

Probleme der modernen Kristallographie und Strukturlehre*

Von W. NOWACKI

Mineralogisches Institut der Universität, Bern

Im Jahre 1956 erschien eine neue Zeitschrift mit dem kurzen Titel *Kristallographie*¹. Die Domäne der Arbeiten, welche in ihr erscheinen sollen, wurde von der Redaktion wie folgt umrissen:

1. Theoretische Kristallographie: Mathematische Kristallographie, insbesondere Symmetriellehre; Beugungstheorie; theoretische Physik des festen Körpers; Theorie des Kristallwachstums; Berechnungsmethoden.
2. Kristallstrukturanalyse: mittels Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlen, u. a. m.
3. Chemische Kristallographie: der Mineralien, der anorganischen und organischen Verbindungen, der Metalle und Legierungen; Kristall-Stereochemie und Struktur, z. B. der Begriff der chemischen Verbindung in Kristallen; die Beschreibung von Kristallstrukturen; Fragen der Ordnung und Unordnung im Kristallgitter (Diffusion, Einwirkung von Bestrahlung).
4. Physikalische Kristallographie: mechanische, optische, elektrische, magnetische und andere Eigenschaften; Textur.
5. Physikalisch-chemische Kristallographie: Polymorphie, Isomorphie und Enantiomorphie der Kristalle, Phasenuntersuchungen, Kristall- und Mineralsynthese, flüssige Kristalle.
6. Kristallbildung; Keimbildung, Wachstum, Auflösung, Gleichgewicht, Morphologie und Struktur der Realkristalle, Goniometrie.
7. Angewandte Kristallographie; Methoden und Apparate zur Kristallzüchtung, Bearbeitung der Kristalle, Anwendung der Kristalle in der Technik.
8. Geschichte der Kristallographie und Unterrichtsfragen.

An Hand einiger Beispiele soll eine Vorstellung gewisser Gebiete der modernen Kristallographie und Strukturlehre gegeben werden (vgl. auch NOWACKI^{1a}).

I. Kristallmathematik (Symmetriellehre)

Es ist bekannt, daß die äußere Symmetrie der Kristalle und auch eines Teiles der Moleküle durch die 32 Kristallklassen und die innere, atomare Symmetrie durch die 230 Raumgruppen beschrieben werden. Unter einer Kristallklasse versteht man dabei die Gesamtheit derjenigen Symmetrieelemente, welche einen Kristall oder ein Molekül mit sich selbst zur Deckung bringen.

Neben diesen eigentlichen Symmetrieeoperationen können nun noch sogenannte *Antisymmetrieeoperationen* eingeführt werden, wobei nach der Ausführung einer Symmetrieeoperation ein «Farbwechsel» weiß → schwarz oder ein Vorzeichenwechsel plus (+) → minus (−) oder die Umkehrung einer Vektorrichtung in die entgegengesetzte vorgenommen wird. In Abb. 1 sind die entstehenden elf ebenen schwarz-weiß-Kristallklassen dargestellt (statt 2mm ergeben sich 2'mm' und 2m'm'; ' = Antisymmetrieelement). Im Raum entstehen aus den 32 «weißen» (oder «schwarzen») Kristallklassen zusätzlich 58 *sw-Kristallklassen*, die schon 1930 von HEESCH vollständig beschrieben worden waren.

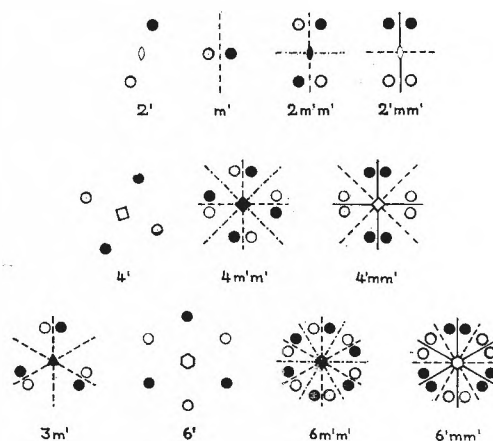


Abb. 1. Die elf ebenen sw-Klassen

Was die Symmetrie der Strukturen (Diskontinua) anbelangt, so gibt es für zweidimensionale Gebilde (z. B. Kristalloberflächen) 17 und für dreidimensionale 230 verschiedene Symmetriefälle. Durch Einführung der

* Vortrag, gehalten am 13. Mai 1960 in der Berner Chemischen Gesellschaft; Mitteilung Nr. 125 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut, Universität Bern.

¹ *Kristallografi* 1 (1956) ff. (Moskau); amerikanische Übersetzung: *Soviet Physics, Crystallography* 2 (1957) ff. (American Institute of Physics, New York).

^{1a} W. NOWACKI, *Moderne Allgemeine Mineralogie (Kristallographie)*, Vieweg, Braunschweig 1951.

Antisymmetrien entstehen in der Ebene zusätzlich 46 und im Raume 1191 neue *sw*-Gruppen; letztere werden auch als *Heesch-Schubnikow-Gruppen* bezeichnet, weil einerseits HEESCH der erste war, welcher schon 1930 die triklinen und monoklinen *sw*-Gruppen vollkommen richtig abgeleitet hat, und andererseits SCHUBNIKOW in seinem Buche *Symmetrie und Antisymmetrie endlicher Körper* (1951) die Anregung zur Ableitung aller *sw*-Gruppen im Raume induzierte, die 1953 durch ZAMORZAJEW und 1955 durch BELOW, NERONOWA und SMIRNOWA erfolgte.

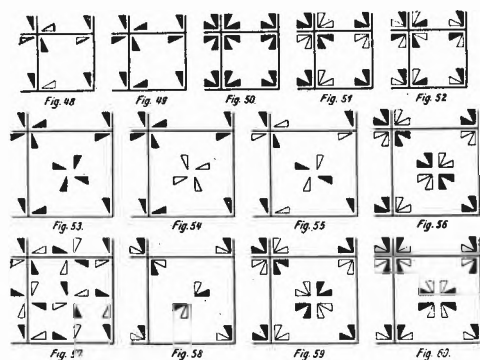


Abb. 2. Einige ebene (tetragonale) *sw*-Gruppen. Statt *s-w* kann auch oben-unten gesagt werden (zweiseitige Ebene)

In Abb. 2 sind einige ebene, tetragonale *sw*-Gruppen abgebildet. Ist die Bildebene selbst Antisymmetrieebene (m'), so fällt immer ein *s*- auf ein *w*-Teilchen, was man als «graues» Teilchen (*g*) bezeichnet. Diese Fälle sind aber trivial. In der Ebene gibt es somit total $17 s(w) + 17 g + 46 sw = 80$ und im Raume $230 s(w) + 230 g + 1191 sw = 1651$ Gruppen. – Die Theorie kann auch auf mehr als zwei Farben erweitert werden (weitere Literatur bei NOWACKI²).

Diese Lehren der Antisymmetrien haben bei der Strukturbestimmung von Antiferromagnetika eine erfolgreiche Anwendung gefunden.

II. Neutronenbeugung an Kristallen und Struktur der Antiferromagnetika

Der erste Versuch über Beugung von Neutronen wurde im Jahre 1936 von v. HALBAN und PREISWERK bzw. MITCHELL und POWERS an einem polykristallinen Eisenstück bzw. an MgO-Kristallen ausgeführt. Als Neutronenquelle diente Be, entsprechend der Gleichung ${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$ (vgl. BACON³).

Heute werden die langsamen thermischen, aus einem Reaktor kommenden Neutronen verwendet. Diese weisen ein Kontinuum von Wellenlängen mit einem Maximum bei etwa 1 Å auf. Durch Reflexion an einer geeignet geschnittenen Kristallplatte wird der Strahl monochromatisiert, worauf er auf das Präparat (Pulver oder Einkristall) fällt und von diesem gestreut, abgelenkt wird.

Die Intensität der abgelenkten Strahlen werden in einem BF_3 -Zählrohr gemessen (${}^{10}_5\text{B} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^7_3\text{Li} + {}^4_2\text{He}$). Der nötige Flux ist etwa $10^{12} \text{ N/cm}^2\text{s}$.

Neutronen werden im wesentlichen nicht wie die Röntgenstrahlen von den Elektronen, sondern von den Atomkernen gebeugt. Das Streuvermögen der Elemente für Neutronen ist nun von demjenigen für Röntgenstrahlen total verschieden. Beispielsweise gilt für $\sin \theta/\lambda = 0,2$:

$$\begin{aligned} \text{Fe: } f_X &= 4,33 \cdot 10^{-12} & b_N &= 0,91 \cdot 10^{-12} \\ \text{Co: } f_X &= 4,54 \cdot 10^{-12} & b_N &= 0,37 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

d. h. für Röntgenstrahlen ist kaum ein Unterschied vorhanden, für Neutronen ist das Verhältnis $9:4 \approx 2:1$. Ist also eine Legierung FeCo gegeben, so ist es röntgenographisch nicht möglich, zwischen einem ungeordneten und einem geordneten Gitter zu unterscheiden, wohl aber mittels Neutronen, weil hier beim geordneten Gitter die «Überstrukturlinien» 100, 111 und 210 deutlich auftreten und einen CsI-Typ anzeigen.

Die Lage eines Wasserstoffatoms mit seinem einzigen Elektron ist mit Röntgenstrahlen schwer zu bestimmen; mit Neutronen geht dies leicht, weil das Streuvermögen des ${}^2\text{H}$ -Atoms für Neutronen durchaus von derselben Größenordnung wie das der übrigen Atome ist. Diese Tatsache brachte z. B. Klarheit in die Frage der Struktur des Eises: auf einer (O–O)-Bindung ergeben sich zwei Maxima $\frac{1}{2}\text{D}$ (es wurde D_2O statt H_2O verwendet), so daß die D-Atome entweder statistisch angeordnet sind (immer zwei einem O näher benachbart) oder oszillieren.

Neutronenbeugungsversuche sind daher für die Aufklärung der Kristallstrukturen organischer Verbindungen mit ihren zum Teil zahlreichen Wasserstoffatomen sehr nützlich. Zum Beispiel konnte beim Pentaerythrit $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ durch Vergleich mit $\text{C}(\text{CH}_2\text{OD})_4$ die Lage der D-Atome eindeutig fixiert werden (das Streuvermögen für H ist $b_H = -0,38 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, für D $b_D = +0,65 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$; Isotope können also ganz verschieden stark, sogar mit entgegengesetztem Vorzeichen streuen; negative *b*-Werte finden sich bei ${}^1\text{H}$, Li, ${}^7\text{Li}$, Ti, V, Mn, ${}^{62}\text{Ni}$, ${}^{152}\text{Sm}$; sie deuten auf Resonanzniveaus hin).

Die Neutronen besitzen ein eigenes *magnetisches Moment*. Fallen sie auf einen Stoff, der selber Atome mit einem magnetischen Moment enthält, so kann neben der Kern- noch eine *magnetische Streuung* der Neutronen auftreten, welche u. U. Auskunft über die *Orientierung der atomaren magnetischen Momente im Gitter* erteilt. Man unterscheidet fünf Arten Magnetismus: Diamagnetismus, Paramagnetismus, Ferromagnetismus (alle Magnete gleich groß und parallel und gleichsinnig orientiert), Antiferromagnetismus (alle Magnete gleich groß und parallel orientiert, aber abwechselungsweise in zwei entgegengesetzten Richtungen $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots$) und Ferri-magnetismus (Magnete $\dots$ ABAB $\dots$ von verschiedener Größe, antiparallel orientiert).

Man erkennt sogleich, daß der Antiferromagnetismus mit den Antisymmetriegruppen in engster Beziehung steht, denn statt *s-w* kann man auch $\downarrow\uparrow$ sagen.

² W. NOWACKI, *Fortschr. Mineralog.* 38 (1960) 96, 152.

³ G. E. BACON, *Neutron Diffraction*, Oxford 1955.

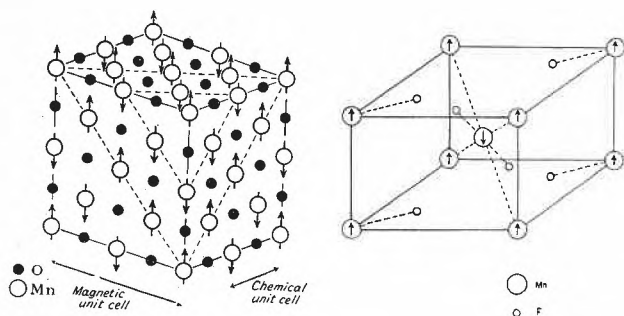


Abb. 3. Links: Magnetische Struktur von MnO (ursprüngliche Annahme). Man nimmt jetzt an, daß die Richtungen der magnetischen Momente in der (111)-Ebene gelegen sind (abwechslungsweise in entgegengesetzten Richtungen in benachbarten [111]-Ebenen) und nicht parallel den Würfelkanten, wie hier angegeben. – Rechts: Magnetische Struktur von MnF₂ (Rutil-Typ)

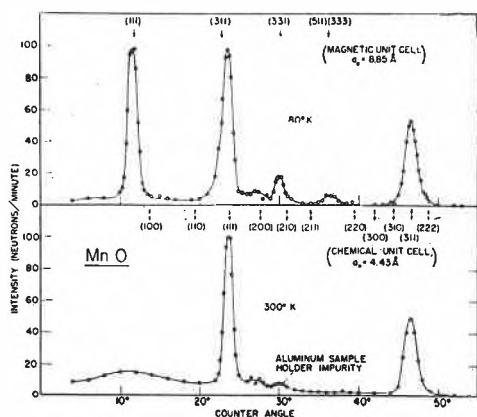


Abb. 4. Oben Aufnahme bei tiefer Temperatur mit Kernreflexen, unten bei höherer Temperatur

MnO hat NaCl-Struktur (Abb. 3, links). Die magnetische Struktur besitzt aber eine doppelt so große Zelle. Bei 116–120°K ist ein Néel-Punkt N_c vorhanden, d.h. unterhalb N_c sind die Spins der Mn²⁺-Ionen geordnet. Abb. 4 oben zeigt das Neutronendiffraktogramm bei 80°K ($< N_c$), unten bei 293°K ($> N_c$). In der oberen Figur sind neben den «Kern»-Reflexen auch noch die «magnetischen» vorhanden; eine Indizierung ist erst mit der doppelt so großen Zelle möglich. Es ist evident, daß solch eine Anordnung durch eine *sw*-Raumgruppe beschrieben werden kann.

MnF₂ (Rutil-Typ) weist die magnetische Struktur der Abb. 3, rechts, auf. Als magnetische Raumgruppe ergibt sich $P4'/mm'$ (chemische = magnetische Zelle).

Chalkopyrit CuFeS₂ (DONNAY *et al.*⁴) weist eine Kristallstruktur ähnlich der Zinkblende auf (Verdoppelung der *c*-Achse, Zn₈S₈ → Cu₄Fe₄S₈). Die Auslöschung der rein magnetischen Reflexe bei Pulver- und Drehaufnahmen ergaben entweder die «weiße» Raumgruppe $I42d$ oder die «schwarz-weiße» $I4'2'd$. Überlegungen, welche Lage ein magnetisches Moment zu den Symmetrieelementen überhaupt einnehmen kann, führen auf $I42d$, d.h. in diesem Falle ist die «chemische» mit der «magnetischen» Raumgruppe identisch.

Dies ist bei Cr₂O₃ (Korund-Typ, $R\bar{3}c$) nicht der Fall. Je zwei der vier Cr-Atome auf den dreizähligen Achsen, welche in der chemischen Raumgruppe durch ein Symmetriezentrum verbunden sind, tragen entgegengesetzte, sich kompensierende magnetische Momente. Daraus folgt die magnetische Raumgruppe $R\bar{3}'c'$.

III. Das Phasenproblem der Kristallstrukturlehre

Die einen Atomkern umgebenden Elektronen können auch kontinuierlich als Elektronenwolken wechselnder Elektronendichte $\varrho(x, y, z)$ beschrieben werden (NOWACKI⁵). Da jeder Kristall aus Zellen aufgebaut ist, welche sich dreifach periodisch wiederholen, ist auch die Elektronendichte ϱ eine dreifach periodische Funktion. Solch eine Funktion kann aber als Fourier-Reihe entwickelt werden, und zwar in der Form

$$\varrho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}]$$

[V = Volumen der Elementarzelle, Σ = Summe über alle auftretenden reflektierenden Netzebenen (hkl), $|F_{hkl}|$ = Größe der Streuamplitude, (hkl) = Frequenz = Indizes derjenigen Netzebenen, an denen die Röntgenstrahlen «gespiegelt» werden, α_{hkl} = Phase der Streuwelle].

Es ist dies analog zu den Verhältnissen in der Akustik, wo ein Ton als Summe rein harmonischer (d.h. $\cos$ -) Wellen mit bestimmten Amplituden, Frequenzen und gegenseitigen Phasenverschiebungen (α) dargestellt werden kann. Experimentell bestimmbar sind bei einer Kristallstruktur V , hkl , $|F_{hkl}|$, denn es ist die Intensität $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$. Wären auch noch alle Phasenwinkel α_{hkl} bekannt, so könnte man mit dem gesamten experimentellen Material einfach eine Rechenmaschine «füttern», welche das Resultat nach kurzer Zeit lieferte. Dies ist nun glücklicherweise nicht der Fall, weil $I \sim |F|^2$ ist. Die Phasen sind also im allgemeinen unbekannt, und obige Fourier-Reihe kann nicht einfach automatisch berechnet werden. Besitzt der Kristall ein Symmetriezentrum als Nullpunkt, so vereinfacht sich das Problem zu

$$\varrho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \pm |F_{hkl}| \cos [2\pi(hx + hy + lz)],$$

d.h. das Phasenproblem besteht im Auffinden der Vorzeichen der Streuamplituden.

Man hat nun mehrere Verfahren entwickelt, um dem Phasenproblem auf den Leib zu rücken; einige davon haben einen durchaus *sophisticated character*. Diese werden nur kurz erwähnt. Wir beginnen mit der

a) Patterson-Synthese

Es ist stets möglich, folgende Reihe zu berechnen:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw),$$

⁴ G. DONNAY, L. M. CORLISS, N. ELLIOTT und J. M. HASTINGS, *Physic. Rev.* 112 (1958) 1917.

⁵ W. NOWACKI, *Fouriersynthese von Kristallen*, Birkhäuser, Basel 1952; *Tschermaks mineralog.-petrogr. Mitt.* 4 (1954) 261 (SANDER-Festschrift).

weil hier nur experimentell direkt beobachtbare Größen eingehen ($|F|^2 \sim I$). Was liefert diese sogenannte *Patterson-Synthese*? Das Resultat ist, daß der Vektor vom Nullpunkt zu einem Maximum der Patterson-Synthese im allgemeinen einem zwischenatomaren Vektor in der Kristallstruktur gleich ist. Eine Patterson-Synthese gibt also über die Vektoren zwischen den Atomen einer Struktur Auskunft. Oder: Man «setzt» sich auf ein Atom und «photographiert» von da die gesamte Struktur (man stellt sich ein «Bild» her); dies macht man für alle Atome. Zum Schluß vereinigt man alle diese Bilder zu einem einzigen, indem man alle Nullpunkte (= «Photographierpunkte») zusammenfallen läßt. Das entstehende Gesamtbild ist die Patterson-Synthese oder der *Vektorraum* der gegebenen Struktur.

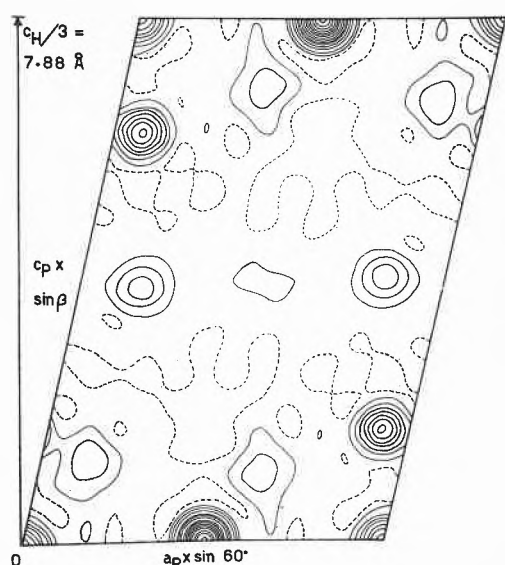


Abb. 5. Fourier-Projektion parallel a_P von Zinkhydroxychlorid II (1 a = 1Zn_I, 1b = 2Zn_{II}, 2 = 1Zn_{II}, 3 = 1Cl, 4 = 2O_I, 5 = 1O_I + 1O_{II}, 6 = 1O_{III})

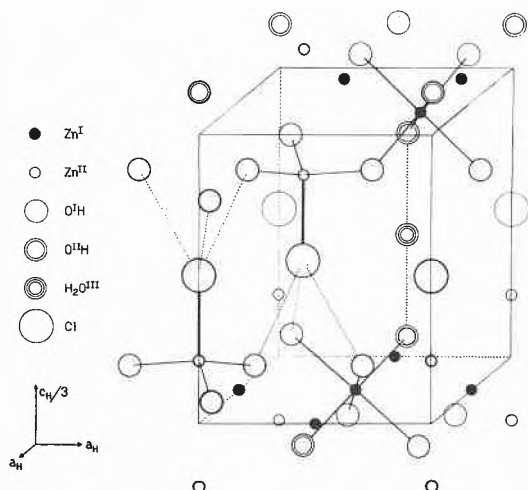


Abb. 6. Perspektivisches Bild von Zinkhydroxychlorid II

Sind in einer Verbindung «schwere» Atome, d.h. solche mit vielen Elektronen, vorhanden, so sind die durch sie erzeugten Maxima in der Patterson-Synthese besonders hoch und gestatten, die Lage dieser schweren Atome zu bestimmen. Ist die Lage der schweren Atome ermittelt, so sind die Phasen auf Grund dieser Atome allein berechenbar; dann kann mittels der beobachteten $|F|$ -Werte und dieser so berechneten Phasen eine Elektronendichtebestimmung (Fourier-Synthese) ausgeführt werden. Beispiel: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (NOWACKI und SILVERMAN⁶). Abb. 5 zeigt die Fourier-Projektion parallel a_P auf eine Ebene normal dazu, und Abb. 6 gibt ein perspektivisches Bild der Struktur.

b) Superposition von Patterson-Synthesen

Es stellt sich die Frage, ob es nicht möglich ist, von der Patterson-Synthese direkt zur Kristallstruktur zu gelangen. Für punktförmige Atome ist der Weg grundsätzlich gangbar; für materielle, ausgedehnte Atome ergeben sich Schwierigkeiten. Durch Überlagerung verschiedener Patterson-Synthesen kann man der wirklichen Struktur ziemlich nahe kommen. Beispiel: Alkaloid *Erythralin* ($\cdot\text{HBr}$) = $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HBr}$ (NOWACKI und BONSMAN⁷). Die Molekülstruktur war mittels chemischer Methoden nicht eindeutig bestimmbar. Im Falle der organischen Verbindungen liefert eine vollständige Kristallstrukturbestimmung natürlich auch sofort die *Konstitution* und die *komplette Stereochemie* des Einzelmoleküls, durch dessen Zusammentreten im Gitter der Kristall entsteht. Die *röntgenographische Konstitutionsermittlung* ist daher eine sehr wichtige Untersuchungsmethode geworden. Im Falle des Alkaloids wurde eine dreidimensionale Überlagerungssynthese, über die Bromlagen superponiert, berechnet, welche beinahe die gesamte Konstitution eindeutig ergab (Abb. 7). Die Stellung der Methoxygruppe am C_3 und die Lage der $(\text{C}_3-\text{O}_{21})$ - und (C_5-N_9) -Bindungen als *cis*-Konfiguration konnten eindeutig ermittelt werden.

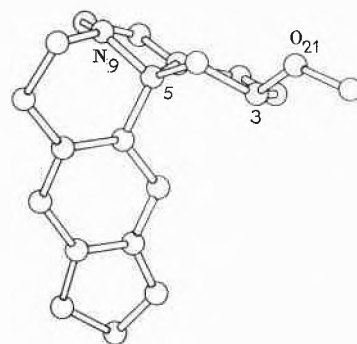


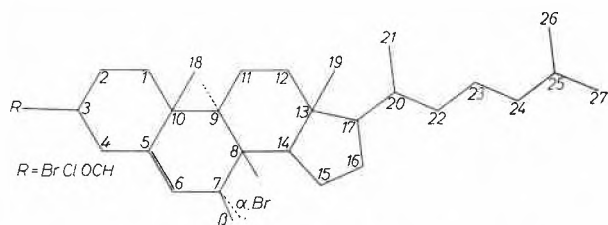
Abb. 7. Das Erythralinmolekül in Parallelprojektion

⁶ W. NOWACKI und J. N. SILVERMAN, *Z. Kristallogr.* 115 (1961) 21.

⁷ W. NOWACKI und G. F. BONSMAN, *Z. Kristallogr.* 110 (1958) 89.

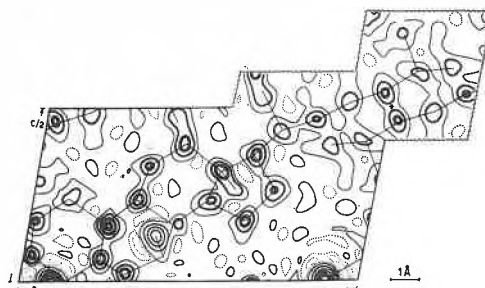
c) Methode des schweren Atomes und der Isomorphie

Dieses Verfahren sei am Beispiel eines Problems aus der Chemie der Sterine erläutert (BÜRKI und NOWACKI⁸; Abb. 8). Bei der Substitution von einem H durch ein Br am C₇-Atom des Bromcholesteryl bromids (-chlorids und -methyläthers) ergeben sich zwei Epimere I und II, von denen das eine (I) stark links-, das andere (II) schwächer rechts-drehend ist. Welche Lage, α oder β , hat das Brom in der Verbindung I, d. h. ist es in *trans*- oder *cis*-Stellung bezüglich des H am C₈? Die Existenz der schweren Br-Atome bzw. der isomorphen Verbindungen Bromid-Chlorid ergaben die Möglichkeit einer Lösung. Die

Abb. 8. Formelbild von 7 α -Bromcholesteryl bromid (S_1)

Lage der Br-Atome ergab sich aus zwei Patterson-Projektionen (Abb. 9). Man kann nun so tun, wie wenn diese schweren Atome den ganzen übrigen Rest des Moleküls überstrahlten, und auf Grund dieser Atome allein die Phasen bzw. die Vorzeichen der Streuamplituden berechnen, um dann mittels der so berechneten Vorzeichen und der beobachteten Streuamplituden eine Elektronendichtebestimmung auszuführen. Diese Methode kann beim Vorliegen eines isomorphen Paares noch verbessert werden. Durch Bildung der Differenz der Streuamplituden der Br- bzw. Cl-Verbindung z. B. und durch Vergleich der sich ergebenden möglichen Vorzeichen mit

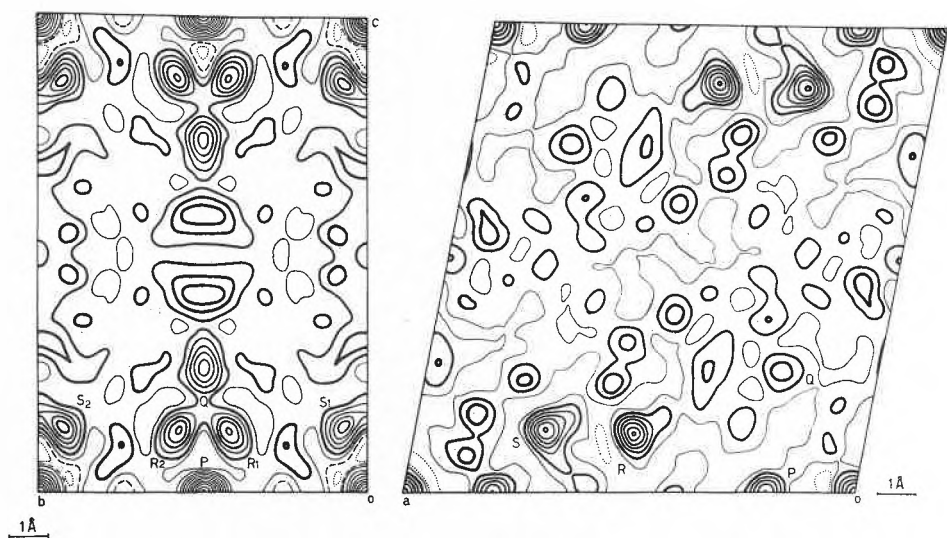
den auf Grund der Br- (Cl-) Lagen berechenbaren Streuamplituden können die Vorzeichen vieler $|F|$ -Werte von Br- und Cl-Verbindung gefunden werden. Abb. 10 zeigt die Fourier-Projektion, welche die Lösung gab: Das Brom am C₇ der Verbindung I ist in α -Stellung, d. h. in *trans*-Position zum H am C₈.

Abb. 10. Fourier-Projektion von S_1 parallel b

d) Methode der Ungleichungen und der Statistik

Falls die Atome einer Verbindung in ihrem Streuvermögen für Röntgenstrahlen nicht allzu verschieden sind, ist es unter Umständen möglich, lediglich bei Kenntnis der ungefähren Bruttoformel und der Dichte der Substanz, d. h. des ungefähren materiellen Inhaltes der Elementarzelle, deren Symmetrie und Abmessungen natürlich bestimmt sein müssen, die Kristall- und damit im Falle der organischen Verbindungen auch die Molekülkonstitution und -struktur *direkt* zu ermitteln. Die Methoden sind mathematischer Natur und eignen sich für eine anschauliche Darstellung nicht sehr gut – die Entwicklung ist hier wie erwähnt zum Teil etwas *sophisticated* geworden.

Im Falle der purinanalogen Verbindung *Xanthazol*, $C_4H_3N_5O_2 \cdot H_2O$ (NOWACKI und BÜRKI⁹) lieferte diese

Abb. 9. Patterson-Projektionen von S_1 parallel a (links) und b (rechts)⁸ H. BÜRKI und W. NOWACKI, *Z. Kristallogr.* 108 (1956) 206.⁹ W. NOWACKI und H. BÜRKI, *Z. Kristallogr.* 106 (1955) 339.

Methode in zwei Schritten die (hier schon bekannte) Konstitution (Abb. 11). Auch die Struktur der *Phthal-säure* (NOWACKI und JAGGI¹⁰) konnte mit Hilfe dieser statistischen Verfahren ermittelt werden.

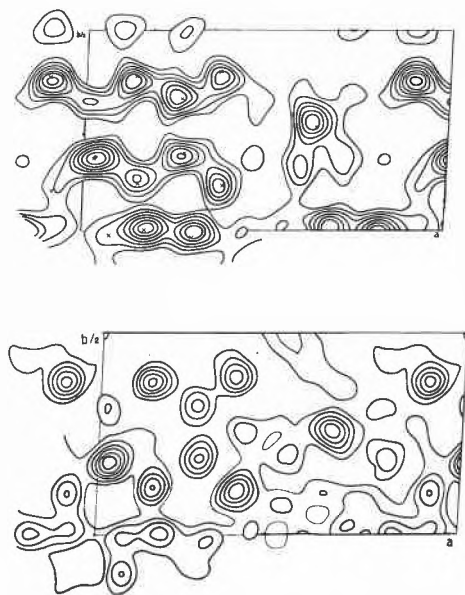


Abb. 11. Xanthazol·H₂O: Fourier-Schnitte durch $z=0$ parallel zur Schichtebene; unten: Verwendung der 200 stärksten Reflexe (18% aller geschätzten), oben: die 13 höchsten Maxima der unteren Figur wurden als «Atome» zum Berechnen von 490 Vorzeichen für den Schnitt oben verwendet; dieser ergibt die Struktur (Konstitution) eindeutig

Es ist zu betonen, wie *wenig* bei dieser Methode vorausgesetzt werden muß: Die Bruttoformel (nicht einmal mit vollkommener Exaktheit!), die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle, d. h. der materielle Zellinhalt (der sich aus der Dichte ergibt), Symmetrie und Abmessungen der Elementarzelle genügen, um die Konstitution in *direkter* Weise, im übrigen ganz voraussetzungslos, auf röntgenographische Weise zu bestimmen.

IV. Kristallchemie einiger Silikate und Sulfide

Das Mineral *Beryll*, das in reiner, himmelblauer Ausbildung als Edelstein sehr geschätzt wird, weist die chemische Formel $\text{Be}_6\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ auf. Dies ist aber eine Idealformel, denn fast alle Analysen zeigen die Anwesenheit von Alkalien und von Wasser. Die der Idealformel entsprechende Kristallstruktur besitzt ein Gitter mit (Be-O-, Si-O)-Tetraedern und (Al-O)-Oktaedern, das parallel der Hauptachse leere Kanäle aufweist. Sind solche Kanäle vorhanden, so müßte es möglich sein, Gase (bestehend aus Molekülen von geeignetem Durchmesser) durch solche Kristalle hindurchdiffundieren zu lassen. Es zeigte sich aber, daß dies beim Beryll gerade nicht möglich ist, woraus man schließen kann, daß die Kanäle

vermutlich gar nicht leer sind. Solch ein Beryll, und zwar ein Sc-haltiger, der den Namen *Bazzit* trägt, wurde untersucht (BERGERHOFF und NOWACKI¹¹), und es wurde wirklich gefunden, daß die Elektronendichtekarte einer Projektion parallel zur Kanalachse in ihrem Zentrum ein starkes Maximum aufweist, das durch die Alkalien, das Wasser und außerdem vorhandene seltene Erden bedingt ist (Abb. 12). Oft enthält der Beryll auch He als Einschluß.

Die erwähnte Diffusion von Gasen durch Hohlräume eines Gitters ist aber bei einer Sorte von Silikaten, den *Zeolithen*, sehr wohl möglich. Diese Eigenschaft wird auch technisch zur Trennung von Gasgemischen verwendet; die Zeolithe wirken als *Molekularsiebe*, indem die große Moleküle durch eine gegebene Struktur nicht hindurchdiffundieren können, während es bei den kleinen noch möglich ist. Diese Zeolithe werden jetzt auch synthetisch hergestellt.

Beispiel: *Faujasit* (BERGERHOFF, BAUR und NOWACKI¹²), $\text{NaCa}_{0.5}(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kubisch, $a = 24.74 \text{ \AA}$, $Z = 192/7$ Formeleinheiten pro Zelle; in der Abb. 13 sind die Ecken der Kubooktaeder durch Si, Al-Atome besetzt, welche von (nicht abgebildeten) O-Atomen tetraedrisch umgeben sind. In der [110]-Richtung sind Kanäle von 6 bis 7 Å Durchmesser vorhanden.

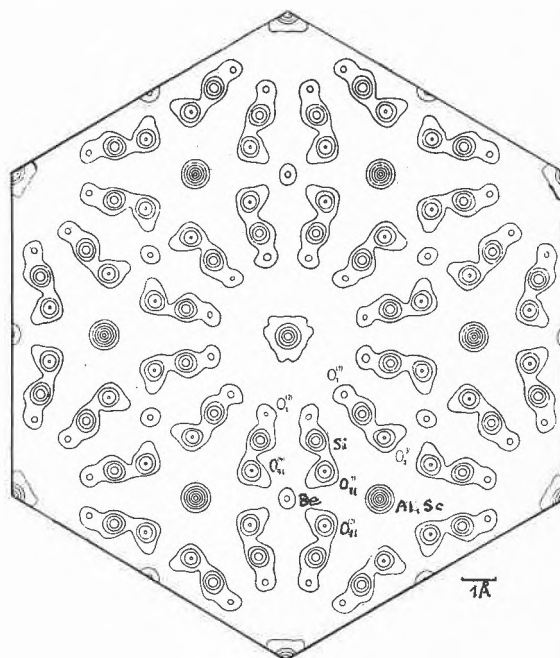


Abb. 12. Projektion der Elektronendichte des Sc-haltigen Beryll (Bazzit) parallel der c -Achse

Ein anderer Zeolith, dessen vor etwa 25 Jahren ermittelte Struktur verschiedene unwahrscheinliche Züge aufwies (Kanäle von nur $\Phi = 3 \text{ \AA}$), ist der *Chabasit*, eben-

¹⁰ W. NOWACKI und H. JAGGI, *Z. Kristallogr.* 109 (1957) 4.

¹¹ G. BERGERHOFF und W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 35 (1955) 410.

¹² G. BERGERHOFF, W. H. BAUR und W. NOWACKI, *Neues Jb. Mineralog.* 1958, 193.

falls ein Na-K-Ca-Alumosilikat $(\text{Na}_2, \text{K}_2)_{0,4} \text{Ca}_{3,3} (\text{Si}_{16,6} \text{Al}_{7,4} \text{O}_{48}) \cdot 0,5 \text{Na}(\text{OH}) \cdot 23,35 \text{H}_2\text{O}$. Die mit Hilfe der Methode der Ungleichungen ermöglichte direkte drei-

wahre Struktur mit der großen Zelle ist offenbar sehr kompliziert, während die Pseudostruktur (mit der kleinen Zelle) sehr genau bestimmt werden konnte (Abb. 14).

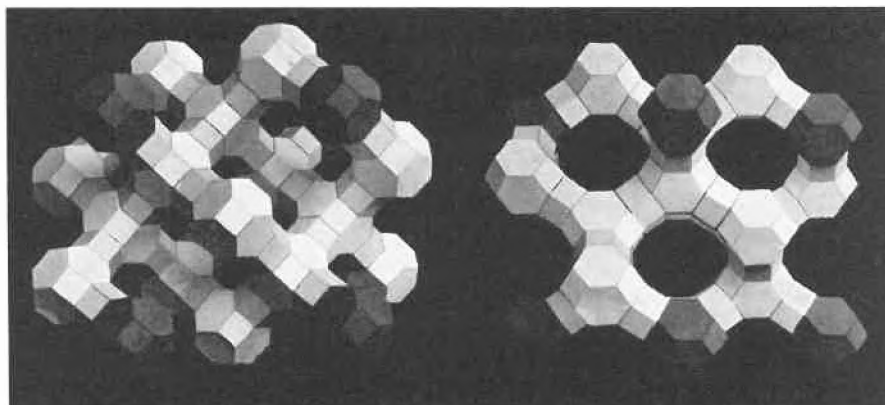


Abb. 13. Modell der Si(Al)-Lagen (= Ecken der Kubooktaeder) im Faujasit; links: parallel [100], rechts: parallel [110] die weiten Kanäle

dimensionale Fourier-Synthese (NOWACKI, KOYAMA und MLADECK¹³) ergab eine neue Struktur mit größeren Kanälen von $\Phi = 4 \text{ \AA}$ (Ar, $\text{CH}_4 = 3,84, 4,25$ schnelle Sorption; Propan 4,9, *n*-Butan langsame Sorption, *iso*-Butan 5,6 $\text{ \AA}$ = keine Sorption) und «Käfigen», begrenzt von zwei Sechsecken, $6 + 6$ Quadraten und von sechs Achtecken; daneben sind noch hexagonale Prismen vorhanden (Ecken = Si, Al). Dieses große Polyeder grenzt mit sechs Achtecken an sechs umgebende gleiche Polyeder. Auf diese Weise ist ein Diffundieren in den verschiedenen Richtungen durch die Achtecke von etwa 4 $\text{ \AA}$ möglich.

Diejenige Mineralgruppe, welche kristall- und strukturell noch am wenigsten erforscht wurde, ist aber zweifellos diejenige der *Sulfide*. Durch die Wiedererschließung der Mineralagerstätte im Lengenbach (Binnenthal, Kanton Wallis) (NOWACKI¹⁴⁻¹⁹) sind wir auf das Problem der Struktur der Spießglanze, insbesondere der «Sulfosalze», gestoßen. Die Fundstelle befindet sich in weißem, zuckerkörnigem Dolomit; häufigste Begleiter der Sulfosalze sind Pyrit (FeS_2), Realgar (As_4S_4) und Zinkblende (ZnS). Mehrere der Lengenbacher Sulfosalze sind vom Typus $x\text{PbS} \cdot y\text{As}_2\text{S}_3$, d. h. es sind reine Blei-Arsen-Spießglanze. Das häufigste ist der *Skleroklas* oder Sartorit $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ ($x = y = 1$). Er ist monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 3 \cdot 19,62$, $b = 7,89$, $c = 11 \cdot 4,19 \text{ \AA}$, d. h. die

Jedes Pb-Atom ist von $8 + 1 = 9$ S-Atomen im Abstand 2,95 bis 3,42 $\text{ \AA}$ umgeben, jedes As-Atom von $3 + 2 = 5$ S im Abstand 2,14 bis 2,92 $\text{ \AA}$. Die Struktur weist (Pb-S)-Schichten parallel (100), welche durch (As-S)-Regionen getrennt sind, auf [gute Spaltbarkeit // (100)]. Parallel der *c*-Achse sind $(\text{AsS}_2)_n$ -Ketten vorhanden.

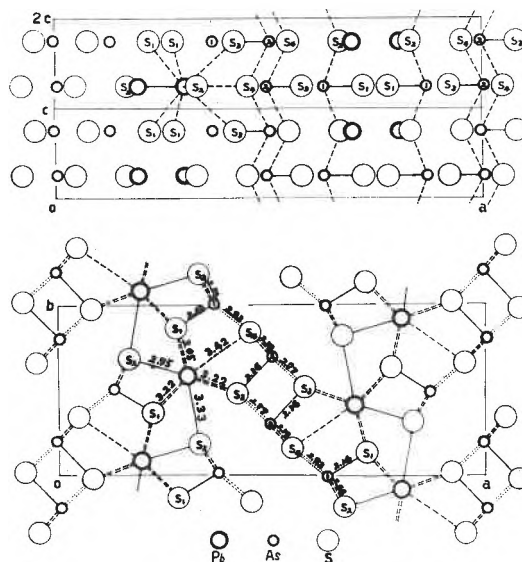


Abb. 14. Projektion der Pseudostruktur von Skleroklas auf die (010)-Ebene (oben) und die (001)-Ebene (unten)

Auch die Struktur von Galenobismutit¹⁹ wurde neu bestimmt, wobei sich die Bi- und Pb-Lagen aus der Koordination und den Abständen zu den S-Atomen ergaben.

¹³ W. NOWACKI, H. KOYAMA und M. MLADECK, *Experientia* 14 (1958) 396.

¹⁴ W. NOWACKI, *Mitt. Natf. Ges. Bern* 18 (1960) 35.

¹⁵ W. NOWACKI und V. KUNZ, *Chimia* 13 (1959) 294.

¹⁶ W. NOWACKI, H. BÜRKI, Y. IITAKA und V. KUNZ, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 41 (1961) 103.

¹⁷ W. NOWACKI und V. KUNZ, *Neues Jb. Mineralog.* 1961, 94.

¹⁸ Y. IITAKA und W. NOWACKI, *Acta Crystallogr.* (im Druck; Verfeinerung der Pseudostruktur von Skleroklas).

¹⁹ Y. IITAKA und W. NOWACKI, *Acta Crystallogr.* (im Druck; Strukturbestimmung von Galenobismutit).

V. Kristallchemie organischer Verbindungen

a) Allgemeine Bauprinzipien der Kristallstrukturen organischer Verbindungen

Man kann sich fragen, ob alle 230 möglichen Raumgruppen in der Natur realisiert sind und in welcher Weise. Von etwa 4000 Verbindungen ist die Raumgruppe bestimmt worden. Eine Statistik wurde darüber ausgearbeitet (NOWACKI²⁰). Es ergab sich, daß die *organischen* Verbindungen *niedrige* Symmetrien (triklin, monoklin und orthorhombisch), die *anorganischen* aber *hohe* Symmetrien (orthorhombisch bis kubisch) «bevorzugen».

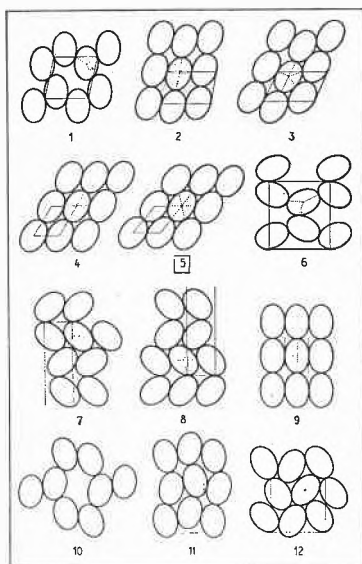


Abb. 15. Zwölf ebene Ellipsenpackungen; Nr. 1 ist beim Xanthazol·H₂O weitgehend realisiert

Die organischen Verbindungen insbesondere kristallisierten zu 41% in nur *drei* Symmetriegruppen ($C_2^2-P2_1$, $C_{2h}^5-P2_1/c$, $D_2^4-P2_12_12_1$), nämlich in solchen mit zweizähligen Schraubenachsen, Gleitspiegelebenen oder Symmetriezentren. Diese Symmetrieelemente erzeugen *Zickzackketten* von Molekülen, welche Dipolabsättigung und eine gute Raumerfüllung der in erster Näherung ellipsoidalen Moleküle gestatten. Die *Zickzackkette* ist das *wesentliche Grundbaumotiv der Kristallstrukturen organischer Verbindungen*. Die beobachtete, enorme Symmetriegruppenselektion kann daher mittels weniger Annahmen verständlich gemacht werden. Das Tendieren der anorganischen Verbindungen zu höheren Symmetrien rührt von der Existenz von mehr oder weniger deformierten Kugelpackungen, z. B. von O oder S, her. Bei den organischen Verbindungen haben wir eher *Ellipsoidpackungen* vor uns, über die man theoretisch fast nichts weiß. Abgeleitet wurden die zweidimensionalen *Ellipsen-*

packungen (NOWACKI²¹), als Vorstufe zum dreidimensionalen Problem (Abb. 15). Diese Ellipsenpackungen sind bei flachen Molekülen durchaus realisiert (Nr. 1 beispielsweise beim obenerwähnten Xanthazol·H₂O).

VI. Die allgemeine Bedeutung der Symmetriellehre für das naturwissenschaftliche Denken

Symmetrien spielen nicht nur in der Kristallographie, sondern in vielen Naturwissenschaften eine fundamentale Rolle (NOWACKI²²). Insbesondere in der Physik sind die Betrachtungen über Symmetrien sehr wichtig und aktuell geworden; soweit uns aber bekannt, wird in diesen Arbeiten wohl PLATO oder DEMOKRIT zitiert, hingegen trifft man das Wort Kristallographie sehr selten an.

Der physikalische Raum hat bestimmte Eigenschaften: Er ist homogen und isotrop. Man spricht auch von Translations- und von Rotationssymmetrie, d. h. das Ergebnis eines Versuches ist vom Ort, wo es ausgeführt wird, und von einer eventuellen Drehung der ganzen Versuchsanordnung unabhängig. Damit äquivalent sind die Sätze von der Erhaltung von Energie und Impuls und von Drehimpuls. Außerdem hatte man bis vor etwa vier bis fünf Jahren stets angenommen, daß der physikalische Raum auch eine Spiegelungssymmetrie aufweist, d. h. es gibt keinen in der Natur des Raumes liegenden Unterschied zwischen links (*L*) und rechts (*R*), oder: die Naturgesetze machen zwischen *L* und *R* keinen Unterschied, oder: wenn ein Vorgang in der Natur die Symmetrie einer *L*-Schraube aufweist, dann ist der analoge Vorgang mit einer *R*-Schraube gleich wahrscheinlich. Dies ist der Satz von der *Erhaltung der Parität P*.

Im Sommer 1956 wiesen zwei in den USA arbeitende chinesische Physiker, LEE und YANG, darauf hin, daß dieser Satz für sogenannte schwache Wechselwirkungen keineswegs bewiesen sei, und gaben Experimente an, wie er geprüft werden könnte. Die Physik der Elementarteilchen unterscheidet nämlich drei Arten von Wechselwirkungen: starke, mittlere oder elektromagnetische und schwache. Die Kräfte verhalten sich wie $1:10^{-2}:10^{-12}$; starke: z. B. *p-p*, *p-n*, *n-n* innerhalb des Kernes, mittlere: Kräfte zwischen geladenen Teilchen; schwache: z. B. Zerfall eines radioaktiven ⁶⁰Co-Atomkernes unter Aussendung von β -Strahlen (Elektronen). Hinzufügen kann man noch die Gravitationskräfte, welche aber wegen ihrer ganz anderen Größenordnung hier keine Rolle spielen. Es wurde nun folgendes Experiment ausgeführt: durch ein starkes Magnetfeld wurden bei sehr tiefer Temperatur (0,01 °K) die Spinnomente von ⁶⁰Co-Atomkernen ausgerichtet. Hierauf beobachtete man: erstens, daß viel mehr Elektronen in der dem Kernspin entgegengesetzten Richtung austreten, d. h. die Winkelverteilung

²⁰ W. NOWACKI, Part II, in J. D. H. DONNAY und W. NOWACKI, *Crystal Data* (Geological Society of America, Mem. 60, New York 1954); *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1957.

²¹ W. NOWACKI, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 28 (1948) 502 (NIGGLI-Festschrift).

²² W. NOWACKI, *Symmetrie und Form*, *Mitt. Naturf. Ges. Bern* 1940, 5-18.

der emittierten Elektronen ist ausgesprochen asymmetrisch, und zweitens, daß der Elektronenspin der ausgesandten Elektronen mit ihrer Fortpflanzungsrichtung eine *L*-Schraube bildet. Wird ^{58}Co verwendet, das Positronen (e^+) aussendet, so sind die Verhältnisse spiegelbildlich, d.h. mehr Positronen in Richtung des Kernspins bzw. Auftreten einer *R*-Schraube. Das Positron (e^+) ist das zum Elektron (e^-) gehörige *Antiteilchen*. Zu jedem Elementarteilchen gibt es ein Antiteilchen (das Antineutron z. B. ist gleich dem Neutron, nur mit entgegengesetztem magnetischem Moment).

Es steht also außer Zweifel, daß beim radioaktiven ^{60}Co -Zerfall die negativen Elektronen eine *L*-Schraube bevorzugen, d. h. die *Parität* ist in diesem Falle *verletzt*.

Dieses Ergebnis war vor vier Jahren eine Sensation! Am 17. Januar 1957 soll PAULI an WEISSKOPF geschrieben haben: «Ich glaube nicht (nicht dick unterstrichen), daß Gott ein schwacher Linkshänder ist, und ich wette jede Summe, daß die Versuche Symmetrie ergeben werden.» Zwei Tage später wurden die Versuche abgeschlossen. Sie zeigten unwiderruflich, daß es bei schwachen Wechselwirkungen keine rechts-links-Symmetrie gibt (SALAM²³).

Bei den schwachen Wechselwirkungen wird aber nicht nur die Parität, sondern gleichzeitig auch die *Ladungssymmetrie* *C* (*C* = charge) verletzt, d.h. die Ersetzung eines Teilchens durch sein Antiteilchen ist – *ceteris paribus* – physikalisch unmöglich. Zum Beispiel kann in obigem Versuch das negative Elektron unter Beibehaltung der *L*-Schraubung nicht durch das positive Positron ersetzt werden (weil dann die *R*-Schraube entstünde).

Daneben gibt es noch die *Zeitsymmetrie* *T*. Das bedeutet, daß jeder physikalische Vorgang gewissermaßen auch rückwärts verlaufen kann. Soviel wir orientiert sind, ist die Frage nach der allgemeinen Gültigkeit der Zeitsymmetrie bei schwachen Wechselwirkungen noch

offen. Nimmt man an, daß sie Gültigkeit habe, wie dies z.B. beim β -Zerfall richtig zu sein scheint, so hätten wir die in Tabelle 1 gezeigte Übersicht.

Nun gilt für diese Vorgänge wahrscheinlich das sogenannte *P·C·T-Theorem*, d.h. die Invarianz des Produktes *P·C·T*; mit andern Worten: Bei Annahme der Gültigkeit der Zeitsymmetrie ist jede Verletzung der Spiegelsymmetrie (= Parität) mit einem Ersatz von Materie durch Antimaterie (= Verletzung der *C*-Symmetrie; oder umgekehrt) verknüpft; oder (LÜDERS²⁴): «Man könnte sagen, daß der physikalische Raum als solcher immer noch gegenüber Spiegelung symmetrisch ist, d.h. gegenüber der Ersetzung von *R*-Schrauben durch *L*-Schrauben-Regeln, und daß die Bevorzugung eines bestimmten Schraubensinnes nur durch das Vorhandensein von Materie oder Antimaterie in der betreffenden Raumgegend gegeben ist.»

Eines ist sicher: Die moderne theoretische Physik sucht nach Grundgleichungen oder nach einer Grundgleichung (?) mit möglichst vielen und umfassenden Symmetrieforderungen. Die ganze Theorie erhält dadurch einen «eigentümlichen Charakter von Geschlossenheit», wie er in der Kristallographie seit jeher zutage trat.

Jede Wissenschaft von der Materie sollte daraufhin geprüft werden, in welcher Weise sie mit der Wissenschaft des Psychischen in einem eventuellen Zusammenhang steht, denn es wird niemand leugnen wollen, daß die Realität nicht nur aus dem Materiellen besteht. Im Grunde genommen bereitet uns die Materie ja auch gar keine Schwierigkeiten; ob dies für die Psyche ebenso zutrifft, steht auf einem anderen Blatt geschrieben.

Es ist ein altes Problem, das Physische und das Psychische zu vereinen: die Alchemie war solch ein Versuch, der aber scheiterte. Dem Modernen stehen neue Erkenntnisse über die Struktur einerseits der Materie, andererseits

Tabelle 1: Vergleich von starken, elektromagnetischen und schwachen Wechselwirkungen (nach SALAM²³)

	stark 1 $p, n, \Lambda^0, \Sigma, \Xi, \pi, K$	elektromagnetisch 10^{-2} $p^+, \pi^+, \Sigma^\pm, K^\pm, \Xi^\pm, e^\pm, \mu^\pm, \gamma$	schwach 10^{-12} $n, \pi, \mu, \Lambda^0, \Sigma, \Xi, K$ Zerfall	Gravitation 10^{-38}
1. Erhaltung der Ladung	*	*	*	
2. Erhaltung der schweren Teilchen . .	*	*	*	
Erhaltung der leichten Teilchen . . .	—	*	*	
Raum-Zeit				
3. Translationssymmetrie	*	*	*	
4. Rotationssymmetrie	*	*	*	
5. Raum-Spiegelsymmetrie <i>P</i>	*	*	×	*
6. Zeit-Spiegelsymmetrie <i>T</i>	*	*	?	*
			(* β -Zerfall)	
7. Drehsymmetrie des Spinraums	*	×	×	
8. Teilchen-Antiteilchen-Symmetrie <i>C</i> .	*	*	×	*
<i>P · C · T</i> -Invarianz				

²³ A. SALAM, *Endeavour* 17 (1958) 97.

²⁴ G. LÜDERS, *Naturwiss.* 44 (1957) 273.

der Psyche offen, und eine einheitliche Beschreibung kann versucht werden. Es besteht nämlich eine sehr enge Analogie zwischen den *Symmetrieelementen* auf der einen und den *Archetypen* der Psychologie auf der anderen Seite (NOWACKI²⁵). Beides sind «Anordner»: die Symmetrieelemente ordnen Materie zu gesetzmäßigen Gestalten (zu Kristallen, Molekülen, Atomen, Kernen, ...), die Archetypen ordnen psychische, eventuell psychoide Gegebenheiten sinnvoll an. Beide bilden in einem allgemeinen Sinn eine *Gruppe*. An sich sind sowohl die Sym-

metrieelemente wie die Archetypen als etwas Geistiges unanschaulich; sie werden erst manifest, wenn sie sich mit einem bestimmten Inhalt füllen. Dies kann auf die mannigfaltigste Weise geschehen, wodurch die Vielfalt der Erscheinungsformen der Realität erzeugt wird.

Es war der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts vorbehalten, auf völlig verschiedenen Wegen zu der Erkenntnis der Struktur des Materiellen und des Psychischen zu gelangen; es wird wahrscheinlich eine wesentliche Aufgabe der Zukunft sein, diese Entwicklung fortzusetzen und – vor allem – zu versuchen, eine Brücke zwischen den beiden Welten zu schlagen. Ob dies möglich sein wird, wissen wir nicht.

²⁵ W. NOWACKI, Die Idee einer Struktur der Wirklichkeit, *Mitt. Naturf. Ges. Bern* 14 (1957) 141–57 (Ehrenband BLUNTSCHLI).