48\text{ }^\circ C$ ; Benzil,  $(C_6H_5CO)_2$ , Schmelztemperatur  $96\text{ }^\circ C$ ; Salol (Salicylsäurephenylester),  $C_{13}H_{10}O_3$ , Schmelztemperatur  $42\text{ }^\circ C$ . Die Moleküle dieser Verbindung sind in Abbildung 2 dargestellt.

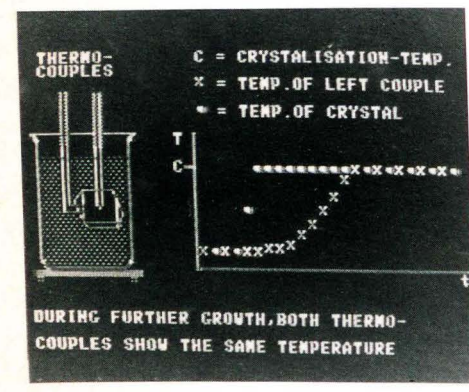
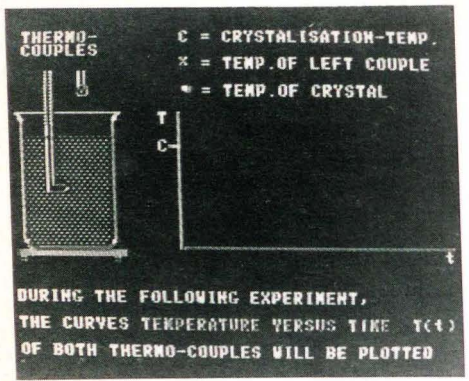
## Züchtung aus unterkühlten Schmelzen

Viele organische Schmelzen lassen sich weit unterkühlen. So ist es zum Beispiel möglich, eine Benzophenon-Schmelze (Erstarrungstemperatur ungefähr  $48\text{ }^\circ C$ ) über Wochen im Kühlschrank mit  $50\text{ }^\circ C$  Unterkühlung zu halten. Wird jedoch ein kleines Benzophenon-Kriställchen in die Schmelze gebracht, so setzt sofort ein Auskristallisieren auf diesem „Keim“ ein. Das anfänglich schnelle Wachstum verlangsamt sich wieder, da die freiwerdende Kristallisationswärme den wachsenden Kristall und seine Umgebung bis auf die Erstarrungstemperatur aufheizt. Da die Schmelze ein schlechter Wärmeleiter ist, kann es mehrere Stunden dauern, bis sie ganz auskristallisiert ist.

Das Wachstum organischer Kristalle aus unterkühlter Schmelze wurde bereits von G. Tamman (1903), R. Nacken (1915) und A. Neuhaus und G. Nitschmann



**Abbildung 5:** Aus unterkühlten Schmelzen gezüchtete Kristalle. Untere Reihe: Salol; Mittlere Reihe: Benzophenon; Darüber ein Benzil-Kristall und zwei Czochralski-Kristalle des Benzophenons.

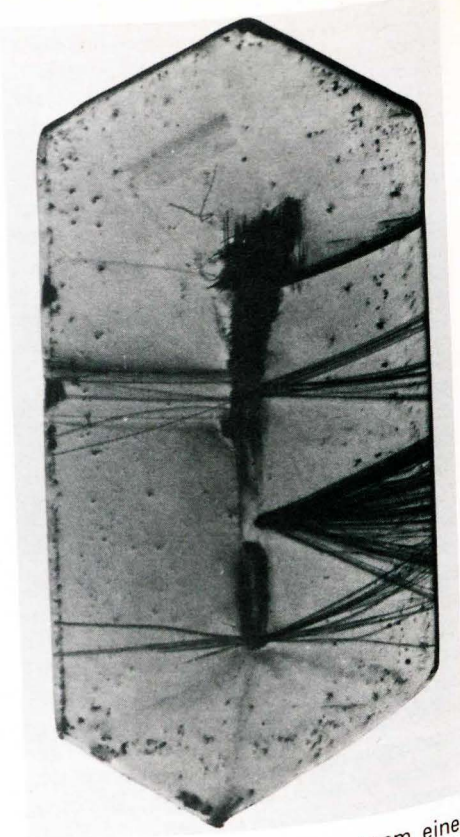


**Abbildung 6:** Zwei (im Original farbige) Ausschnitte aus einer von R. A. Becker erstellten computer-graphischen Video-Darstellung der Zuchtexperimente. Für Vorführungen vor einem internationalen Publikum ist der Begleittext in Englisch.

der Kristall auf Erstarrungstemperatur aufgeheizt. Er besitzt die höchste Temperatur in der Zuchtkammer bzw. in der Schmelze und verbleibt auf ihr während der Züchtungsdauer. Es besteht ein Temperaturgefälle vom Kristall zum Rand des Zuchtgefäßes. Das Kristallwachstum schreitet in dem Maße voran, in dem die Kristallisationswärme durch die (schlecht leitende) Schmelze zur Gefäßwand abgeleitet wird.

Die soeben beschriebene Temperaturverteilung läßt sich durch folgendes Experiment demonstrieren: Der durchbohrte Keimkristall wird an einem Thermoelement mit der Thermoperle im Kristall befestigt. Beim Einsetzen in die unterkühlte Schmelze zeigt das Thermoelement momentan die Temperaturzunahme auf die Erstarrungstemperatur an. Wächst der Kristall auf ein zweites Thermoelement in ursprünglich 1 bis 2 Zentimetern Abstand zu, so zeigt dieses eine allmähliche Temperaturzunahme. Es erreicht dieselbe Temperatur wie das erste Thermoelement in dem Augenblick, in dem es von dem wachsenden Kristall berührt und umwachsen wird. Um dieses lehrreiche Experiment bei Lehrveranstaltungen anschaulich zu erklären und in einer kurzen Zeit schematisch vorführen zu können, wurde eine computer-graphische Video-Darstellung des Versuchs erstellt. Zwei Ausschnitte aus diesem Videofilm sind in Abbildung 6 gezeigt.

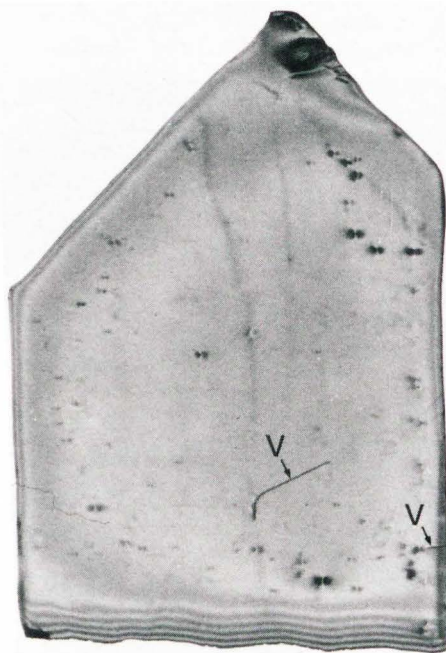
Beim Wachstum aus unterkühlter Schmelze wird der wachsende Kristall auf höchstmöglicher Temperatur getempert. Dies



**Abbildung 7:** Röntgentopogramm einer 1,5 Millimeter dicken Platte aus einem Benzil-Kristall, der aus unterkühlter Schmelze gezüchtet wurde. Horizontale Abmessungen der Platte 16 Millimeter. In der Mitte der Keimkristall mit gestörter „Anwachszone“ (dunkle Kontraste).

(1952) untersucht. Dabei wurden jedoch nur kleine oder stark gestörte Kristalle erhalten. Die von uns verwendete, selbst gebaute Züchtungsapparatur ist in Abbildung 3 vereinfacht dargestellt. Die Schmelze befindet sich in einem Becherglas in einer Zuchtkammer, deren Temperatur auf 0,5 bis 2 °C unter dem Erstarrungspunkt der Schmelze eingestellt ist. Ein kleiner, an einem Nylonfaden aufgehängter Keimkristall wird in die Schmelze gebracht und wächst, je nach der Größe der Unterkühlung, in 12 bis 36 Stunden auf ebenen Wachstumsflächen zu einem polyedrischen Zuchtkörper von 5 bis 12 Zentimetern Durchmesser. Der Kristall wird „geerntet“, indem er in der Zuchtkammer in ein leeres (vorgewärmtes) Becherglas umgehängt und die Kammer zwecks Vermeidung thermischer Spannungen und Risse im Kristall langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Abbildung 4 zeigt einen wachsenden Benzophenonkristall, Abbildung 5 eine Sammlung von Salol- und Benzophenonkristallen verschiedener Größe. Der größte Kristall hat einen Durchmesser von 12 Zentimetern. In entsprechend großen Gefäßen können von diesen Verbindungen in 2 bis 4 Wochen Kristalle von 20 bis 30 Zentimetern Durchmesser gezüchtet werden.

Auf eine Besonderheit der Temperaturverteilung in der Schmelze sei hingewiesen: Durch die an der Wachstumsfront freiwerdende Kristallisationswärme wird



**Abbildung 8:** Röntgentopogramm einer Platte aus einem Salol-Kristall (unterkühlte Schmelze). Plattendicke 2 mm, horizontale Ausdehnung 13 mm. V: zwei Versetzungslinien. Die dunklen Flecke sind Beschädigung der Plattenoberfläche. Am unteren Rand dynamische Röntgen-Interferenzstreifen.

läßt eine hohe Perfektion des Kristalls erwarten. Tatsächlich läßt die optische Qualität und Homogenität keine Wünsche offen.

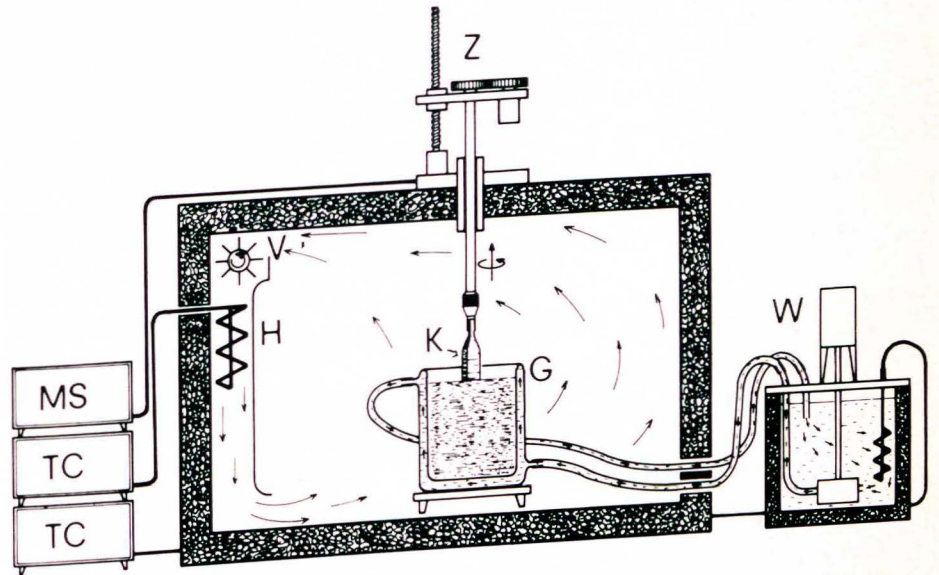
Ein genaueres Bild von den im Kristall noch vorhandenen Defekten, vor allem den *Versetzungen*, liefert die röntgentopographische Abbildung von Kristallfehlern, die hier jedoch nicht erläutert werden soll. Abbildung 7 zeigt ein Röntgentopogramm einer 1,5 Millimeter-Platte, die aus einem Benzil-Kristall herausgeschnitten wurde. In der Mitte ist der längliche Keimkristall zu erkennen. Die „Anwachszone“ an der Keimoberfläche enthält zahlreiche Störungen, von denen Versetzungslinien ausstrahlen. Diese Störungen sind durch das zu schnelle anfängliche Wachstum beim Einsetzen des Keimkristalls in die unterkühlte Schmelze entstanden. Neuere Versuche haben gezeigt, daß diese Störungen und damit auch die Versetzungen vermieden werden können, wenn die Unterkühlung beim Einsetzen sehr klein ist (0,1 °C und weniger) und erst allmählich erhöht wird. Ein Röntgentopogramm einer fast versetzungsfreien Platte aus einem Salol-Kristall ist in Abbildung 8 gezeigt. Es sind nur zwei Versetzungslinien vorhanden. Am unteren Rand nimmt die Dicke der Platte keilförmig ab. Hier sind dynamische Röntgen-Interferenzstreifen zu sehen, die nur in Kristallen höchster Perfektion sichtbar werden

den. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß in großen, optimal gezüchteten Kristallen Volumina von über hundert Kubikzentimetern völlig versetzungsfrei sind. Eine solche Perfektion ist bisher nur bei Kristallen des Siliziums erreicht worden.

### Czochralski-Züchtung

Diese nach ihrem Urheber Czochralski (1917) benannte Methode wird am häufigsten für die Züchtung großer Kristalle hoher Perfektion aus der Schmelze angewendet. Die im Institut für Kristallographie verwendete Apparatur ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Weitere Einzelheiten sind in den Abbildungen 10 und 11 erkennbar. Die Schmelze befindet sich in der Zuchtchammer in einem beheizten Glasgefäß. Die Temperatur der Schmelze liegt 0,5 bis 2 °C über dem Schmelzpunkt. Ein gekühlter Keimkristall wird in die Schmelze eingetaucht und langsam (1 bis 3 mm/h) unter Drehen nach oben gezogen. Bei richtiger Einstellung und Einhaltung der Züchtungsparameter kann ein langer Kristallstab gleichmäßigen Querschnitts aus der Schmelze „gezogen“ werden.

Da die Temperatur der Schmelze über dem Schmelzpunkt liegt, kann der Kristall nur wachsen, wenn er ausreichend gekühlt wird. In dem hier vorgestellten System erfolgt die Kühlung durch die in der Zuchtchammer umgewälzte, auf 10 bis 15 °C unterhalb der Schmelztemperatur thermostatisierte Luft. Zahlreiche Versuche waren erforderlich, um die für ein stabiles Wachstum optimalen Parameter (Temperatur von Schmelze und Kühlluft, Zieh- und Drehgeschwindigkeit) herauszufinden. Schließlich gelang es, Kristallstangen mit gleichmäßigem Durchmesser von 2,5 und 18 Zentimetern Länge zu ziehen. Einige Beispiele von Czoch-



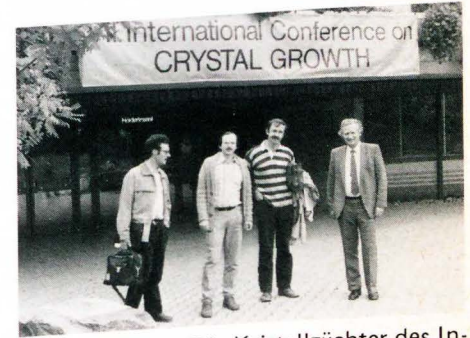
**Abbildung 9:** Apparatur für die Czochralski-Züchtung. G: Hohlwandiges Glasgefäß mit Schmelze, wird mit thermostatisiertem Wasser aus dem Wasserbad W beheizt; K: Kristall, an der Ziehstange hängend; Z: Ziehvorrichtung; V: Ventilator; H: Heizung; MS: Motorsteuerung; TC: Temperaturregelungen für Wasserbad und Zuchtchammer.

ralski-Kristallen des Benzophenons sind in Abbildung 13 wiedergegeben. Diese Kristalle enthalten zwar ergebnislich mehr Versetzungen als die Züchtungen aus unterkühlten Schmelzen, ihre optische Qualität ist dennoch uneingeschränkt gut.

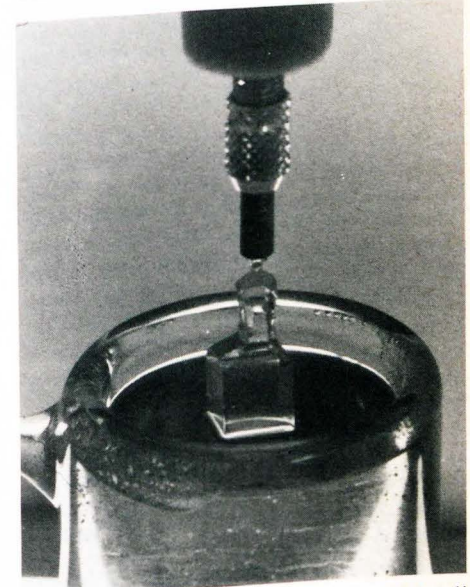
### Züchtungsdemonstrationen auf dem ICCG-7

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Züchtungen wurden auf dem „7th International Congress on Crystal Growth“ (ICCG-7) unter dem Thema „A demonstration of teaching crystal growth: Growth of low-melting organic crystals from undercooled melt and by the Czochralski technique“ einem internationalen Publikum vorgeführt. Der ICCG-7 fand vom 12. bis 16. September vergangenen Jahres in Stuttgart-Fellbach statt. Mit zwei voll beladenen Personewagen wurden die Apparaturen nach Fellbach transportiert und in der Schwabenlandhalle aufgestellt. Die Betreuung der Ausstellung oblag R. A. Bekker, einem technischen Mitarbeiter des Instituts, der bei der Entwicklung und dem Bau der Apparaturen entscheidend mitgewirkt hatte.

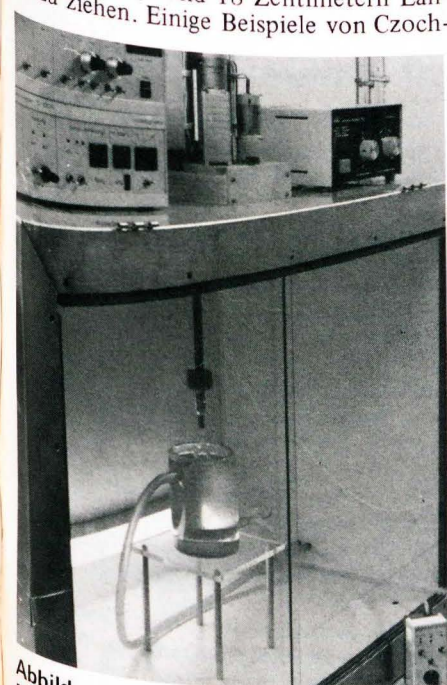
Bei den Züchtungsdemonstrationen konnten täglich mehrere Zuchtansätze vorgeführt und störungsfreie Benzophenon-Kristalle gezüchtet werden. Die Experimente wurden mit farbigen computer-graphischen Video-Darstellungen erläutert (siehe Abbildung 6) und durch eine Ausstellung der besten und größten bisher in Aachen gezüchteten organischen Kristalle ergänzt. Ausschnitte aus dieser



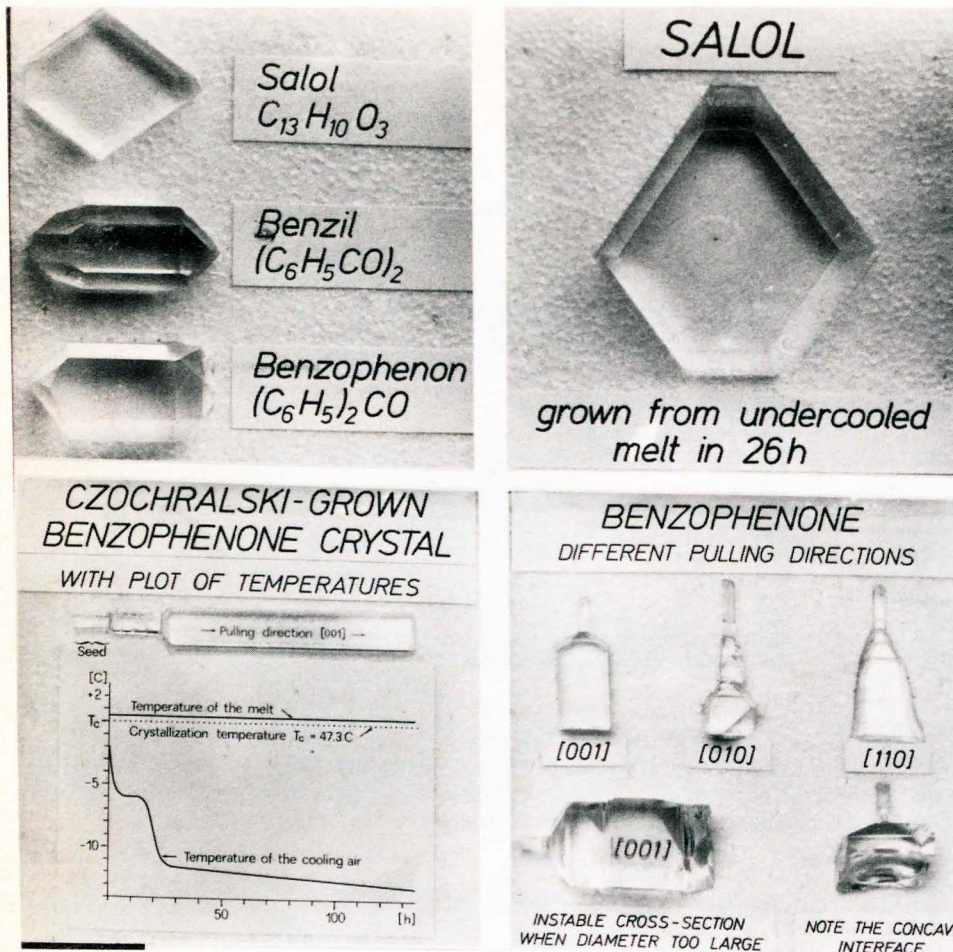
**Abbildung 12:** Die Kristallzüchter des Instituts für Kristallographie vor der Schwabenlandhalle in Stuttgart-Fellbach.



**Abbildung 11:** Ein Benzophenon-Kristall wird mit 1 mm/h aus der Schmelze gezogen.



**Abbildung 10:** Czochralski-Züchtung; Die Zuchtchammer in der Gesamtansicht.



**Abbildung 13:** Ausschnitte aus der Kristallausstellung auf dem ICCG-7 in Stuttgart-Fellbach. Oben: Kristalle aus unterkühlten Schmelzen. Der große Salol-Kristall hat einen Durchmesser von 12 cm. Unten: Benzophenon-Kristalle aus Czochralski-Züchtungen.

Ausstellung sind in Abbildung 13 gezeigt. Die Kristallzüchtungsdemonstrationen fanden den regen Zuspruch und die Anerkennung der Tagungsteilnehmer. Der Vorführungsstand war stets von Zuschauern umlagert, die mehrfach zu den Zuchtgeräten zurückkehrten, um das verhältnismäßig schnelle Wachstum der Kristalle zu verfolgen. Mehrere Vertreter in- und ausländischer Universitäten erbaten sich Unterlagen über die Experimente und Apparaturen, um diese in ihren Heimatinstitutionen für die Lehre und zur Herstellung von Kristallen für wissenschaftliche Zwecke einführen zu können. Es wurden Einladungen zur Wiederholung der Demonstrationen auf anderen Tagungen ausgesprochen und - auf Anregung der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung - die Einrichtung einer entsprechenden ständigen Ausstellung im Deutschen Museum München ins Auge gefasst.

Außer den Kristallzüchtungsdemonstrationen wurden auf dem ICCG-7 einige weitere wissenschaftliche Arbeiten aus dem Institut für Kristallographie der RWTH Aachen vorgestellt. Diese Arbeiten sind hier gesondert aufgeführt (siehe Kasten). Die drei dort zuletzt genannten Beiträge entstanden in Zusammenarbeit mit auswärtigen Institutionen (Fraunhofer-Institut

für Festkörperforschung in Freiburg, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Lawrence Livermore Laboratory, California). Die anderen Untersuchungen wurden zu einem großen Teil im Rahmen von Diplomarbeiten durchgeführt und von den Diplomanden selbst auf der Tagung dargeboten. Die Teilnahme der Studenten an dem ICCG-7 wurde in dankenswerter Weise durch Reisestipendien der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung ermöglicht. Die wissenschaftlichen Arbeiten wurden von



**Abbildung 14:** Nach einer angeregten Diskussion: R. A. Becker (Institut für Kristallographie) mit Frau Prof. L. H. Zhang aus Beijing, Volksrepublik China.

der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wegen des großen Interesses, das den Züchtungsdemonstrationen auf dem ICCG-7 entgegengebracht wurde, sollen die Züchtungsvorführungen auch Angehörigen der RWTH Aachen zugänglich gemacht werden. Dieses wird während eines Fachkolloquiums „Charakterisierung von Kristallen“ und der Jahrestagung 1984 der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung, die vom 20. bis 23. März im Kármán-Auditorium stattfindet, möglich sein. Die Demonstrationen werden an diesen Tagen ganztägig im Foyer des Kármán-Auditoriums zu sehen sein.

**THEMEN**

Wissenschaftliche Beiträge des Instituts für Kristallographie auf dem „7th International Congress on Crystal Growth“

**Übersichtsvortrag:**

„X-Ray Topographic Investigation of Phase Transitions in Crystals“ (H. Klapper, K.J. Roberts, D. Götz, N. Herres).

**Poster-Ausstellungen:**

„Direct Observation of the Para-to-Ferroelectric Phase Boundary and of Ferroelectric and Ferroelastic Domains in Ammonium Sulphate“ (K.J. Roberts, H. Klapper).

„X-Ray Topographic Studies of the Phase Transitions in Rochelle Salt“ (D. Götz, K.J. Roberts, H. Klapper).

„X-Ray Topographic Studies of Grown-in Dislocations in Trigonal NaLiSO<sub>4</sub> and Rhombohedral Na<sub>3</sub>Li(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O“ (H. D. Jennissen, H. Klapper).

„Growth Defects and Twinning in Vapor-grown Ferric Borate FeBO<sub>3</sub>“ (D. Götz, R. Diehl, N. Herres).

„An X-Ray Topographic Study of High-perfection 2,3-Dimethylnaphthalene Crystals Grown by the Bridgman Method“ (N. Karl, H. Klapper).

„Characterization by X-Ray Topography of Laser-induced Damages in Potassium Dihydrogen Phosphate Crystals“ (H. Newkirk, J. Swain, S. Stokowski, D. Milan, H. Klapper).