

ANGEWANDTE CHEMIE

85. Jahrgang 1973
Heft 14
Seite 595-632

Strukturinformationen aus Habitus und Tracht von Kristallen

Von Heinz Föllner^[*]

Die Frage, ob sich aus der äußeren Form der Kristalle, d.h. aus Habitus und Tracht, Informationen über die innere Struktur ableiten lassen, ist oft diskutiert worden. Eine Regel von *Donnay* und *Harker* versucht den Zusammenhang auf der Basis strukturgeometrischer Gesichtspunkte herzustellen. Abweichungen von dieser Regel machen deutlich, daß rein geometrische Korrespondenzkriterien nur mit Einschränkung anwendbar sind. Bei der PBC-Vektor-Methode werden auch physikalische Faktoren berücksichtigt. Eine Kombination beider Methoden kann bei der Kristallstrukturbestimmung organischer Verbindungen in einigen Fällen praktische Bedeutung erlangen.

1. Einleitung

Die Entwicklung der Kristallstrukturbestimmung hat in theoretischer und experimenteller Hinsicht inzwischen einen so hohen Stand erreicht, daß detaillierte Aussagen über den Kristallaufbau und über Bindungen zwischen den Atomen möglich sind. Das darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Prozesse, die zum Kristallaufbau führen, auch heute noch weitgehend unbekannt sind. Eine befriedigende Erklärung, warum die Natur für eine Substanz eine bestimmte Kristallstruktur bevorzugt, ist bisher nur in seltenen Fällen möglich.

Seit Kristalle das Objekt wissenschaftlicher Untersuchungen sind, ist die Frage nach der Beziehung zwischen äußerer Kristallform und innerer Kristallstruktur Thema zahlreicher Arbeiten gewesen. Ein erster Schritt zum Verständnis der kristallinen Substanzen war im 17. Jahrhundert die Entdeckung des Gesetzes der Konstanz von Winkeln zwischen gleichartigen Flächen einer Kristallart. Die Erkenntnis, daß jeder chemisch einheitliche Stoff eine charakteristische Gruppe von Kristallgestalten bildet, ließ bereits eine

Identifizierung von Kristallarten zu. Nachdem mit röntgenographischen Methoden die Aufklärung der Kristallstrukturen gelang, war damit die Voraussetzung geschaffen, um gesetzmäßige Beziehungen zwischen Struktur und morphologischer Erscheinung abzuleiten.

1.1. Korrespondenz zwischen Struktur und Kristallform

Die Beziehung zwischen Struktur und Wachstumskörper wird über das Gleichgewichtspolyeder hergestellt. Nach *Gibbs*^[1] spielt die spezifische freie Oberflächenenergie für Tracht und Habitus der Kristalle eine entscheidende Rolle. Der Gibbs-Curiesche Satz definiert das Oberflächenpolyeder, das dann vorliegt, wenn die freie Energie ein Minimum erreicht hat. *Wulff*^[2] konnte zeigen, daß auch die Umkehrung dieses Satzes gilt^[3,4]. Bei bekannter freier Oberflächenenergie aller Flächen eines Kristalls ist das Gleichgewichtspolyeder konstruierbar. Da die freie Oberflächenenergie – von einigen einfachen Fällen abgesehen – bisher nicht in allgemeiner Form angegeben werden kann^[5,6], ist eine Anwendung dieses Satzes auf praktische kristallmorphologische Probleme nicht möglich. Erschwerend kommt hinzu, daß Gleichgewichtspolyeder und realer Wachstumskörper nur selten übereinstimmen.

[*] Doz. Dr. H. Föllner
Mineralogisch-Kristallographisches Institut der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Sägemüllerstraße 4

Ein anderer Weg zur Herstellung einer Korrelation zwischen Kristallstruktur und Wachstumsform ist im streng geometrischen Aufbau der Kristalle begründet. Wie noch gezeigt wird, erweist sich diese Art der Betrachtung in vielen Fällen als unzureichend. Die angedeuteten Zusammenhänge sind in Abbildung 1 zusammengestellt.

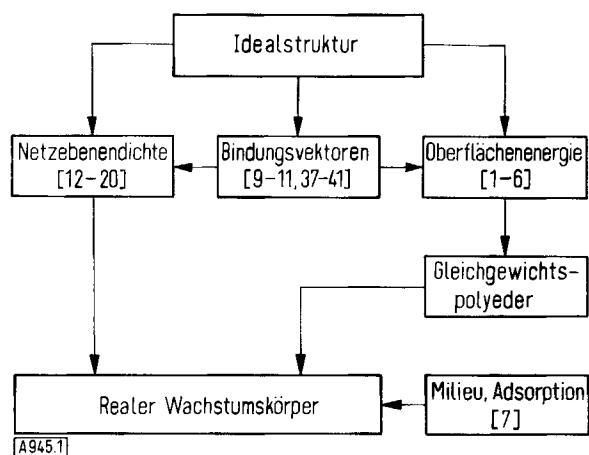


Abb. 1. Korrespondenz zwischen Kristallstruktur und morphologischer Erscheinung.
[A945.1]

2. Die Donnay-Harkersche Regel

2.1. Das Bravaisse Gesetz

Umfangreiche morphologische Studien, besonders an den natürlich vorkommenden Mineralien, haben ergeben, daß die Zahl verschiedenartiger Flächen bei einer bestimmten Kristallart klein ist. Die Millerschen Indices ($h k l$) sind in der Regel einfache ganze Zahlen. Diese Tatsache ist einleuchtend, wenn man davon ausgeht, daß die Wachstumsgeschwindigkeit einer Kristallfläche besonders von Unebenheiten wie Stufen oder Knickstellen abhängt, die höher indizierte Flächen auszeichnen. Daß sich an diesen Stellen besonders leicht weitere Bausteine anlagern, zeigen

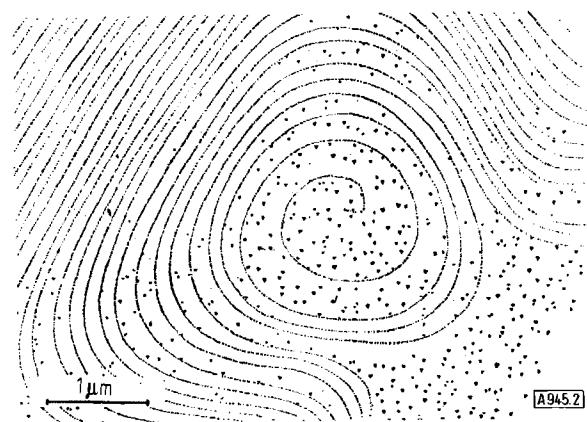


Abb. 2. Wachstumsstufen einer Schraubenversetzung auf einer (111)-Fläche eines Silberkristalls [8].
[A945.2]

recht eindrucksvoll die Abbildungen von dekorierten Kristallflächen, die Baufehler wie Schrauben- oder Stufenversetzungen enthalten (Abb. 2).

Die Verknüpfung von Struktur und äußerer Kristallform gelang Bravais^[12] und Friedel^[13–16] unter der Voraussetzung, daß die Netzebenen, die durch ein Strukturgitter gelegt werden können, und die Kristallflächen parallel verlaufen. Eine Fläche ist dabei morphologisch um so wichtiger, je dichter sie mit Bausteinen besetzt ist. Die Belastungsdichte einer Netzebene, die als Anzahl der Atome pro (einfach primitiver) Flächeneinheit definiert ist, ergibt ein Maß für die morphologische Wichtigkeit einer Kristallfläche. Die Belastungsdichte ist damit proportional dem Netzebenenabstand, dessen Berechnung nur die Kenntnis der Gitterkonstanten erfordert. Dieses einfache Kriterium hat sich für das Aufstellen von Flächenrangfolgen bei einer Reihe von Substanzen als wirkungsvoll erwiesen.

2.2. Der Einfluß der Struktursymmetrie auf die Kristallform

Die 230 kristallographischen Raumgruppen gehen aus der Kombination von Symmetrieelementen wie Drehung, Spiegelung und Translation hervor. Die Koppelung von Translation mit Drehung oder Spiegelung führt zu den Schraubenachsen bzw. Gleitspiegeln. Diese zusammengesetzten Symmetrieelemente sind in einigen der 14 Bravais-Gitter enthalten, die den Raumgruppen als Translationsgitter zugrunde liegen. Donnay und Harker^[17, 18] erkannten, daß Schraubenachsen und Gleitspiegeln die Belastungsdichte von Netzebenen in bestimmten Zonen verändern, eine Tatsache, auf die schon Niggli^[19] hingewiesen hatte.

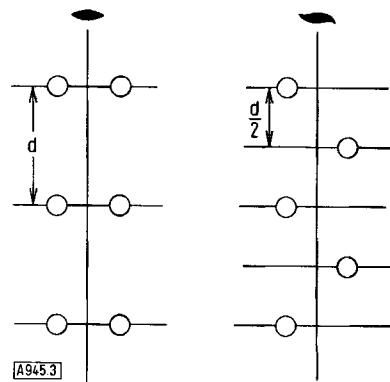


Abb. 3. Änderung der Netzebenenbelastung durch Schraubenachsen.
[A945.3]

An der Abbildung einer zweizähligen Schraubenachse (Abb. 3) wird deutlich, daß normal zur Achse Zwischenschichten mit der halben Belastungsdichte entstehen. Die morphologische Bedeutung dieser Kristallfläche wird dadurch herabgesetzt. Ein bekanntes Beispiel ist der Quarz^[18], der in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}_12$ ($P3_2$) kristallisiert. Die dreizählige Schraubenachse bewirkt, daß die Basisfläche (0001) nur die achte Stelle in der Rangfolge der möglichen Flächen einnimmt. In der Tat werden Quarzkristalle mit ausgebildeter (0001)-Fläche nur sehr selten gefunden (Abb. 4).

Gleitspiegeln haben eine ähnliche Wirkung auf die Belastungsdichte bestimmter Ebenen. In Abbildung 5 ist eine Gleitspiegalebene parallel zur Zeichenebene mit einer

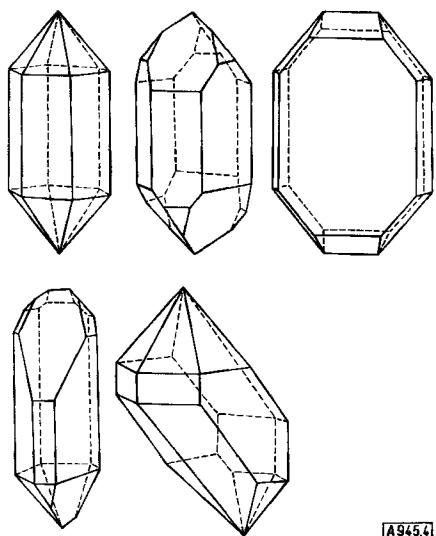


Abb. 4. Verschieden ausgebildete Quarzkristalle. Die Basisfläche (0001) ist hier nicht vertreten.

Translationskomponente längs der b-Achse dargestellt. Die richtige Flächenrangordnung ergibt sich hier durch Verdoppelung der (0kl)-Tripel mit ungeradem k-Index. Es ist einleuchtend, daß auch mehrfach primitive Translationsgitter (flächen- und innenzentrierte Gitter) die Belastungsdichte ausgezeichneter Netzebenen erhöhen und damit die morphologische Rangfolge ändern.

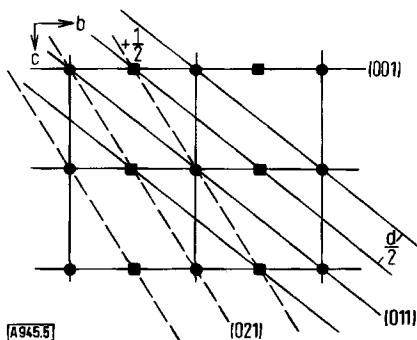


Abb. 5. Änderung der Netzebenenbelastung durch Gleitspiegelebenen.

Nach *Donnay* und *Harker* kann für jede Raumgruppe eine charakteristische Rangordnung der Flächenformen aufgestellt werden. Das bedeutet, daß von der Kristallmorphologie her Rückschlüsse auf die Symmetrie der Atomanordnung möglich sind. Die systematische Durchführung für alle 230 Raumgruppen führt zu 97 „morphologischen Aspekten“, deren Auswahlregeln in enger Verwandtschaft zu den in der Röntgenographie bekannten Auslöschungsge setzen stehen.

Zwei Beispiele sollen diese Methode näher erläutern. Das Mineral Granat, $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3$, kristallisiert in der kubischen Raumgruppe I a3d^[18]. Die dominierenden Flächenformen sind {011}, {112} und {123}. Würfel- und Oktaederform kommen seltener vor. Das Auftreten der ersten Gruppe von Flächen weist auf eine innenzentrierte Elementarzelle hin. Bei einem innenzentrierten Translationsgitter werden Ebenen bevorzugt, bei denen $h+k+1$ eine gerade Zahl ist.

Die röntgenographische Strukturbestimmung hat für Aragonit die Raumgruppe P mcn ergeben^[20, 21]. Die in den drei Zonen [100], [010] und [001] auftretenden Flächenformen führen zum morphologischen Aspekt P*cn, der den Raumgruppen P2₁cn oder P mcn entspricht. Untersuchungen dieser Art haben *Donnay* und *Harker*^[17, 18] unter anderem an Pyrit, Schwefel, Spinell, Analcim, Muskovit, Goethit, Lepidokrokit, Columbit, Baryt und Stephanit erfolgreich durchgeführt. Ferner konnte die Methode bei Phosphophyllit, Hopeit, Desclozit, Strengit, Variscit und Skorodit angewendet werden^[22].

Auf einer ähnlichen Basis beruht ein Verfahren von *Niggli*^[23], das Kristallzonen als ausgezeichnete strukturelle Richtungen in den Vordergrund stellt. Solche Richtungen sind durch den kürzesten Abstand zwischen gleichen Bausteinen charakterisiert. Das Formensystem einer Raumgruppe kann aus spezifischen Zonen entwickelt werden.

2.3. Abweichungen von der Donnay-Harkerschen Regel

Die Donnay-Harkersche Regel hat bei vielen Substanzen Übereinstimmung von Kristall- und Struktursymmetrie ergeben. Mit wachsendem Untersuchungsmaterial wurden aber auch Fälle mit Diskrepanzen zwischen morphologischem und strukturellem Typ bekannt. Abweichungen von einer Regel geben zu kritischen Betrachtungen Anlaß. Im folgenden sollen die Grenzen der Anwendungsmöglichkeiten des Donnay-Harkerschen Verfahrens diskutiert werden.

1. Mit der Netzebenenbelastung werden definitionsgemäß nur komplanare Bausteine erfaßt. Die Oberflächenatome befinden sich in der Regel nicht auf Ebenen im mathematischen Sinn. Der Begriff der Belastungsdichte ist daher nur bei zu vernachlässigender Oberflächenschichtdicke sinnvoll.
2. Die Allgemeingültigkeit der Donnay-Harkerschen Regel wird auch dadurch eingeschränkt, daß die Netzebenenbelastung als rein geometrischer Faktor die physikalischen Eigenschaften nicht berücksichtigt. Ein einfaches Beispiel dafür ist Natriumchlorid^[18]. Die dominierende Flächenform ist der Würfel und nicht das Oktaeder. Nach Donnay-Harker sollte aber in der Raumgruppe F m3m die {111}-Fläche bevorzugt sein. Cadmiumoxid kristallisiert in der gleichen Raumgruppe und im gleichen Strukturtyp wie Natriumchlorid. In diesem Fall ist aber {111} die bevorzugte Flächenform. Die beste Übereinstimmung zwischen der natürlichen Flächenrangfolge des Natriumchlorids und der nach Donnay-Harker bestimmten Ordnung ergibt sich, wenn der Struktur ein einfache primitives Translationsgitter zugrunde gelegt wird. Das ist dann der Fall, wenn auf eine Unterscheidung zwischen Natrium und Chlor verzichtet wird. Das unterschiedliche Verhalten von NaCl und CdO ist ohne Zweifel in der Verschiedenartigkeit der Bindungstypen begründet.
3. Das Donnay-Harkersche Korrespondenzprinzip unterscheidet nicht zwischen parallelen Kristallflächen azentrischer Raumgruppen. Das Problem der absoluten Konfiguration einer kristallinen Verbindung kann auf diese Weise

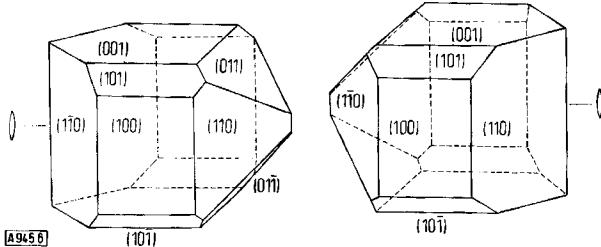


Abb. 6. Enantiomorphe Kristaliformen der Weinsäure.

nicht gelöst werden. In diesem Zusammenhang interessiert daher der Versuch, die absolute Konfiguration der Weinsäure aus der morphologischen Erscheinung zu ermitteln^[24]. Aus Abbildung 6, die zwei enantiomorphe Kristalle zeigt, geht hervor, daß es zu den Sphenoidflächen (011) und (011̄) keine parallelen Gegenflächen gibt. Waser^[24] glaubte an der von Beavers und Stern^[25, 26] ermittelten Struktur (Abb. 7) zeigen zu können, daß ein Unterschied

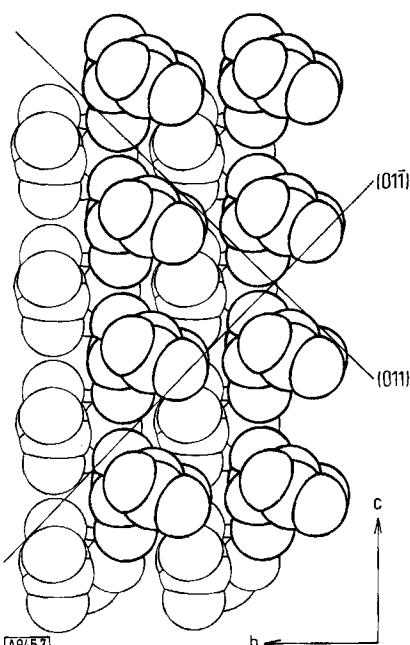


Abb. 7. Kristallstruktur der Weinsäure [24].

darin besteht, ob sich ein Molekül von links oder rechts an eine solche Fläche anlagert. Dieses Verhalten stellte Waser in Beziehung zur absoluten Konfiguration der Weinsäure.

Eine röntgenographische Untersuchung an einem Rubidiumderivat^[27] führte zu einem anderen Ergebnis und zeigte, daß im allgemeinen qualitative Kriterien zur Lösung dieser Frage nicht ausreichen. Außerdem kann die Entscheidung, ob es sich in solchen Fällen um eine strukturbedingte Hemiedrie handelt oder ob Milieufaktoren die Kristalltracht beeinflußt haben, durchaus problematisch sein. Die Bemerkung von Turner und Lonsdale^[28], daß im Fall der Weinsäure der Grund für das Auftreten der Flächen (011) und (011̄) ohne parallele Gegenflächen möglicherweise in einer zeitweisen Behinderung durch das Lösungsmittel zu suchen sei, würde nur die Annahme bestätigen, daß längs der polaren Achse tatsächlich Unterschiede im Kristallwachstum bestehen.

4. Die Grenze für die Anwendung der Donnay-Harker'schen Regel ist auch dann erreicht, wenn die morphologische Symmetrie eines Kristalls nicht mit der Struktursymmetrie übereinstimmt^[29–31]. Dabei ist zwischen einer Erhöhung (Hypermorphie) und einer Erniedrigung (Hypomorphie) der Makrosymmetrie gegenüber der Symmetrie der Atomanordnung zu unterscheiden. Ein Fall von Hypomorphie ist der von Kleber ausführlich diskutierte Cuprit, Cu₂O^[32], der lange Zeit als Beispiel für die Kristallklasse 432 angesehen wurde. Der Struktur nach gehört Cuprit zur Kristallklasse m3m. Aufgrund statistischer Untersuchungen ergibt sich hier die Flächenrangfolge {111}, {110}, {100}, {211}, {221}. Nach Donnay-Harker ist aber {110} die dominierende Flächenform. Die Bevorzugung des Oktaeders hängt sicherlich damit zusammen, daß die Kupferatome in der Struktur ein flächenzentriertes und die Sauerstoffatome ein innenzentriertes Gitter bilden. Weitere Beispiele für Hypomorphie sind α -Schwefel (Fddd → 222), Phosgenit (P4/mmb → 422), Salmiak (Pm3m → 422) und für Hypermorphie Barytocalcit (P2₁→2/m) sowie Citronensäuremonohydrat (P2₁2₁2₁ → mmm).

Eine Arbeit von Garrido^[33] über Stannin, Chalkopyrit, Wulfenit und Manganit zeigt, daß unter Umständen zwischen wahrer Struktursymmetrie und Pseudosymmetrie aufgrund der statistischen Flächenhäufigkeit unterschieden werden kann. Zum Beispiel: Stannin, Cu₂FeSnS₄, kristallisiert in der Raumgruppe I42m^[34]. Wird zwischen Kupfer-, Eisen- und Zinnatomen nicht unterschieden, so liegt der Struktur ein allseits flächenzentriertes Translationsgitter zugrunde (Abb. 8). Die Gitterkonstante in c-Richtung wird

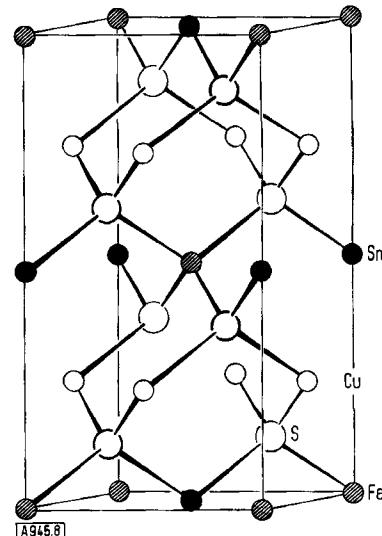


Abb. 8. Kristallstruktur von Stannin, Cu₂FeSnS₄ [34].

dadurch halbiert. Diese Pseudosymmetrie geht auch aus der optischen Kristallvermessung hervor. Die Flächenrangfolge unter Berücksichtigung des pseudomorphologischen Aspekts ist dagegen für ein F-Gitter nicht charakteristisch (Abb. 9).

Bei den meisten Kristallarten mit Diskrepanzen zwischen Struktur- und Makrosymmetrie hat die Strukturbestimmung spezielle Atomanordnungen ergeben. Die Ermittlung der wahren Struktursymmetrie kann in diesen Fällen durch Vortäuschung von Gleitspiegelebenen und Schraubenach-

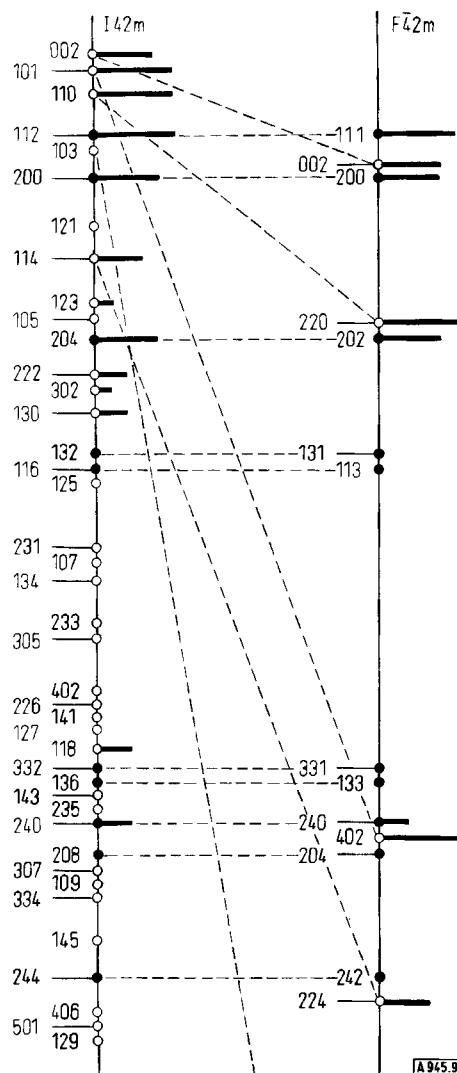


Abb. 9. Flächenrangfolge von Stannin [33]. Wahre Symmetrie: $I\bar{4}2m$; Pseudosymmetrie: $F\bar{4}2m$. Die Länge der Striche entspricht der statistischen Flächenhäufigkeit. Die durch offene Kreise gekennzeichneten Flächen verändern aufgrund des pseudomorphologischen Aspekts ihre Lage auf der D-Wert-Skala.

sen außerordentlich erschwert werden. Unter diesem Gesichtspunkt hat sich Kleber^[35] mit der Wulfenitstruktur ($PbMoO_4$) befaßt. Gesetzmäßige Röntgen-Auslöschungen führen hier zur Raumgruppe $I\bar{4}_1/a$, die mit der Makrosymmetrie (Kristallklasse 4) im Widerspruch steht. Kleber fand, daß bestimmte Verschiebungen der Sauerstoffatome das Auslöschungsgesetz „ $(hk0)$ nur mit $h(k)=2n$ “ nicht aufheben. Die a -Gleitspiegellebene ist in diesem Fall kein raumgruppenbedingtes Symmetrieelement mehr. Ein exakter Nachweis dürfte dann, wenn es sich nur um geringfügige Verschiebungen handelt, nicht leicht sein. Bei seiner Neubestimmung der Wulfenitstruktur ging Leciejewicz^[36] auf Klebers Hinweis leider nicht ein.

3. Die PBC-Vektor-Methode

Der Zusammenhang zwischen strukturellen und morphologischen Elementen kann sicher nicht allein durch Kriterien der Donnay-Harkerschen Regel hergestellt werden. Die Abweichungen von der Regel machen deutlich, daß die äußere Form eines Kristalls nicht immer durch seine

Struktur erklärbar ist. Der Begriff der Netzebenenbelastung ist eine rein geometrische Größe. Physikalische Faktoren wie Bindungscharakter und ElektronendichteVerteilung bleiben unberücksichtigt.

Einen wesentlichen Fortschritt in dieser Hinsicht bedeuten die Arbeiten von Hartman und Perdok^[37-41], mit denen die Voraussetzung für die Einbeziehung der chemischen Bindung geschaffen wurde. Die Autoren gingen davon aus, daß die äußere Kristallform von kettenartig durch den Kristall verlaufenden Bindungen bestimmt wird. Ein starker Bindungsvektor hat nur dann einen entscheidenden Einfluß, wenn sich diese Bindung ununterbrochen durch die gesamte Struktur fortsetzt. In komplizierten Strukturen kann eine Bindungskette aus mehreren Bindungseinheiten bestehen. Die effektive Richtung ergibt sich aus der Vektorsumme aller Bindungseinheiten. Da Kristalle dreidimensional periodisch aufgebaut sind, reicht eine Untersuchung der Verhältnisse in der Elementarzelle aus. Die Vektorsumme erhielt die Bezeichnung „periodic bond chain vector“ (PBC-Vektor). Die Wachstumsgeschwindigkeit längs einer solchen Richtung hängt nicht vom stärksten, sondern vom schwächsten Bindungsvektor der Kette ab. Hartman und Perdok schlossen, daß für den Rang einer Fläche die Zahl von parallel zu ihr verlaufenden PBC-Vektoren maßgebend ist. Auf dieser Grundlage konnte eine Einteilung der Kristallflächen in drei Typen vorgenommen werden:

1. F-Flächen. Sie enthalten mindestens zwei PBC-Vektoren.
2. S-Flächen. Parallel zu diesen Flächen verläuft nur ein PBC-Vektor.
3. K-Flächen. Sie enthalten keinen PBC-Vektor.

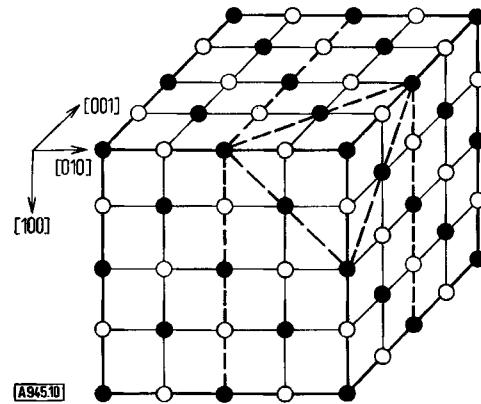


Abb. 10. PBC-Vektoren in der Struktur von NaCl. Die Flächen (010), (110) und (111) sind gestrichelt eingezeichnet.

Die drei Flächentypen lassen sich leicht an der Natriumchloridstruktur veranschaulichen (Abb. 10). (010), (110) und (111) haben den Charakter von F-, S- bzw. K-Flächen. Komplizierter liegt der Fall bei der Bariumsulfatstruktur. Die Untersuchung der Bindungsverhältnisse ergab, daß es sich bei den wichtigsten Kristallflächen um F-Flächen handelt (Tabelle 1). Das Auftreten der einzigen K-Fläche wird mit Fremdadsorption erklärt. Es ist heute bekannt, daß die Adsorption von Fremdpartikeln den Wachstums typ einer Kristallfläche umwandeln kann.

Tabelle 1. Flächenformen von Bariumsulfat [40].

Flächen-symbol	Kombinations-persistenz [%]	Flächen-charakter (PBC)	Rangordnung (Donnay-Harker)
(001)	97.8	F	6
(210)	91.9	F	7
(101)	86.4	F	1
(011)	85.9	K	3
(010)	70.8	F	12
(211)	69.2	F	9
(100)	61.1	F	2
(410)	38.9	S	26
(102)	37.3	S	8
(111)	26.5	S	4
(213)	25.9	S	28
(230)	25.9	S	> 29
(201)	24.4	S	5
(214)	16.7	S	> 29
(212)	15.7	S	13
(310)	14.6	S	> 29
(110)	11.4	S	16

Diese Betrachtungsweise erklärt auch, warum mit dem von Niggli^[23] entwickelten Prinzip der Korrespondenz zwischen Gittergeraden und Zonenachse keine weiterreichende Übereinstimmung zwischen morphologischen und strukturellen Elementen erzielt werden kann. Gitterrichtungen mit den stärksten Belastungen müssen nicht immer den stabilsten Zonenachsen entsprechen.

4. Anwendungsmöglichkeiten

Durch Kombination von PBC-Vektor-Methode und Donnay-Harkerscher Regel sind in bestimmten Fällen konkrete Strukturaussagen möglich. Hartman^[42] konnte bei einer Reihe organischer Verbindungen (Tabelle 2) die Lage der Molekülschwerpunkte in der Elementarzelle näherungsweise angeben, wobei nur die Kristallform (Spaltbarkeit) und die Struktursymmetrie (Raumgruppe, Elementarzelle, Zellinhalt) als bekannt vorausgesetzt wurden. Das Verfahren beruht auf folgenden Überlegungen: Kommen in einer nach d(hkl)-Werten geordneten morphologischen Flächenrangfolge $\{h_1 k_1 l_1\}, \{h_2 k_2 l_2\}^*, \dots$ Tripel vor, deren Flächen nicht am Kristall auftreten und die in der Rangfolge vor beobachteten Flächenformen stehen, so lässt sich die richtige Reihenfolge durch Multiplikation dieser Indices mit einer ganzen Zahl n herstellen: $\{h_2 k_2 l_2\}^*, \{nh_1 nk_1 nl_1\}, \dots$ Der Faktor n wird in der Regel nicht größer als zwei sein.

Tabelle 2. Schwerpunktkoordinaten organischer Moleküle, berechnet aus morphologischen Daten. Die in Klammern stehenden Vergleichswerte wurden den bekannten Kristallstrukturen entnommen [41].

Verbindung	x	y	z	Lit.
p-Chloranilin	3/4 (0.7499)	1/4 (0.25)	0.9932	[43]
α - $(\text{NSOCl}_3)_3$	0 (-0.0747)	1/4 (0.25)	0 (-0.0647)	[46]
Papain	1/4 (0.29)	1/8 (0.18)	1/4 (0.22)	[45]
Ribonuclease (orthorhomatisch)	0 (0)	0 (0)	1/4 (0.25)	[47]
Ribonuclease (monoklin)	— (0.17)	0 (0)	3/4 (0.74)	[47]
α -Bromisotutin	0 (0.0899)	2/3 (0.6715)	1/12 (0.0761)	[48]

Die Kenntnis solcher zusätzlicher morphologischer „Auslöschungsgesetze“ ist die Voraussetzung für die Berechnung der Schwerpunktkoordinaten. Sind A(x_1, y_1, z_1) und B(x_2, y_2, z_2) die Schwerpunkte zweier kristallographisch identischer Moleküle, die sich auf parallelen ($h_1 k_1 l_1$)-Ebenen mit einem Netzebenenabstand von $d(h_1 k_1 l_1)/n$ befinden, so ergibt sich die einfache Beziehung

$$1/n = h_1(x_1 - x_2) + k_1(y_1 - y_2) + l_1(z_1 - z_2)$$

In Tabelle 2 sind einige Verbindungen zusammengestellt, für die diese Berechnungen durchgeführt werden konnten. p-Chloranilin^[43] kristallisiert in der Raumgruppe Pnma mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Daraus folgt unmittelbar, daß sich der Molekülschwerpunkt auf der Spiegelebene (in $y = 1/4$) befinden muß. Die einzige an den Kristallen gefundene Flächenform ist {111}. Nach $d(hkl)$ -Werten geordnet, ergibt sich die Reihenfolge {101}, {011}, {111}*, {002}, {200}, {102}, aus der hervorgeht, daß die Indices von {101} und {011} zu verdoppeln sind, um eine dem experimentellen Befund entsprechende Rangfolge herzustellen. Diese Tatsache läßt sich für die Berechnung der Schwerpunktparameter nach der obigen Beziehung verwenden.

Ähnliche Überlegungen gestatteten auch beim Papain^[44] die Bestimmung der Schwerpunktkoordinaten. Anhand der Abbildung 11 sind bereits einige interessante Strukturaussagen möglich.

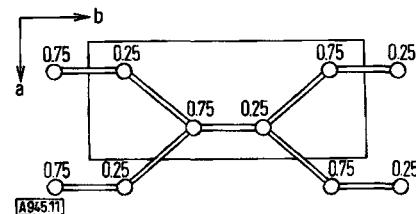
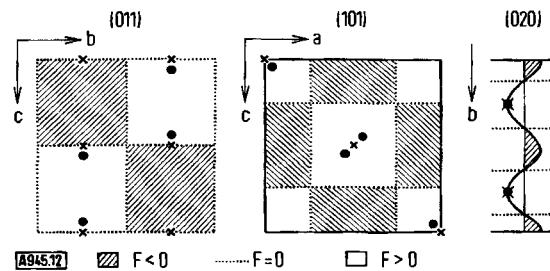


Abb. 11. Molekülschwerpunkte der Papainstruktur, projiziert auf (001) [41].

Als Ergänzung zu diesem Verfahren entwickelte Hazell^[45] eine „röntgenographische“ Variante. Hazell ging von einer Struktur aus, die nur aus den Molekülschwerpunkten besteht. Für eine am Kristall vorkommende Flächenform muß der Strukturfaktor ein Maximum oder Minimum ergeben. Steht eine nicht bekannte Kristallfläche in der

Abb. 12. Strukturfaktordiagramme der Flächen (011), (101) und (020) von α - $(\text{NSOCl}_3)_3$ [45]. Raumgruppe Pnma, $Z=4$; ●: Tatsächliche Schwerpunktpositionen; ✕: mögliche Lagen.

Rangfolge vor den auftretenden Flächenformen, so sollte in diesem Fall der Strukturfaktor $F=0$ sein. Wie aus Abbildung 12 zu entnehmen ist, stimmen die Ergebnisse der Berechnungen an $\alpha\text{-}(\text{NSOCl})_3$ ^[46] mit den Werten der Tabelle 2 überein.

5. Schlussbemerkung

Die Klärung der Korrespondenz zwischen Kristallform und innerer Struktur ist für die Kristallchemie von großer Wichtigkeit und trägt ohne Zweifel zum physikalischen Verständnis der Kristallstrukturen bei. Obwohl in zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet eine Fülle von Beobachtungen bekannt geworden sind, ist bis heute die Donnay-Harkersche Regel das wirkungsvollste Verfahren geblieben, um Korrespondenzprobleme zu untersuchen. Allerdings ist dieses Thema in den letzten Jahren etwas zugunsten der reinen Strukturbestimmung in den Hintergrund getreten. Eine allgemeine Grundlage für die Klärung der komplizierten Vorgänge, die zur Ausbildung von Kristalloberflächen führen, gibt es heute noch nicht. Die Diskussion der Probleme wird mit Sicherheit erfolgreicher verlaufen, wenn anstelle der rein geometrischen Korrespondenzkriterien die physikalisch-chemischen Prozesse intensiver berücksichtigt werden.

Eingegangen am 4. Juli 1972 [A 945]

- [1] J. W. Gibbs: *Scientific Papers*. Longmans, Green and Co., London 1906, Bd. 1.
- [2] G. Wulff, *Z. Kristallogr. Mineral.* 34, 449 (1901).
- [3] H. Liebmann, *Z. Kristallogr. Mineral.* 53, 171 (1914).
- [4] M. von Laue, *Z. Kristallogr., Kristallgeometric, Kristallphys. Kristallchem.* 105, 124 (1943).
- [5] W. Boas, *Nova Acta Leopold. Suppl.* 1, 4 (1968).
- [6] I. N. Stranski, *Nova Acta Leopold. Suppl.* 1, 71 (1968).
- [7] W. Kleber, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 1964, 1.
- [8] H. Bethge, *Nova Acta Leopold. Suppl.* 1, 50 (1968).
- [9] M. D. Shappell, *Amer. Mineral.* 21, 75 (1936).
- [10] G. A. Wolff, *Z. Phys. Chem. N. F.* 31, 1 (1962).
- [11] G. A. Wolff u. J. G. Gualtieri, *Amer. Mineral.* 47, 562 (1962).
- [12] A. Bravais: *Etudes Cristaux*. Paris 1866.

- [13] G. Friedel, *C. R. Acad. Sci. Paris* 139, 221 (1904).
- [14] G. Friedel, *C. R. Acad. Sci. Paris* 139, 314 (1904).
- [15] G. Friedel, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 28, 6 (1905).
- [16] G. Friedel, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* 30, 326 (1907).
- [17] J. D. H. Donnay, *Amer. Mineral.* 22, 209 (1937).
- [18] J. D. H. Donnay u. D. Harker, *Amer. Mineral.* 22, 446 (1937).
- [19] P. Niggli: *Geometrische Kristallographie des Diskontinuums*. Gebr. Borntraeger, Leipzig 1919.
- [20] W. Kleber, *Neues Jahrb. Mineral. Palaeontol., Beilageband Abt. A* 75, 465 (1939).
- [21] W. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik, Berlin 1965.
- [22] W. Kleber, *Fortschr. Mineral.* 31, 62 (1952).
- [23] P. Niggli, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem.* 63, 49, 295 (1926).
- [24] J. Waser, *J. Chem. Phys.* 17, 498 (1949).
- [25] C. A. Beevers u. F. Stern, *Nature* 162, 854 (1948).
- [26] C. A. Beevers u. F. Stern, *Acta Crystallogr.* 3, 341 (1950).
- [27] A. F. Peerdeman, A. J. von Bommel u. J. M. Bijvoet, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.* 54, 3 (1951).
- [28] E. E. Turner u. K. Lonsdale, *J. Chem. Phys.* 18, 156 (1950).
- [29] W. Kleber, *Acta Crystallogr.* 10, 846 (1957).
- [30] W. Kleber u. L. Kühn, *Chem. Erde* 19, 65 (1958).
- [31] J. D. H. Donnay u. W. Kleber, *Neues Jahrbuch Mineral., Monatsh.* 1961, 97.
- [32] W. Kleber, *Neues Jahrb. Mineral., Geol. Palaeontol., Beilageband Abt. A* 69, 364 (1935).
- [33] J. Garrido, *Acta Crystallogr.* 2, 197 (1948).
- [34] L. O. Brockway, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem.* 89, 434 (1934).
- [35] W. Kleber, *Chem. Erde* 18, 167 (1957).
- [36] J. Leciejewicz, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem. 121, 158 (1965).
- [37] P. Hartman, *Dissertation*, Universität Groningen 1953.
- [38] P. Hartman u. W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* 8, 49 (1955).
- [39] P. Hartman u. W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* 8, 521 (1955).
- [40] P. Hartman u. W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* 8, 525 (1955).
- [41] P. Hartman, *Acta Crystallogr.* 9, 721 (1956).
- [42] P. Hartman, *Acta Crystallogr. A* 24, 359 (1968).
- [43] J. H. Palm, *Acta Crystallogr.* 21, 473 (1966).
- [44] J. Drenth u. J. N. Jansoni, *Acta Crystallogr.* 21, 158 (1966), Suppl.
- [45] A. C. Hazell, *Acta Crystallogr. A* 27, 183 (1971).
- [46] A. C. Hazell, G. A. Wiegers u. A. Vos, *Acta Crystallogr.* 20, 168 (1966).
- [47] D. Harker, M. V. King, E. H. Pignataro, M. B. Adelman u. T. C. Furnas Jr., *Acta Crystallogr.* 10, 816 (1957).
- [48] B. M. Craven, *Acta Crystallogr.* 17, 396 (1964).