

Die Evolution der Kristallographie: **Kristallstrukturtheorie, Röntgenographie,** **Kristallchemie.**

Von Univ.-Prof. Dr. Franz R a a z, Wien.

Vortrag, gehalten am 19. Mai 1954.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Kristallographie nicht gerade zu den beliebtesten Wissensgebieten gehört. Da drängt sich wohl die Frage auf, liegt es an der Materie selbst oder eher an der Art und Weise, wie sie an den jungen Menschen herangetragen wird. Jedenfalls ist es bezeichnend, daß Erwachsene aus den verschiedensten Berufen, ja selbst wissenschaftlich interessierte Kreise, bei der Erwähnung der Kristallographie ein leichtes Gruseln verspüren, weil sie offenbar an den Unterricht dieses Faches in ihrer Schulzeit erinnert werden. Manch einer kann sogar schwer den Ausdruck einer gewissen Geringschätzung verbergen, den er für diesen Gegenstand empfindet.

Freilich muß zugegeben werden, daß der Wissensstoff der Kristallographie nicht immer ganz leicht ist; es liegt nicht alles „so auf der Hand“, sondern die Erkenntnis der obwaltenden Gesetzmäßigkeiten erfordert die Fähigkeit zur Abstrak-

tion und stellt besonders an das Raum-Vorstellungsvermögen nicht unerhebliche Anforderungen. Das tut ja aber die Mathematik auch! Vor letzterer aber hat man höchstens Respekt, hingegen ist sie nicht in diesem Maße unbeliebt wie die Kristallographie.

Obwohl der Verfasser dieser Zeilen die Schwierigkeiten der besagten Materie weder leugnen, noch aus der Welt schaffen kann, soll in der folgenden Darlegung immerhin versucht werden, Wesen und Ziele der modernen Kristallographie zu kennzeichnen und ihren Entwicklungsgang kurz zu skizzieren.

Was den Entwicklungsgang anbelangt, muß festgestellt werden, daß die vergangenen sechzig Jahre eine völlige Veränderung im Erscheinungsbilde dieser Wissenschaft gezeitigt haben. Die moderne Kristallographie erstreckt sich nun auf Fragenkomplexe ganz anderer Bereiche als sie der sichtbare Kristall darbietet — nämlich auf die Verhältnisse im Mikrokosmos, soweit es den festen Aggregatzustand der Materie, also die „Festkörper“ betrifft: das ist normalerweise der kristallisierte Zustand! Und so haben alle Fragen kristallographischer Art auch direkte Beziehungen zur Technik und Praxis auf den verschiedensten Gebieten, und ebenso Einfluß auf Probleme der anderen Naturwissenschaften, selbst der biologischen.

Aus der geometrischen Kristallographie des 19. Jahrhunderts, die die exakte Grundlage für eine Beschreibung und Deutung des sichtbaren Kristalls bot, entwickelten sich die theoretischen Überlegungen über den Innenbau der kristallisierten Substanz, den „Feinbau“ der Kristalle betreffend. Die Symmetriellehre, die zur gestaltenden Kraft im Formenreichtum der sichtbaren Kristallwelt geworden war, feierte ihren höchsten Triumph durch die Schaffung einer Kristallstrukturtheorie, die mit mathematischer Sicherheit die Ordnung im Mikrokosmos — in der Welt der Atome — im geistigen Sinne beherrschte.

Diese Kristallstrukturtheorie, deren Anfänge zwar bis zum ausgehenden 18. Jahrhundert zurückreichen, ist tatsächlich erst in der Mitte des 19. Jahrhunderts auf eine gesicherte Basis gestellt worden und empfing während der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts die entscheidenden Impulse: 1890 und 1891 haben zwei hervorragende Forscher, der russische Kristallograph E. von Fedorow und der deutsche Mathematiker Arthur Schoenflies, unabhängig von einander — und auf ganz verschiedenen Wegen — die Kristallstrukturtheorie zur Vollendung geführt: 230 Raumsysteme, Raumgruppen genannt, wurden als allein möglich erkannt; keine weitere darüber ist denkbar.

Aber es war um diese Zeit noch keinerlei Aussicht vorhanden, die theoretischen Gesetzmäßigkeiten, die einen grandiosen Erklärungsversuch bedeuteten, auch experimentell zu beweisen.

Nun wurden aber bald darauf, im Jahre 1895, von W. Conrad Röntgen neuartige Strahlungen entdeckt, die allerdings sehr rätselhafter Natur waren. Röntgen hatte sie X-Strahlen genannt. Lange Zeit hindurch gelang es nicht, den Wellencharakter dieser Strahlungsart zu beweisen, obwohl die Vermutung, es handle sich um elektromagnetische Schwingungen von besonders hoher Frequenz, also sehr kleiner Wellenlänge, sich mehr und mehr zu bewahrheiten schien. Aber noch im Jahre 1912 wußte man erst annäherungsweise, daß λ dieser Wellen in der Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-8} cm liegen müsse. Von derselben Größenordnung (10^{-8}) mußten aber auch die Abstände der Teilenschwerpunkte im Kristallgitter sein, wie man bei Annahme einfachster Konfiguration für NaCl (Besetzung der Würfeleckenpunkte abwechselnd mit den beiden Atomsorten) unter Zugrundelegung der Loschmidt'schen Zahl und des spezifischen Gewichtes der Substanz leicht berechnen konnte: der Abstand ungleicher Atome (längs der Würfelkante) ergab sich zu $2,814 \cdot 10^{-8}$ cm.

Dem deutschen Physiker Max von Laue gebührt das Verdienst, hier den entscheidenden Schritt getan zu haben. Indem er beide Theorien

— die Kristallstrukturtheorie und die Hypothese bezüglich der Wellennatur der Röntgenstrahlen — aneinander zu prüfen versuchte (1912), konnten beide als zu Recht bestehend verifiziert werden: denn die Abstände der Kristallbausteine im dreidimensionalen Raumgitter wirken als natürliche Beugungszentren für die Röntgenstrahlen von so ungewöhnlich kleiner Wellenlänge (1000 bis 10.000 mal kleiner als beim sichtbaren Licht). Damit aber war die physikalische Natur der Röntgenstrahlen als transversaler elektromagnetischer Wellen bewiesen, andererseits aber der Gitterbau der Kristallsubstanz als räumliches Diskontinuum experimentell bestätigt.

Die nach diesem ersten grundlegenden Versuche M. v. L a u e's durch die englischen Physiker W. H. und W. L. B r a g g, dann in Deutschland durch D e b y e und S c h e r r e r, ferner von S e e m a n n, S c h i e b o l d, P o l a n y i, W e i s s e n b e r g u. a. entwickelten Methoden der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen — die „Röntgenographie“ — erwiesen sich als mächtigstes Hilfsmittel zur Erkundung des Feinbaues der Kristalle und stellen demnach neben den Methoden der Kristalloptik den bedeutungsvollsten Teil der experimentellen Kristallphysik dar. Grundlage aber war die Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, wie sie durch S c h o e n f l i e s und F e d o r o w

als vollendete Kristallstrukturtheorie geschaffen worden war und später (1919) durch P. Niggli eine neue Formgebung erhielt.

Bevor wir uns den Ergebnissen der röntgenographischen Erkundung der Kristalle — der Kristallchemie — als letzter Entwicklungsphase zuwenden, müssen wir doch der feinbaulichen Gli-

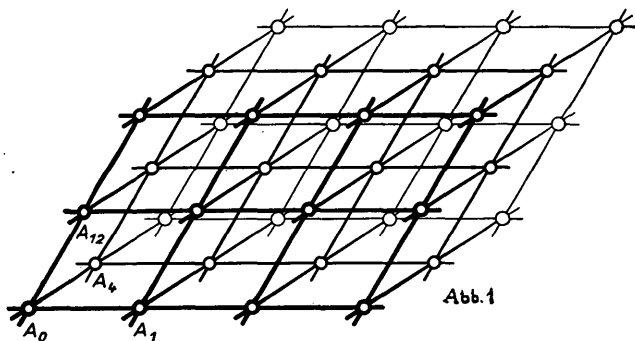


Abb. 1. Raumgitter: dreidimensional-periodische Punkt-anordnung als Schema für die diskontinuierliche Struktur der kristallinen Materie.

Aus P. Niggli, Lb. d. Mineralogie.

derung der Festkörper nach Art der diskontinuierlichen Struktur einen Augenblick unsere Aufmerksamkeit widmen.

Ein einfaches Raumgitter oder Translationsgitter wäre durch Abb. 1 zur Darstellung gebracht. Die Massenpunkte sind in bestimmten Abständen dreidimensional diskret gereiht, wobei sie in den

verschiedensten Richtungen Gitterlinien bilden. Andererseits läßt sich das Raumgitter auch in äquidistante Netzebenenscharen aufgliedern, die nur nach rationalen Abschnitten der Grundparameterwerte möglich sind — ganz analog der Flächenlage am sichtbaren Kristall!

Sehen wir aus dem abgebildeten Modell eines Translationsgitters, daß sich der Kristallraum in parallelepipedische Einzelzellen aufteilen läßt, so muß doch hervorgehoben werden, daß eine solche Aufteilung in verschiedenartigster Weise möglich ist. In unserer Zeichnung geschah es nach drei Translationsvektoren, die als Richtungen der kristallographischen Achsen in Betracht kommen könnten.

Nun gibt es aber auch Raumgitter, die bei der Beschreibung nach kristallographischen Achsen — beim kubischen System nach den Würfelkanten! — Zellen bilden, die entweder Innenzentrierung oder Flächenzentrierung aufweisen, d. h. daß ein mit den Eckpunkten identischer Punkt auch in der Körpermitte der Zelle auftritt, bzw. ein Flächenpaar des Elementarparallelepipeds oder alle drei Flächenpaare desselben mit (dem Ausgangspunkt identischen) Punkten in den Flächenmitten besetzt sind (im kubischen System, wo die drei Flächenpaare gleichwertig sind, kann es nur allseitig flächenzentriert sein). Ein solches Gitter ist dann unter Beibehaltung seiner kristallographi-

schen Achsen nur noch als eine Ineinanderstellung von zwei oder vier mit dem Ausgangsgitter kongruenten Gittern zu deuten.

Da die erwähnten innen-zentrierten und die einfach und allseitig flächen-zentrierten Gitter zu den Bravais'schen Translationsgittern gehören (deren es vierzehn gibt), muß es aber auch möglich sein, von einem Punkte ausgehend mit drei zweckmäßig gewählten Translationsvektoren die Gesamtheit der räumlichen Mannigfaltigkeit der Gitterpunkte zu erfassen. Nur haben dann die Translationsvektoren nicht mehr die Richtung der zur symmetriegerechten Beschreibung erforderlichen kristallographischen Achsen. Beim flächen-zentrierten kubischen Gitter z. B. wären die Translationsvektoren eines solchen „primitiven“ Gittergrundbereiches von einem Würfeleckpunkt ausgehend die halben Flächendiagonalen, was (nach Ergänzung zum Parallelepiped) eine schräg liegende Zelle von der Gestalt eines steilen Rhomboiders ergeben würde. Soviel nur über den Begriff der Translation und die Charakterisierung eines Translationsgitters.

Immerhin haben wir erkannt, daß man eine Anzahl der Bravais'schen Translationsgitter auch als Ineinanderstellung von zwei oder mehreren einfachen Gittern deuten kann. Sind es bei den Typen der Bravais'schen Gitter doch nur Ineinanderstellungen von ganz spezieller Art

(Innenzentrierung, Basisflächenzentrierung, allseitige Flächenzentrierung), so ist nun zu sagen, daß Ineinanderstellung geometrisch kongruenter Gitter allgemein um ganz beliebige Verschiebungsbeträge erfolgen kann, wie dies Abb. 2 verdeutlichen soll. Die Verschiebung des (willkürlich herausgegriffenen) Anfangspunktes erfolgte hier um

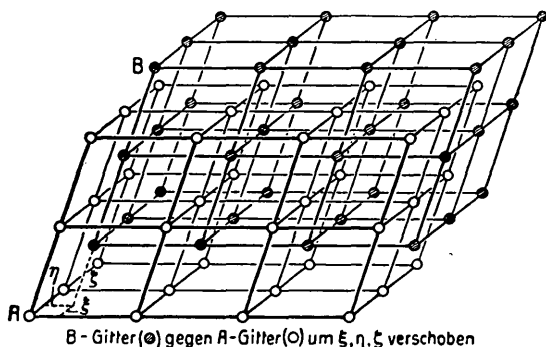


Abb. 2. Ineinanderstellung zweier Raumgitter (zwei Identitätsscharen von Punkten).

Aus P. Niggli, Lb. d. Mineralogie.

die Beträge ξ, η, ζ bzgl. der Gittergeraden a, b, c ($x-, y-, z$ -Achse); ξ, η, ζ sind also irgendwelche Bruchteile der Grundparameterwerte a_0, b_0, c_0 (etwa in Hundertsteln ausgedrückt). An sich sind aber diese Koordinaten des Anfangspunktes eines zwischengeschalteten Gitters keineswegs als rationale Bruchteile aufzufassen — wie etwa die Parameterkoeffizienten der Kristallflächen bzw. Netzebenen-

scharen. Sie lassen sich natürlich in Bruchform (etwa als Dezimalzahlen geschrieben) beliebig genau einer rationalen Zahl nähern.

Während wir bei der hier betrachteten Art der Ineinanderstellung von zwei Translationsgittern zwei Sorten von Punkten, A und B, die jede für sich eine Identitätsschar bilden, keinerlei Symmetriebeziehung zwischen den beiden Gittern finden können — dies schon deshalb nicht, weil ein A-Punkt niemals in einen B-Punkt übergeführt werden kann — so soll das nächste Beispiel die Ineinanderstellung von mehreren Translationsgittern vorführen, die sämtlich aus ein und derselben Atomsorte bestehen. Abb. 3 stellt im Zweidimensionalen einen solchen Fall vor: Wir sehen ein quadratisches Gitternetz, das in jeder Seitenmitte der Elementarzellen (bzw. ihres Grundrisses) ein hantelförmig struiertes Gebilde trägt; tatsächlich also zwei Atome, die in bezug auf eine senkrecht stehende Digyre (zweizählige Deckachse) angeordnet sind. Die hantelförmigen Atomgebilde wiederholen sich aber innerhalb einer Elementarzelle viermal: in der Mitte der Zelle sticht also eine Tetragyre (vierzählige Deckachse) aus; desgleichen aber auch an allen Eckpunkten der Elementarquadrate, wie der Weiterbau der Konfiguration deutlich erkennen läßt.

Die Abbildung zeigt nun, daß man das zweiatomige Gebilde auch in isoliert gedachte Atome

auflösen kann. In der Figur sind von zwei Atomen innerhalb der Grundzelle ausgehend, die unter sich kongruenten Translationsgitter eingezeichnet (strichliert und punktiert); zwei weitere wären noch zu ergänzen. So handelt es sich im ganzen

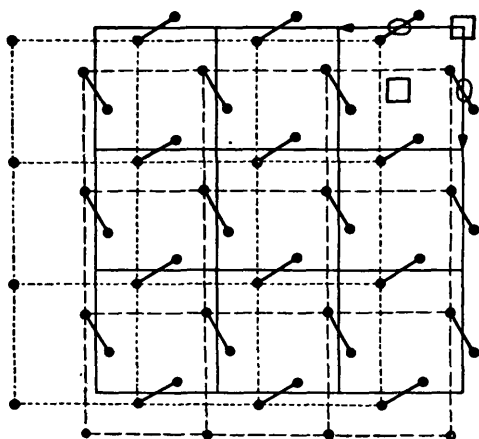


Abb. 3. Ineinanderstellung mehrerer Translationsgitter (im Grundriß).

um eine Ineinanderstellung von vier Translationsgittern derselben Atomsorte. Unser Grundgitter (an dessen Ecken und Basismitten vierzählige Deckachsen ausstechen) ist zwar von Atomen unbesetzt geblieben, wohl aber zur Verdeutlichung der Verteilung der Symmetrieelemente voll ausgezogen zur Darstellung gebracht worden. Nehmen

wir das besprochene Symmetriegerüst als das primär Gegebene an, so genügt das Einsetzen eines einzigen Konstruktionspunktes in eine der Elementarzellen, um durch Betätigung der Symmetrieelemente die gesamte Punktkonfiguration zu erzeugen. Der angenommene Punkt heißt daher mit Recht „konstituierender Punkt“. Natürlich können weitere Punkte — beispielsweise Besetzung der Ecken der Elementarzelle, oder solche auf den vierzähligen bzw. zweizähligen Achsen mit „einem Freiheitsgrad“ (Höhenverschiebung längs der Achse freibleibend!) — angenommen werden; es können aber auch, wenn die Raumbeanspruchung dies zuläßt, mehrere konstituierende Atome mit drei Freiheitsgraden (drei zu bestimmende Koordinatenwerte!) eingesetzt sein. Jeder figurative Punkt ergibt auf Grund der Symmetrieverhältnisse seinen bestimmten Gitterkomplex. So gibt es also verschiedene Gitterkomplexe und diese können natürlich von verschiedenen Atomsorten eingenommen werden. Nur innerhalb eines jeden Gitterkomplexes sollen — theoretisch — alle Atome einheitlich sein. Das wäre das Prinzip der Ineinanderstellung von Translationsgittern zu einem geordneten Raumsystem, einer Raumgruppe: es beruht somit auf einer Kombination von Symmetrieelementen des Feinbaues, die das Punktgebilde beherrschen.

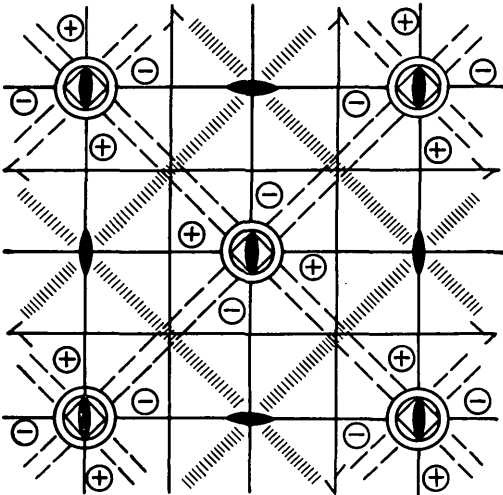


Abb. 4. Symmetrierüst der tetragonalen Raumgruppe V_d^3 (D_{2d}^3) (im Grundriß).



Spuren vertikaler Spiegelebenen



Ortho-Gleitspiegelebenen



Vertikale vierzählige Inversionsachsen



Vertikale zweizählige Schraubenachsen



Horizontale zweizählige Schraubenachsen

Während bei Beachtung der für den Kristallbau maßgeblichen Grundgesetze für die Makrosymmetrie nur 32 Kombinationsmöglichkeiten für die Symmetrieelemente gegeben sind — die 32 Kristallklassen — erhöht sich im Mikrobau der Kristallsubstanz die Kombinationszahl auf 230: die Schoenflies'schen 230 Raumgruppen. Denn im Feinbau kommen zu den Symmetrieelementen des Makrobaues noch verschiedene Arten von Schraubenachsen sowie die Gleitspiegelebenen hinzu.

Um von diesen Verhältnissen eine Vorstellung zu gewinnen, sei als konkretes Beispiel eine Raumgruppe mit der Punktlagenbesetzung einer speziellen Struktur etwas näher erläutert. Abb. 4 stellt im Grundriß das Symmetriegerüst einer tetragonalen Raumgruppe dar (sie erhielt nach Schoenflies das Symbol V^3_d), mit dem Gitterkomplex eines Atoms in allgemeinster Lage.

Abb. 5 zeigt nun den Aufbau einer Struktur, der diese Raumgruppe zugrundeliegt: es ist das Calcium-Zink-Silikat Hardysonit $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. Zwei Moleküle dieser Verbindung sind im Elementarkörper unterzubringen, also 4 Ca, 2 Zn, 4 Si und 14 O.

Das Zn nimmt die acht Eckpunkte der Zelle ein, außerdem — infolge Spiegelung an den diagonal durch die Viertelquader verlaufenden Symmetrieebenen — auch die Basismitten. Diese Zn-Atome

sind tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben (4^{er} Koordination); im Grundriß erscheinen diese

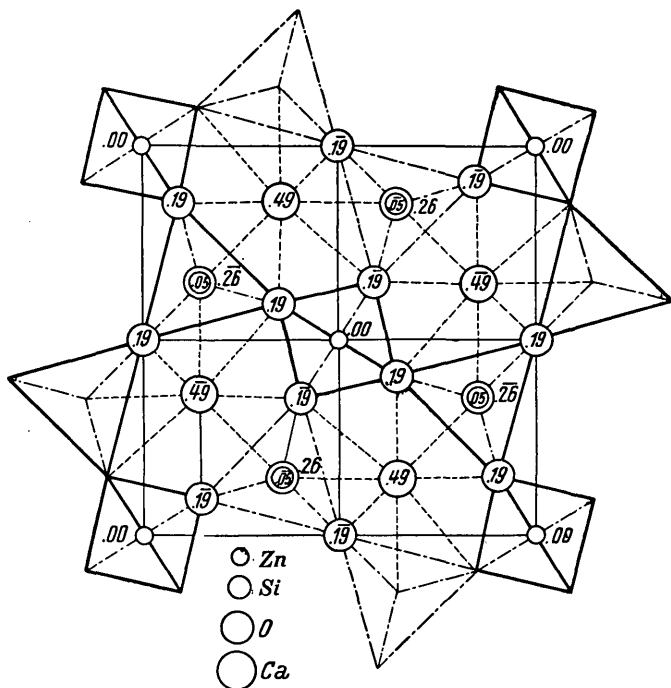


Abb. 5. Grundriß der Hardystonit-Struktur. (Die Ziffern bei den Atompositionen bedeuten die z-Koordinaten in Hundertsteln von c_0 .)

Tetraeder als Quadrate, ihre Diagonalen stellen die obere und untere horizontale Tetraederkante dar.

Es sind in dieser Struktur noch weitere Tetraeder vorhanden: die Si-Atome auf den schon erwähnten Symmetrieebenen sind nämlich gleichfalls tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Diese Tetraeder zeigen jedoch in der Abbildung einen dreiseitigen Umriß, da eine der Tetraederflächen horizontal, also parallel mit der Projektionsebene liegt. Schließlich sehen wir noch, daß das Ca ebenfalls auf den Symmetrieebenen seinen Platz hat. Es nimmt den freien Raum zwischen den horizontalen, schichtförmigen Si-Zn-Tetraederverbänden ein und liegt ungefähr in halber Höhe zwischen ihnen (Höhenkoordinate $0,49 c_0$). So ist jedes Ca von acht Sauerstoffatomen als nächsten Nachbarn umgeben (8^{er} Koordination).

Das Zink besetzt in unserer Struktur eine zwei-zählige Punktlage; denn pro Elementarzelle gerechnet sind nur 2 Zn-Atome vorhanden (8 Eckpunkte mit je $\frac{1}{8}$ für den Bereich einer Zelle gezählt, ferner 2 Flächenmitten mit je $\frac{1}{2}$ zu zählen!). Die Si-Atome besetzen eine vierzählige Punktlage, und ebenso die Ca-Atome.

Die im Elementarkörper enthaltenen 14 O-Atome sind auf verschiedenartige Punktlagen verteilt: acht Atome besetzen die allgemeinste Punktlage (jene, die bereits im Raumgruppenschema Abb. 4 gekennzeichnet wurde), vier Atome sitzen oberhalb oder unterhalb des Siliciums auf den Symmetrieebenen und bilden die aufwärts oder abwärts

ragende Spitze dieser Si-Tetraeder. Zwei weitere O-Atome liegen auf den zweizähligen, vertikalen Deckachsen, die in den Kantenmitten des Grundrißquadrates ausstechen, und zwar $0,19 c_0$ über der Grundfläche, bzw. mit $-0,19 c_0$ bezüglich der Grundfläche, also mit diesem Betrage unterhalb der Decke des vorliegenden Elementarkörpers. Alle Sauerstoffatome dieser Struktur bilden immer nur die Eckpunkte der tetraedrischen Konfigurationen um Si und Zn, wobei ersichtlicherweise ein Teil der Sauerstoffatome (jene auf der 8- und der 2-zähligen Punktlage), gleichzeitig zweien dieser Tetraeder zugeordnet ist; lediglich die 4 O auf der vierzähligen Punktlage ragen als Spitze ihrer Si-Tetraeder von den Schichtverbänden entweder nach oben oder unten und stellen über die Ca-Atome den bindungsmäßigen Zusammenhalt zwischen den Tetraederschichten her.

Dies ein Beispiel einer Silikatstruktur ist nur herausgegriffen worden, um einigermaßen eine Vorstellung zu vermitteln, worum es sich bei solchen Untersuchungen handelt. Natürlich wurden am Beginn der Strukturforschung zunächst die einfachst gebauten anorganischen Festkörper erkundet, so die Alkalihalogenide, Diamant, Zinkblende, Flußspat, Calcit usw. Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse über den strukturemischen Bau wagte man sich Schritt für Schritt weiter. Aber der Aufbau der Silikate blieb noch

bis über die Mitte der Zwanzigerjahre völlig im Dunkel. So konnte es geschehen, daß vage Hypothesen über die Konstitution der Silikate den Blick verwirrten. Das hörte nach dem Jahre 1927 endlich auf; denn nun hatte die röntgenographische Strukturforschung auch dieses besonders schwierige Gebiet erfolgreich zu meistern begonnen. Neues Licht erhellte das feinbauliche Wesen dieser für den Aufbau der Erdkruste maßgeblichsten Mineralgruppe.

Wenn hier als Beispiel einer Strukturerkundung gerade ein Silikat gewählt wurde, so hat das unter diesem Gesichtspunkte seine besondere Begründung. Es ist zudem auch eine Struktur, die eine gewisse Übergangstellung innerhalb der Typengruppen der Silikatminerale einnimmt. Andeutungsweise wurde bereits darauf hingewiesen, daß hier ein Schichtenbau von Tetraederverbänden erkennbar ist, eine Bauart, die in den Schichtgittern der Glimmer, Chlorite, beim Talk und den Tonmineralien eine große Rolle spielt.

Andererseits ist es aber beim *Hardystonit* so, daß die für den Silikatbau charakteristischen SiO_4 -Tetraeder Zweiergruppen bilden, indem die beiden Tetraeder über ein ihnen gemeinsames Sauerstoffatom verbunden werden. Somit ergeben sich hier gewissermaßen selbständige Inseln von Doppeltetraedern, wie wir analoge Verhältnisse bzgl. der Bildung „mehrkerniger“ Komplex-Ionen

(Dreier-, Vierer- und Sechsergruppen) auch bei anderen Silikaten vorfinden; selbständige SiO_4 -Tetraeder (wie beim Olivin) stellen dann den einfachsten Fall in der Konstitution der Silikate dar. Den Übergang von ein- und mehrkernigen isolierten Komplexionen zu den zweidimensional-unendlichkernigen einer Schichtstruktur bilden die SiO_4 -Ketten und Doppelketten (Bänder) bei den Pyroxenen bzw. Amphibolen, die eindimensional-unendliche Verbände repräsentieren. Schließlich haben wir in den „Gerüststrukturen“ (Quarz und Feldspäte etc.), wo die Koppelung über die Sauerstoffatome aller vier Tetraederecken hergestellt ist, einen dreidimensionalen unendlichkernigen Tetraederverband als Träger der Struktur vor uns ¹⁾.

In Ansehung solcher Ergebnisse der röntgenographischen Strukturforchung darf man auf Grund des bisher Erreichten und der Ausblicke, die sich von hier aus eröffnen, wahrlich von einer Evolution der Kristallographie sprechen.

1) Näheres über Struktur der Kristalle siehe R a a z u. K ö h l e r: Bau und Bildung der Kristalle — Die Architektur der stofflichen Welt. Springer-Verlag, Wien, 1953.

Für die Überlassung der Klischees zu den Abbildungen 2—5 aus diesem Werke ist die Schriftleitung dem Springer-Verlag, Wien, sehr zu Dank verpflichtet.